

붕산메틸, 요오드 및 요오드화칼륨이  
메탄올의 Co-60 放射線分解에 미치는 영향\*

漢陽大學校 文理科大學 化學科

崔 相 業

(1965. 5. 20 受理)

The Effects of Methyl Borate, Iodine and Potassium Iodide on the  
Radiolysis of Methanol by Co-60 Gamma Rays.

by

Sang Up Choi

Department of Chemistry, Hanyang University

(Received May 20, 1965)

Abstract

The effects of methyl borate, iodine and potassium iodide on the Co-60 gamma radiolysis of methanol have been reinvestigated at room temperature, utilizing an experimental technique based on gas chromatographic determinations of the gaseous products of the radiolysis. The presence of methyl borate reduces the yield for ethylene glycol to some extent, with slight reductions of the yields for hydrogen and formaldehyde. The presence of iodine causes appreciable reduction of the yields for hydrogen, formaldehyde and ethylene glycol, with a slight reduction of the yield for methane. The presence of potassium iodide reduces the yields for hydrogen and ethylene glycol but increases that for formaldehyde. A mechanism of the radiolysis reaction is discussed, on the basis of the observed data.

要 約

메탄올의 Co-60  $\gamma$  放射線分解反應의 기체 생성물을 기체 크로마토그래피로 정량하는 방법을 이용함으로써  $B(OCH_3)_3$ ,  $I_2$  및 KI의 공존이 室溫에서 메탄올의  $\gamma$  放射線分解에 어떤 영향을 미치는가에 관하여 재검토하였다.  $B(OCH_3)_3$ 이 존재하면  $(CH_2OH)_2$ 의 收得率は 상당히 감소하고  $H_2$  및  $CH_2O$ 의 收得率は 조금 작아지는 경향이 있다.  $I_2$ 가 존재하면  $H_2$ ,  $CH_2O$  및  $(CH_2OH)_2$ 의 收得率は 현저히 감소하고  $CH_4$ 의 收得率は 약간 감소하는 경향이 있다. KI가 공존하면  $H_2$  및  $(CH_2OH)_2$ 의 收得率は 감소하지만  $CH_2O$ 의 收得率は 증가한다. 위의 어떤 경우에도 미량생성물의 收得率は 거의 변하지 않는다. 이 실험결과를 토대로 하여 메탄올의 放射線分解反應에 카니즘을 고찰하였다.

序 論

近年에 와서 放射線化學의 연구가 눈부신 속도로 진

행되고 있다<sup>1)</sup>. 가장 간단한 유기화합물의 하나인 메탄올의  $\gamma$ 放射線分解反應에 관한 연구도 많이 이루어졌으나<sup>2,3)</sup> 연구결과가 여러 연구자들 사이에 서로 완전한 일치를 보이지 않았으므로 저자는 生成物의 定量法을 개량함으로써 Co-60  $\gamma$ 線에 의한 메탄올의 放

\* The Radiation Chemistry of Organic Compounds [I].  
[1]: This Journal, 6, 73 (1962)

放射線分解反應을 再檢討한 바 있다<sup>4)</sup>, 이리하여 메탄올의 放射線分解生成物の 양을 재측정하였을 뿐만 아니라 미량생성물까지도 定量할 수 있었다.

또 저자는 메탄올의 放射線分解反應메카니즘을 구명하기 위하여  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  recoils 에 의한 메탄올의 放射線分解反應을 연구하여 그 결과를 Co-60  $\gamma$ 線에 의한 결과와 비교 검토한 바 있으며 또  $O_2$ 의 존재가 Co-60  $\gamma$ 線 및  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  에 의한 메탄올의 放射線分解反應에 미치는 영향을 조사한 바 있다<sup>3,4)</sup>.

메탄올의 放射線分解反應메카니즘을 더욱 밝히기 위해서는  $O_2$  이외의 radical scavenger 및 다른 additive 가 Co-60  $\gamma$ 線에 의한 메탄올의 放射線分解反應에 미치는 영향을 검토할 필요가 있다. Meshitsuka<sup>5)</sup> 와 Burton<sup>6)</sup>은  $I_2$ 의 영향을 조사하였고<sup>2b)</sup> 또 저자는  $B(OCH_3)_3$  및 KI의 영향을 조사하였다<sup>2b)</sup>. 그러나 생성물의 定量法을 개량한 바 있으므로<sup>4)</sup> 이 개량된 定量法을 이용함으로써 메탄올의  $\gamma$ 放射線分解反應에 미치는  $B(OCH_3)_3$ ,  $I_2$  및 KI의 영향을 재검토할 필요가 생겼다. 本研究의 목적이 여기에 있었다.

