

分光光度法에 依한 Iodine의 Pyridine 및 Quinoline 溶液의 研究

朴 鍾 會*

(1962. 3. 10 受理)

Spectrophotometric Studies of the Solution of Iodine in Pyridine and Quinoline

by Chong Hoc Park

Dept. of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Chungnam University

Spectrophotometric studies have been made on the solutions of elementary iodine in pyridine and quinoline, in the absence of light. The results shown that triiodide ion is produced in both solutions with different rates, and that triiodide ion behaves differently in both solutions. Iodine reacts slowly with pyridine, giving rise to triiodide ion, which is relatively stable in this solvent, whereas, iodine reacts rapidly with quinoline, forming triiodide ion, which interacts further with the medium at slow rate. It has been thought that the difference of the behavior of triiodide ion in both solutions may be due to the stronger basicity of quinoline than pyridine.

序 論

本報文은 Iodine 과 pyridine 및 quinoline과의 反應을 分光光度法을 利用하여 研究한 것이다.

그結果 各溶液에서는 모두 I_3^- -이온의 生成이 確認되 있다. 또한 各溶液에 있어서의 I_3^- -의 生成速度는 서로 다르며, 生成된 I_3^- -이온과 pyridine 혹은 quinoline 과의 反應에도 顯著한 差異가 있음이 確認되었다.

Iodine 은 pyridine 과 徐徐히 反應하여 I_3^- -이온의 浓度가 增加하며 이 I_3^- -이온의 溶媒인 pyridine 속에서 比較的 安定하다. 一方 quinoline 과는 急速히 反應하여 I_3^- -이온을 生成하고 同時に 이 生成된 I_3^- -이온은 徐徐히나마 다시 溶媒인 quinoline 과 反應하게 된다.

끝으로 上記의 두가지 溶液이 나타낸 吸收曲線을 說明하기 為하여 各溶液內에서의 I_2 의 反應機構에 對하여 論議하여 보았다.

實 驗

1. 吸收 spectra¹⁾²⁾³⁾

모든 吸收曲線은 Beckman B型의 分光光度計를 使用하여 測定한 것이다. 各 實驗마다 純粹한 溶媒의 吸光度를 0으로 하고 이것에 對한 溶液의 吸光度를 測定, 吸收曲線을 作成하였다. 測定한 波長範圍는 上記

分光光度計의 性能 波長範圍全部를 使用하였으며 따라서 320m μ 보다 短波長쪽은 測定할 수 없었다. 一方 520m μ 보다 長波長範圍는 論議할 만한 吸收가 없었으므로 本報文에는 記述하지 않았다.

波長矯正은 元來 水素放電管을 利用하여 H- α 線에 마추어 矽正하여야 하나 裝置의 未備로 因하여 矽正하지 않고 使用하였다. 다만 KMnO₄를 使する 特性 spectra 가 알려져 있는 物質의 吸收曲線을 測定하여 比較하므로써 滿足하였다.

2. 物 質

a) pyridine; H. Hayashi 會社의 製品 約 100ml 를 黑色瓶에 넣어 CaCl₂ 乾燥器內에 넣어서 暗處에서 約 2週日間 乾燥시킨後 이것을 aspirator 를 使用하여 減壓蒸溜하였으며 100°C附近의 分溜物을 回收하였다. 이方法을 다시 反復하여서 얻은 pyridine 的 常壓下에서의 沸騰點을 測定하여 文獻上의 것과 比較하여 純度를 檢討하였다. 이것을 濕氣, CO₂ 等의 不純物이 混入하지 않도록 잘 乾燥된 黑色瓶에 넣어 實驗에 使用할 때까지 乾燥器內에 넣어 暗處에 保管하였다.

b) quinoline; 東京合成會社 製品을 約 100ml 를 黑色瓶에 넣고 여기에 純度가 높은 KOH 錠을 約 20個 넣어서 CaCl₂ 乾燥器內에 넣어 約 1週日間 暗處에서 乾燥시키다가 다시 KOH 錠을 갈아넣고 一週日間 더

*忠南大學校 文理科大學 化學科

乾燥시켰다. 그後 真空 pump 를 使用하여 30mm Hg 로 減壓하여 砂浴上에서 加熱, 125°C附近의 分溜物 을收集하였다. 이方法을 다시 反復하여서 얻은 quinoline의 B.P. 를 测定하여 文獻上의 것과 比較하여純度에 對한 檢討를 한 후 그것을 亦是 不純物이 混入하지 않도록 잘 乾燥된 黑色瓶에 넣어 乾燥器內에 넣어서 實驗에 使用한 때까지 暗處에 保管하였다.

c.) Iodine; E.R. Squibb & Son's 會社製品을 再精製하여 使用하였다.

