

## 단 신

### 고온 수용액에서 Acridine의 산화반응에 관한 연구

李在國 · 金 健\* · 趙奉來 · 金始中

고려대학교 이과대학 화학과

(1991. 8. 21 접수)

### A study on the Oxidation of Acridine in Aqueous Solution at Elevated Temperature

Jae Gook Lee, Keon Kim\*, Bong Rae Cho, and Si Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 21, 1991)

100°C 이상의 수용액에서 pH를 측정하는 것은 지질학자와 화학자들에게는 상당히 중요한 문제이다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 방법은 용액의 전도도를 측정하여 pH를 추정하는 것이다. 그러나, 이 방법은 계산이나 자료 등의 미비(주로 이온의 활동도 계수들에 문제가 있다), 장치의 복잡성 때문에 많은 어려움이 있다. 스펙트럼을 이용한 pH 측정 방법이 비교적 간단하지만 고온에서 안정하고 pH에 따라서 스펙트럼이 명확하게 변하는 화합물이 많지 않기 때문에 널리 사용되지 못하고 있다. 이러한 화합물들 중 하나가 acridine이다. Acridine은 약한 염기이고, 용액의 pH에 따라 UV-VIS 스펙트럼이 변하는 성질을 가지고 있어 pH 지시약으로 사용될 수 있으며, 중성과 염기성 용액에서는 250°C까지 안정한 물질이다. 그러나, 산성 수용액에서는 200°C 근처에서 acridine이 산화되는 현상이 관찰되었다. 본 연구에서는 산성 조건에서 acridine의 산화 반응에 영향을 미치는 요인을 규명하고, 고온 수용액에서 acridine을 pH 지시약으로 사용할 수 있는 가능한 범위를 조사하였다.

Acridine 수용액에 1M 염산 수용액을 가하여 pH를 약 2 정도로 조절하고 고온 수용액용 티타늄 셀에 넣어 300°C에서 3시간 동안 반응시키면 침전물이 거의 정량적으로 얻어진다. 이 침전물의 GC/MS 및 IR, UV-VIS, NMR 스펙트럼을 분석한 결과 주 생성물은 (9, 10 H) acridone으로 밝혀졌다.

이러한 acridine의 산화 반응에 필요한 조건을 조사하기 위해 다음과 같은 실험들을 하였다. 질소와 아르곤으로 분위기를 바꾸면 반응은 진행되지 않았으며, 산소를 넣어 주면 반응이 진행되었다. 테프론으로 셀 벽을 용액과 차단시켜 용액이 셀 벽과 접촉하지 못하게 하면 산화반응은 진행되지 않았다. 중성과 염기성 수용액 및 염소이온을 제거시킨 이차 증류수로 만든 황산 수용액에서는 반응이 진행되지 않았지만, 황산 수용액에 염화 나트륨을 첨가시키면 반응이 진행되었다. 이 결과는 acridine의 산화반응에는 산소, 티타늄셀(표면을 산화시킨 형태)이므로 산화티타늄이다, 수소이온 및 염소이온 등이 필요함을 나타낸다. pH를 2.5, 3.0, 3.5, 4.0으로 유지시킨 용액을 고온용 광학셀에 넣어 산소를 400 psi로 가압한 후 354 nm(acridine의 흡광도가 가장 크며 acridone은 침전으로 되기 때문에 거의 영향을 미치지 않은 파장이다)에서 시간에 따른 acridine(초기 농도  $1.46 \times 10^{-4} M$ )의 흡광도 감소를 측정한 결과, 이 반응은 acridine의 농도에 대해 0차 반응으로 나타났다(Fig. 1). pH 4.00에서는 거의 10시간 동안 흡광도의 변화가 없었으며, 그 이하 pH에서 이 반응의 속도는 수소이온 농도에 거의 정비례하지만 반응차수는 수소 이온 농도에 대해서 1.3~1.5차 정도였다(Table 1)<sup>5</sup>. Arrhenius plot을 통해 구한 활성화에너지는  $62.7(\pm 16.0) kJ/mol$ 이었다.

따라서 이 반응은 티타늄 벽( $TiO_2$ )이 염산과 반

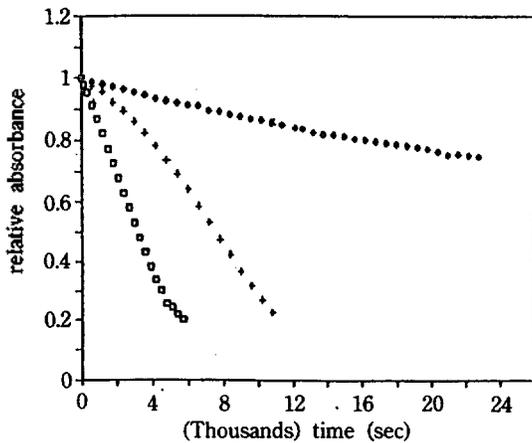
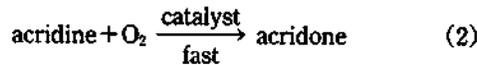


Fig. 1. The relative absorbance of acridine as a function of time at 190°C (◇: pH 3.5, +: pH 3.0, □: pH 2.5).

Table 1. The rate constants as a function of temperature and the hydrogen ion concentration

Tmep.(K)/[H <sup>+</sup> ]	K <sub>obs</sub> (M/hr)		
	3.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	3.0 × 10 <sup>-4</sup>
463	1.0 × 10 <sup>-4</sup>	2.9 × 10 <sup>-5</sup>	5.1 × 10 <sup>-6</sup>
478	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	4.7 × 10 <sup>-5</sup>	9.3 × 10 <sup>-6</sup>
492	3.1 × 10 <sup>-4</sup>	5.0 × 10 <sup>-5</sup>	1.1 × 10 <sup>-5</sup>
508	-	1.2 × 10 <sup>-4</sup>	1.7 × 10 <sup>-5</sup>

용하여 활성화 촉매를 만드는 단계가 속도 결정단계인 촉매반응으로 진행된다고 생각된다(식 1, 2). 그러나, 두번째 단계의 메카니즘은 이 실험 결과만으로는 밝힐 수 없다.



이러한 실험결과를 종합하면 pH 4 이상에서는 거의 제한없이 acridine을 pH 지시약으로 사용할 수 있으며, pH 3.5 정도에서는 1~2 시간은 무난하게 사용할 수 있을 것이다. 이 이하의 pH에서는 온도 등을 고려하여야 사용할 수 있는 시간 범위가 정해될 것이다. 티타늄이 아닌 다른 종류의 셀로는 실험을 해보지 않았기 때문에 이 결과는 반응셀이 티타늄인 경우에 한한다는 점을 거듭 밝힌다.

본 연구논문은 1990년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의하여 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Digby D. Macdonald, Paul R. Wentreck, and Arthur C. Scott, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1746 (1980).
2. Arvin S. Quist and William L. Marshall, *J. phys. Chem.*, 72, 2100 (1968).
3. W. A. E. McBryde, *Talanta*, 21, 979 (1974).
4. 김 건, 권호진, 정중택, "새물리", 30(5), 570 (1990).
5. 속도상수는 relative abs. vs. *t*에서 기울기를 최소자승법으로 구하여 기울기 =  $d(A_t/A_{ini})/dt = -k_{obs}/C_{ini}$ 으로 구하였다.