## 實 驗

### 物質의 정제

메탄올 및 불산메틸의 정제법에 관해서는 저자가 이미 발표한 바 있으므로<sup>4)</sup> 여기에 되풀이 하지 않는다. 정제한 메탄올의 emission spectra를 조사한 결과 Mg, Na, B, Hg 등이 검출되지 않았다. 요오드는 승화법에 의하여 정제하였고 요오드화칼륨은 분석용 시약을 그대로 사용하였다.

### Gamma-irradiation

시료에  $\gamma$ 線을 쬐이기 위한 용기의 크기와 형태, 그 용기에 메탄올을 vacuum transfer 하는 방법,  $B(OCH_3)_3$ 을 용기에 넣는 방법들은 이미 발표한 바 있으므로<sup>4)</sup> 여기에 되풀이 하지 않는다. 요오드화칼륨을 녹인 시료를 만들고자 할 때에는 고체 KI를 필요한 양만큼 달아서 시료용기에 넣고 진공장치 안에서 완전히 degassing 한 다음 소요량의 메탄올을 시료용기에 vacuum transfer 하였다. 요오드가 녹은 시료를 만들려고 할 때에는 一定量의  $I_2$ 를 ground joint가 달린 유리관에 넣고 진공장치에 연결하여 완전히 degassing 한 후 그의 全量을 시료용기로 vacuum transfer 하고 그 다음에 소요량의 메탄올을 시료용기로 vacuum transfer 하였다. 이 때에  $I_2$  증기가  $P_2O_5$  column을 통과하도록 하여脫水시켰다.

本實驗에서 쓴 Co-60  $\gamma$ 線源의 모양과 세기,  $\gamma$ 線을 쬐이는 방법, 시료가 받는 dose rate를 산출하는 방법들도 이미 발표하였으므로<sup>4)</sup> 여기서 되풀이 하지 않는다.

다. 室溫에서  $\gamma$ 線을 쬐였다.

### 生成物の 定量

生成物の 定量法도 이미 발표한 바 있다<sup>4)</sup>. 기체 생성물을 gas chromatography (F and M Scientific Co., model 1720 dual column을 장치한 model 500)에 의하여 定量하였다.

## 實驗結果 및 考察

### 불산메틸의 영향

$B(OCH_3)_3$ 을 메탄올에 녹인 용액의  $\gamma$ 放射線分解反應에 관한 실험결과를 종합하면 표 I 과 같다. 비교하는 목적으로  $B(OCH_3)_3$ 이 녹아 있지 않은 경우의 결과도 표에 포함시켰다. ( $G$ 값은 100ev의 에너지가 흡수될 때에 반응하는 또는 생성하는 分子, 라디칼 또는 이온의 수효로써 정의된다.)

Table I

G-values for Products from Radiolysis of Methanolic Solution of Methyl Borate by Co-60 Gamma ray.

$B(OCH_3)_3$ , mole/l	0*	0.20	0.21	0.25	$Av^{**}$	$\Delta G^{***}$
$H_2$	4.98	4.86	4.68	4.90	4.81	-0.17
$CH_4$	0.43	0.41	0.45	0.38	0.41	-0.02
$C_2H_6$	0.006	0.005	0.006	0.005	0.005	0.00
CO	0.037	0.065	0.060	0.050	0.058	0.00
$CH_2O$	2.20	2.30	1.98	2.06	2.11	-0.09
$(CH_2OH)_2$	3.23	2.03	2.54	2.30	2.29	-0.94
$C_2H_4$	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.00

\* Reference 4.

\*\* Average values of the three runs with  $B(OCH_3)_3$  added.

\*\*\* Difference between the average G-values obtained with  $B(OCH_3)_3$  added and the G-values for pure methanol.

표 I을 보면  $B(OCH_3)_3$ 이 메탄올에 녹아 있는 경우  $(CH_2OH)_2$ 의 收得率은 상당히 감소하고,  $H_2$  및  $CH_2O$ 의 收得率은 조금 작아지는 경향이 있으며, 미량 생성물의 收得率은 거의 변하지 않음을 알 수 있다.

### 요오드의 영향

요오드를 메탄올에 녹인 용액의  $\gamma$ 放射線分解反應에 관한 실험결과를 종합하면 표 II와 같다. 이 표를 보면 요오드가 共存하는 경우에  $H_2$ ,  $CH_2O$  및  $(CH_2OH)_2$ 의 收得率은 현저히 감소하고  $CH_4$ 의 收得率은 약간 감소하는 경향이 있으며 기타의 미량생성물의 收得率은 거의 변하지 않음을 알 수 있다.