3. 溶液의 調製

溶液을 調製함에 있어서는 本實驗의 目的에 適合한濃度를 指하지 않으면 안되므로, 為先若干濃厚한 것을 調製하여 數次의豫備實驗을 通하여 漸次稀釋시켜 適合한濃度를 選擇하였다. 또 溶液의 保管에 있어서는 不純物의混入을 防止하기 為하여 格別한 注意를 하였으며 同時に豫想되는 光化學的變化를 防止하였다.

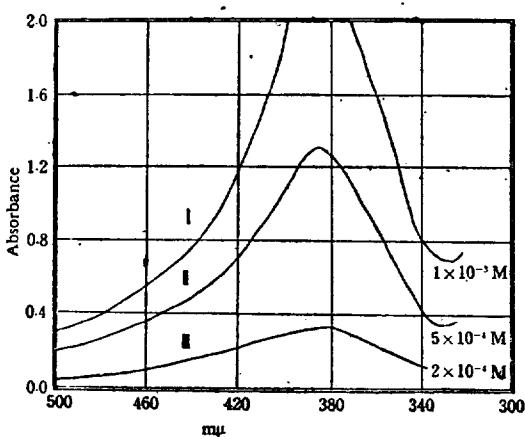


Fig. 1—Iodine의 pyridine 溶液에 있어서의濃度別吸收曲線

止하기 為하여 分光光度計에 依한 測定時를 除外하고는 絶對로 光線에 露出되는 일이 없도록 하였다. 이것은 溶液을 光線露出下에 保管하게 되면 溶液의 色이 곧 變化하여 分光光度法的研究에 큰 支障이 있음을 經驗했기 때문이다.

a) Iodine pyridine 溶液의 調製; 처음에 0.001M의 溶液을 調製하여 即時吸光度를 测定해본結果 Fig. 1의 曲線(I)이 나타내는 바와 같이 波長 400~360mμ의範圍에서 너무 強한吸收가 일어나,吸收極大點의 位置를 알 수 없었다. 漸次稀釋하여 0.0005M에서 测定해본結果 Fig. 1의 曲線(II)를 얻었으나 이溶液은 時日이 經過함에 따라 漸次吸光度가 增加하는 現象

을 나타내므로 좀더稀釋할必要를 느껴 結局 0.0002M의濃度로稀釋하여 Fig. 1 曲線(III)을 얻었으며 이것을 本實驗에 使用하였다. (385mμ의波長範圍에서吸光度 0.28의吸收極大點을 가짐).

b) Iodine의 quinoline 溶液의 調製; 上述한 Iodine의 pyridine 溶液의 調製法과 同一한 方法으로 여러 차례의豫備實驗結果 0.0001M의濃度의溶液을 本實驗에 使用하기로 하였으며 이溶液은 375mμ의波長範圍에서吸光度가 1.0이 되는吸收極大點을 나타냈다.

實驗結果

本實驗에서 Iodine의 pyridine 溶液 및 quinoline 溶液에 對한 實驗值를 圖表로서 나타낸 것이 Fig. 2와 Fig. 3이다.

實驗結果의 比較檢討

前記한 實驗值 및 吸收曲線이 나타내는 바와 같이 Iodine의 pyridine 溶液에 있어서는 520mμ에서 400mμ에 이르는 동안吸收는 현저하지 않으며 波長이 짧아짐에 따라 漸次吸收가 強하여져 400mμ을 지나 385~380mμ 근처에서吸收極大點을 나타낸다 (Fig. 2).