### 요오드화칼륨의 영향

요오드화칼륨을 메탄올에 녹인 용액의  $\gamma$ 放射線分解

反應에 관한 실험결과를 표 III에 종합한다. H<sub>2</sub> 및 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>의 收得率은 감소하지만 CH<sub>2</sub>O의 收得率은 증가함을 표에서 볼 수 있다.

Table II

Effect of Added Iodine on G-values for Products from Co-60 Gamma Radiolysis of Methanol.

I <sub>2</sub> , mole/l	0.045	0.046	0.049	Av*	ΔG**
H <sub>2</sub>	1.78	1.85	1.80	1.81	-3.17
CH <sub>4</sub>	0.17	0.16	0.14	0.16	-0.27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.005	0.006	0.006	0.006	0.00
CO	0.083	0.089	0.085	0.086	+0.03
CH <sub>2</sub> O	—	—	—	—	-1.48***
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	—	—	—	—	-3.54***
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.004	0.004	0.005	0.004	0.00

\* Average values of the three runs with I<sub>2</sub> added.

\*\* Difference between the average G-values obtained with I<sub>2</sub> added and the G-values for pure methanol (Table I).

\*\*\* Reference 2b.

Table III

Effect of Added Potassium Iodide on G-values for Products from Co-60 Gamma Radiolysis of Methanol.

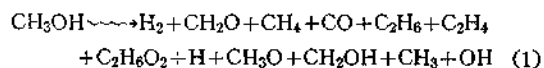
KI, mole/l	0.031	0.035	0.037	Av*	ΔG**
H <sub>2</sub>	3.92	3.99	4.10	4.00	-0.98
CH <sub>4</sub>	0.43	0.40	0.42	0.42	-0.01
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.006	0.006	0.005	0.006	0.00
CO	0.055	0.058	0.053	0.055	0.00
CH <sub>2</sub> O	3.03	3.26	3.28	3.19	+0.99
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	1.03	1.06	1.16	1.08	-2.15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.005	0.004	0.004	0.004	0.00

\* Average values of the three runs with KI added.

\*\* Difference between the average G-values obtained with KI added and the G-values for pure methanol (Table I).

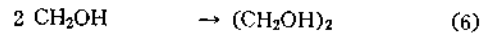
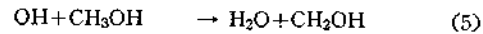
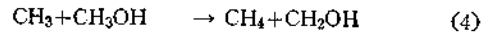
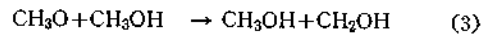
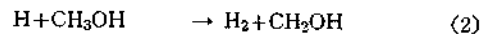
### 放射線分解 메카니즘

먼저 순수한 메탄올의 γ放射線分解反應을 생각한다. 放射線이 지나가는 길을 따라서 생기는 ionization track 또는 spur 안에서 형성된 후 bulk solution으로 빠져나가는 分子 또는 라디칼로서 다음의 여러 species가 생각된다.



이들중 가장 중요한 分子는 H<sub>2</sub> 및 CH<sub>2</sub>O 이고<sup>4)</sup> 또 가

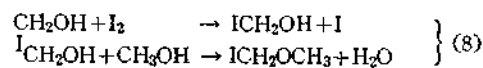
장 중요한 라디칼은 H 및 CH<sub>3</sub>O 이다<sup>5)</sup>. 모든 라디칼은 반응 (2)~(5)를 통하여 비교적 빨리 CH<sub>2</sub>OH 라디칼로 바뀌고 이 CH<sub>2</sub>OH 라디칼이 반응(6)과 같이 서로 결합하여 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>를 형성한다고 생각된다.



메탄올의 放射線分解反應의 주요한 줄거리를 위에 적은 것과 같이 생각하고 I<sub>2</sub>의 영향을 고찰한다. I<sub>2</sub>가共存하는 경우에 本實驗에서 실측된 주요 생성물의 收得率이 Meshitsuka와 Burton의 값과<sup>2b)</sup> 비교적 좋은 일치를 보여 주며, 실측된 I<sub>2</sub>의 영향은 다음과 같이 설명된다. I<sub>2</sub>가 녹아 있는 경우에 H<sub>2</sub>의 收得率이 현저히 감소하는 이유는 H 원자가 反應(2) 대신에 다음 반응(7)을 일으키기 때문이라고 생각한다. 즉 반응(7)이 반응(2)와 경쟁하게 된다.



또 I<sub>2</sub>가 있으면 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>의 收得率이 감소하는 것은 반응(6)이 억제되는 대신에 다음 반응이 일어나기 때문이라고 생각된다<sup>2b)</sup>.