R.S. Mulliken氏의 研究結果⁴⁾ 및 其他의 文獻⁵⁾에 依하면 分子狀態의 I_2 또는 不活性溶媒中の I_2 가 나타내는 特性吸收曲線은 520mμ附近의 波長範圍에 大端히 銳利한吸收極大點을 가진다는 것이 알려져 있다. 이것과 比較하면 Iodine의 pyridine 溶液에 있어서는 그吸收極大點이 短波長쪽으로 移動하였고 또吸收帶全體가 넓어져 있다. 이事實은 pyridine이 Iodine에 對한活性溶媒임을 말해줄 뿐만 아니라, 이溶液內에는 Iodine의 어떤錯化合物이 生成되었으리라는 것을 말해준다.

文獻에 依하면 $C_5H_5NI_2$ 의 benzen 溶液은 어느程度의 双極子能率를 가지고 있음이 밝혀졌고⁶⁾ 또 Iodine의 pyridine 溶液은 溶媒인 純粹한 pyridine 보다 큰電氣傳導度를 가진다는 것이 알려져 있다.⁷⁾ 이런點으로 보아 이溶液內에는 PyI_2 型의錯化合物과 더부러 이것의極性化된構造의 $Py^+I_2^-$ 或은 $Py<I>^+$ 等의 것도 同時に 生成된 까닭이라고 볼 수 있다.

Iodine의 pyridine 溶液은 時日의 經過에 따라서吸收曲線이 顯著하게 變化해 가고 있으며 그중에서 가장重要한事實은 다음의 두 가지이다.

(1)吸收帶의吸光度가 全體的으로繼續하여增加한다. (Fig. 2)

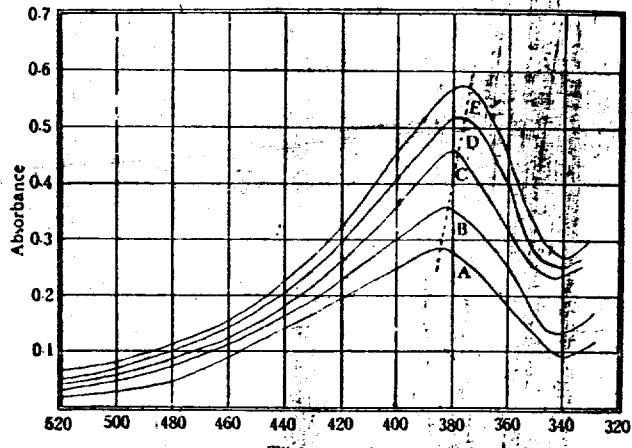


Fig. 2—Iodine 的 pyridine 溶液($2 \times 10^{-4} M$)의 時間的變化에 따르는 吸收曲線의 變化

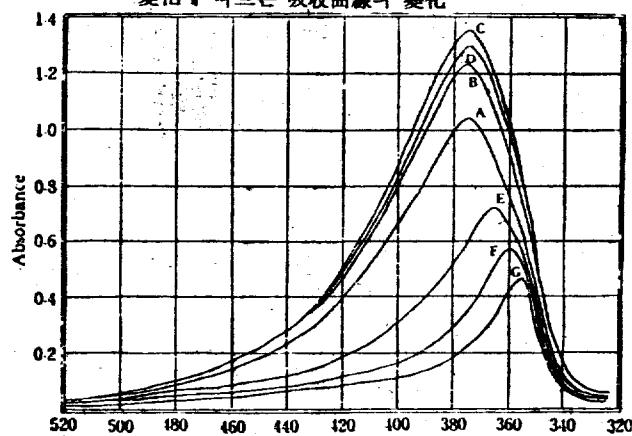


Fig. 3—Iodine 的 quinoline 溶液($1 \times 10^{-4} M$)의 時間的變化에 따르는 吸收曲線의 變化

(2) 吸收極大點의 位置가 徐徐히 短波長쪽으로 移動한다. (Fig. 2의 黑線)

이 두가지의 事實은 Iodine 和 pyridine 은 서로 繼續的으로 反應하여 세로운 吸收物質을 徐徐히 生成하고 있음을 意味한다. 또 이 事實은 Iodine 的 pyridine 溶液에 있어서 遊離 Iodine 을 時間의 變化에 따라 激定한 結果 Iodine 的 濃度가 漸次 減少해 가는 事實⁸⁾과도 잘 一致한다.

그리면 375 mμ 的 波長範圍內에서 吸收極大點을 나타내는 吸收物質에 對하여 考察해 보기로 한다. 文獻에 依하면 I_3^- 이온의 吸收曲線이 370 mμ附近에서 吸收極大點을 가진다⁹⁾고 알려져 있으며, 또, 上述한 바와 같이 이溶液이 時日이 經過함에 따라서 極性이 增加한다는 事實로 미루어 보아 375 mμ 的 吸收極大點

은 I_3^- 이온의 生成에 起因한다고 볼 수 있다.

Iodine 的 quinoline 溶液에 있어서는 그 調製即後의 吸收曲線의 모양은 pyridine 溶液에 있어서의 그것과 매우 類似하다. 그러나 時間의 變化에 따라 變化하는 모양에는 顯著한 差異가 있으며 그中 重要的 것은 다음과의 두가지이다. (Fig. 3)

(1) 溶液을 調製한 後 3時間 동안은 全體의 으로 吸光度가 急激히 增加한다.

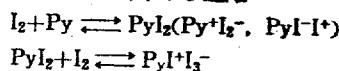
(2) 3時間 後부터는 吸光度가 徐徐히 減少하는 同時에 吸收極大點은 短波長쪽으로 移動하여 3日後이면 完全히 355 mμ 的 波長範圍에 到達한다.

이와같이 Iodine 和 quinoline 은 Iodine 和 pyridine보다는 反應하는 速度가 대단히 빠르다. 即 Iodine 的 pyridine 溶液에 있어서는 그의 吸收極大點이 I_3^- 이온의 吸收極大點인 370 mμ 的 波長範圍에 到達함에 約 20日 以上的 時日이 所要되는데 比하여 Iodine 的 quinoline 溶液에 있어서는 溶液調製即後에 이미 375 mμ의 位置에 吸收極大點을 가지며 그 吸光度는 吸收極大點이 移動함이 없이 3時間동안 急激히 增加한다. (Fig. 3 A.B.C 參照) 이 375 mμ 的 吸收極大點은 Iodine의 pyridine 溶液의 景遇에서와 같이 I_3^- 이온의 生成에 起因한다고 생각할 수 있다. 따라서 이溶液은 調製即後부터 I_3^- 이온이 生成되고 그 生成速度는 대단히 빠르다는 것을 알 수 있다.

다음 이 Iodine 的 quinoline 溶液의 吸收曲線은 調製한 3時間後부터는 I_3^- 이온의 特性吸收極大點인 375 mμ 的 極大點은漸次 그 높이도 減少하거나와 그 位置도 變化하여 2日後에는 完全히 335 mμ 的 波長範圍로 移動한다. 이 顯著한 變化는 肉眼으로도 그色이 稀薄해지는 것을 識別할 수 있을 程度이다. 이 現象은 Clinberg⁸⁾에 依하여 研究된 tetra-n-butyl-ammonium-triiodide 的 quinoline 溶液에 있어서 生成된 I_3^- 이온과 反應한다는 事實과 一致한다. 結局 이 現象은 溶液內에서 生成된 I_3^- 이온이 다시 溶媒인 quinoline 和 反應하여 세로운 種類의 吸收物質인 Iodine 誘導體를 生成한다고 說明할 수 있다.

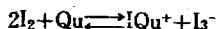
다음 이 두가지 溶液 속에서의 Iodine 的 反應機構에 對하여 考察해 보기로 한다. 一般的으로 pyridine 이

나 quinoline 과 같이 孤立電子對를 가지고 있는 溶媒·는 I₂에 對하여 活性溶媒가 될수 있다는 것은 곧 생각할 수 있다. 그러나 이 溶液에서 I₃⁻이온이 發生하는 機構를 簡單하게 說明할 수 없다. 일찌기 Audrieth 氏와 Birr 氏는 Iodine 的 Pyridine 溶液에 對하여 電氣化學的으로 研究한 結果⁷ 이 溶液이 時日의 經過에 따라 電氣傳導度가 增加하는 現象을 說明하기 為하여 IPy⁺이온의 存在를 假定하였고, 그後 R.A. Zingaro 氏外의 몇사람들도 IPy⁺의 各種鹽에 對한 分光光度法的研究結果와 Iodine 的 pyridine 溶液에 對한 研究結果를 比較検討하여 IPy⁺이온의 存在를 確認한바 있다⁹. 이런點에서 Iodine 和 pyridine 이 서로 反應하여 I₃⁻ 및 IPy⁺이온을 生成하는 反應은