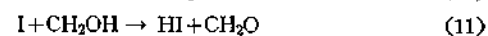
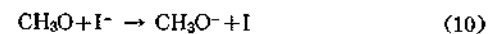
I<sub>2</sub>의 共存이 또한 CH<sub>4</sub>의 收得率을 약간 감소시키는 것은 반응(4)대신에 다음 반응이 일어나기 때문이라고 생각된다.

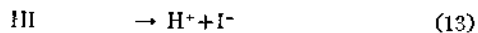
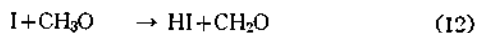


기타의 미량 생성물인 CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>에 대해서는 I<sub>2</sub>가 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보아 이들 미량 생성물은 주로 hot reaction(즉 excited species가 관여하는 반응)에 의하여 생성되는 것으로 본다.

이와 같이 메탄올의 放射線分解에 있어서 I<sub>2</sub>는 효과적인 radical scavenger라고 결론할 수 있다. I<sub>2</sub>의 scavenging effect를 O<sub>2</sub>의 그것과<sup>4)</sup> 비교할 때에 O<sub>2</sub>의 경우 過酸化물, HCO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>들의 다른 생성물이 형성되고 또 O<sub>2</sub>의 경우 CH<sub>2</sub>O의 收得率이 크게 증가한다는 두 점을 제외한다면 I<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 scavenging effect가 거의 비슷함은 흥미있는 사실이다.

KI의 영향을 조사한 실험결과를 보면 KI가共存하는 경우 CH<sub>2</sub>O의 收得率이 증가함을 알 수 있으며 이것은 I<sub>2</sub> 또는 B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이共存하는 경우와는 반대 현상이다. 이 사실은 다음과 같은 메카니즘으로 설명된다<sup>2b)</sup>.





KI가 존재하는 경우 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>의 收得率이 감소하는 이유는 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>의 생성반응(6)이 반응(11)때문에 억제되는데 있다고 본다. 또 KI의 共存이 H<sub>2</sub>의 收得率을 감소시키는 원인은 H<sub>2</sub>생성에 기여하는 반응(2)가 다음 반응(15)에 의하여 방해되기 때문이라고 생각된다.



B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이 녹아 있는 경우에 대부분의 생성물의 收得率이 거의 변하지 않거나 조금 밖에 변하지 않지만 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>의 收得率만 상당히 감소하는 것은 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>의 precursor를 B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이 scavenge하기 때문이라고 생각된다. 이 scavenging effect,  $\Delta G(C_2H_6O_2) = -0.9$ 를 O<sub>2</sub>의 scavenging effect,  $\Delta G(C_2H_6O_2) = -3.1$ 과<sup>4)</sup> 비교하면 B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이 O<sub>2</sub>보다 훨씬 덜 효과적인 scavenger라고 결론할 수 있다.

附 記 : 本研究는 著者가 미국 Boston University의 客員教授로 초청되어 渡美하여 研究한 것이며, 同大學 當局者 특히 同大學 化學科 教授 N. N. Lichtin 박사에게 깊이 감사드리는 바이다.

#### 引用 文 獻

- 1) (a) M. Burton, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1**, 113 (1950).
- (b) A. J. Swallow, *Radiation Chemistry of Organic Compounds* (Pergamon Press, Oxford, 1960).
- (c) A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions* (D. Van Nostrand, Princeton, N. J., 1961).
- (d) S. C. Lind, C. J. Hochanadel and J. A. Ghormley, *Radiation Chemistry of Gases* (Reinhold, New York, 1961).
- (e) M. S. Matheson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **13**, 77 (1962).
- 2) (a) W. R. McDonell and S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **23**, 208 (1955).
- (b) G. Meshitsuka and M. Burton, *Radiation Research*, **8**, 208 (1958).
- (c) G. E. Adams and J. H. Baxendale, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4215 (1958).
- (d) N. N. Lichtin, *J. Phys. Chem.* **63**, 1449 (1959).
- (e) J. H. Baxendale and F. W. Mellow, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4721 (1961).
- (f) R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.* **65**, 2144 (1961).
- (g) E. Hayon and J. J. Weiss, *J. Chem. Soc.* 3970 (1961).
- (h) 崔相業, 本誌, **6**, 73 (1962).
- (i) L. M. Theard and M. Burton, *J. Phys. Chem.* **67**, 59 (1963).
- 3) M. Imamura, Sang Up Choi and N. N. Lichtin, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3565 (1963).
- 4) Sang Up Choi and N. N. Lichtin, *ibid.* **86**, 3948 (1964).