의 平衡式으로 表示할 수 있다. 또 文獻에 나타나있는 結果인 chloroform 中에서 I₂와 pyridine 的 反應에서 3-iodo-pyridine 및 3, 5-diiodo-pyridine 을 生成分離하였다라는 事實¹⁰과 比較하여 考察한다면 上記의 反應은 pyridine 核이 Iodine에 依하여 親混子性反應을 當하였음이 分明하며 Py 核에 一種의 置換反應이 일어났다는 것을 말한다. 그리고 이와 같은 置換反應이 光化學的反應의 防止下에 常溫에서 일어날수 있다는 事實은 溶液內에 存在하고 있는 Iodine이 大端히 亂極性을 가지고 있는 까닭이라고 더부쳐 説해 준다.

同一한 考察下에서 Iodine의 quinoline 溶液에 있어서의 I₃⁻이온의 生成은



의 平衡反應으로써 表示할 수 있을 것이며 이 反應의 速度는 Iodine의 pyridine 溶液의 境遇보다 大端히 빠르다. 다음에 여기서 生成된 I₃⁻이온이 溶媒인 quinoline과 다시 反應하여 消滅되는 反應의 機構에 對해서는 매우 推測이 困難하다. 그것은 첫째로 本實驗에서도 그 生成物에 對한 充明을 하지 못하였고 또 光化學的反應을 防止한 條件下에서 I₃⁻이온과 溶媒와의 反應에서 生成되었다고 說明되는 새로운 Iodine誘導體를 分離確認한다는 것은 大端한 難點이 있을 것이 識想된다. 또 本人이 調査한 바에 依하면 아직 여기에 關한 研究結果가 文獻에 나타나 있는바도 없다. 다만

J. Kleinberg 氏外의 몇사람³共同研究에 依한 分光光度法的研究結果³ Iodine의 quinoline 溶液의 第二吸收極大點이 I₃⁻이온이 消滅한 後의 355mμ의 吸收極大點에 近接하고 있는 結果를 提示한바 있다. 이것으로 미루어보면 이 355mμ의 吸收極大點은 實은 I₃⁻이온이 生成되기 前에 既存되었으리라고 믿어지는 QuI₂型의 配位錯化物에 依한것이라고 생각된다.

以上 論議한 바와같이 各溶媒에 있어서 모두 I₃⁻이온이 生成되지만 이 I₃⁻이온이 pyridine 속에서는 어느程度 安定하지만 quinoline 과는 달리 反應한다는 것은 quinoline이 pyridine에 比하여 酸基性이 큰 까닭이라고 생각한다.

끝으로 本實驗을 為하여 指導하여 주신 延世大學校沈汝澤博士에게 謹意를 表하는 바이다.

引用文獻

- 1) W.R. Brode. *Chemical Spectroscopy*. 2nd. Ed., J. Wiley & Sons' Inc., New York, 1952. pp. 239~268
- 2) H.H. Willard, L.L. Merritt, and J.A. Dean. *Instrumental Methods of Analysis*. 2nd Ed., D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1952. pp. 2~6.
- 3) Beckman Instruments Instruction Manual Bulletin 291-A. Printed by Beckman Inst. Inc., California, 1954. pp. 4~10.
- 4) R.S. Mulliken. *J.A.C.S.*, 74, 600 (1952)
- 5) J. Kleinberg, and A.W. Davidson. *Chem. Rev.*, 42, 601 (1948)
- 6) Y.K. Syrbin, and K.M. Anisimond. *Doklady Akad. Nauk. S.S.R.*, 59, 1457 (1948)
- 7) Audrieth, and Birr. *J.A.C.S.*, 55, 663 (1933)
- 8) J. Kleinberg, E. Calton, J. Sattizahn, and C. A. Vander Werf. *J.A.C.S.*, 75, 444 (1953)
- 9) R.A. Zingaro, C.A. Vander Werf, and J. Kleinberg. *J.A.C.S.*, 73, 89 (1951)
- 10) *ibid.*, 72, 534, (1950)