

芳香族할라이드의 Hot Atom Chemistry

스캐벤저, 溫度 및 酸素의 効果

原子力研究所 化學研究室

崔 載 鎬 · 朴 容 贊 · 孫 美 子

(1965. 1. 27 受理)

Hot Atom Chemistry of Aromatic Halides: Scavenger, Temperature and Oxygen Effect.

by

Jae Ho Choi, Yong Chan Park and Mi Ja Son

Atomic Energy Research Institute, Seoul

(Received Jan. 27, 1965)

Abstract

The organic yields (i.e., fraction of nuclear events resulting in organic compound formation) of the radiative neutron capture reactions of the halogens in purified aromatic halides have been determined in the liquid and solid state, in the presence of scavenger, elemental halogen for thermal atoms, and in the presence of oxygen. Among the important results are; (1) organic yields of the halides are due in part to hot processes and in part to thermal processes; (2) temperature (from liquid state to solid state); (3) the organic yield of chlorobenzene is the same in the solid phase as in the liquid phase whereas the yields of the bromo- and iodobenzene are higher in the solid.

序 論

Aromatic halide 가 熱中性子の 照射를 받으면 一部 halogen 原子는 核反應을 이르켜 生成된 放射性同位元素는 γ -ray 를 放出하는 結果로 數千 kcal/mole 이란 kinetic energy 를 갖게 된다. 이 recoil energy 를 利用한 Hot atom chemistry 에서 中間 J. E. Willard²⁻¹⁰ 는 alkyl halide 에 對하여 많은 研究를 하였고 이 밖에 W. F. Libby^{1,11,12} 가 亦是 alkyl halide 에 集中하였었다. 이에 比하면 aromatic halide 는 stable 한 benzene ring 이 먼저 alkyl group 에서의 C-C bond 가 잘 끊어지는 可能性과 比較되고 aromatic halide 의 物理的 諸性質이 alkyl halide 와 顯著하게 다른 點으로 因하여 分離 分析에 難點이 許多한 理由때문에 aromatic halide 에 對하여는 지금까지 研究가 活潑하지 못하였다.

著者는 aromatic halide 가 中性子 照射로 말미암아 生成된 物質들의 分離 分析은 여러 難關때문에 將來의 機會에 맡기로 하고 試料 照射時 各種 溫度(25°C, 0°C, -78°C, -193°C)를 取하여 溫도와 phase effect 를 Cl, Br, I 의 세가지 halides 에 對하여 相對的 性質을 比較 하였고, scavenger effect 를 調査하여 aromatic halide 와 alkyl halide 의 差異點을 研究하였다.

試料속의 酸素를 除去한 degassed sample 과 充分히 酸素를 含有시킨 aerated sample 을 各各 照射하여 이 酸素의 影響을 scavenger effect 와 關聯시키고저 試圖 하였다.

實 驗

1. Purification

E. Merck A.G.의 Chloro-, Bromo- 와 Iodobenzene 들을 各各 부피로서 同量인 濃黃酸(Wako 製 試藥特級)

과 섞고 이것을 激烈하게攪拌하면 試料는 褐色을 띤다. 攪拌은 하루 乃至 이를 繼續한 다음 새 黃酸과 바꾸어서 또 攪拌하여 褐色이 나타나지 않을 때 까지 새 黃酸과 交換하여 攪拌을 24 hr. 繼續하였다. 다음에 이를 10% Na_2SO_3 溶液, 蒸溜水, sodium bicarbonate 飽和溶液, 蒸溜水의 順序로 씻고 analytical grade 의 MgSO_4 로서 乾燥시켰다. 이 操作이 끝난 뒤 30 cm 의 activated alumina column 을 通過시킨 다음에 theoretical plate 60 이 되는 Todd column 에 蒸溜하여 middle cut 을 擇하였다.

四鹽化炭素는 E. Merck A. G. grade 를 사용하였고 이에 bromine 을 加하여 1000 watt lamp 로서 24 hr. 以上 照射한 다음 aqueous sulfite solution, distilled water 의 順序로 씻었다. 다시 Todd column (理論段數 60) 에 의하여 精製하였다. 이밖에 E. Merck A. G. grade 의 Na_2SO_3 , HgSO_4 , Br_2 등은 精製過程을 거치지 않고 그대로 使用하였다.

2. Neutron irradiation

精製된 aromatic halide 試料는 14/35 의 standard ground taper joint, outer 가 달린 10ml 容量의 Pyrex thimble 에 0.5ml 씩의 sample 을 正確히 넣고 vacuum line 에 連結하였다.

液體窒素 (-193°C) 로서 sample 을 freezing 시키고 20 min. 間 degassing, liquid nitrogen 을 치운 後에 sample 이 녹아서 液相이 되게 하는 過程이 10 min. 이 지난 뒤에 다시 liquid nitrogen 으로 열리고 degassing 하여, 이 cycle 을 5 회 되풀이 한 뒤 眞空度 10^{-5} mmHg 以下임을 McLeod gauge 에 의하여 確認한 다음에 graded seal 로 연결한 quartz tube 에 P_2O_5 layer 를 통하여 vacuum transfer 하였다. Degassing 이 끝난 sample 은 vacuum seal 하고 TRIGA Mark II 原子爐에 있는 bulk shielding tank 속에 이 實驗을 위하여 특별히 마련된 熱中性 chamber (中性子束 10^8) 에서 30 min. 乃至 1 hr. 동안 照射하였다.

또 하나의 aerated sample 은 작은 suction flask 속에 넣고 aspirator 를 使用하여 CaCl_2 layer 를 통하여 乾燥된 空氣를 air bubbling 시켰다. 이것을 다시 P_2O_5 layer 를 通過시키면서 quartz tube 에 넣고 wax 로서 seal 하였다.

3. Extraction and Counting

核反應에 의한 radioactive organic products 를 分離하기 爲하여 中性子 照射가 끝난 뒤 5 min. 以內에 extraction 을 해야만 했다. 이는 中性子 照射效果 以外의 factor 로서 photohalogenation, impurity 生成過程 등이 銳敏하게 影響을 미쳐 reproducibility 를 잃는 등의 障

路가 發見되었기 때문이다.

0.1 M 의 sodium sulfite 와 0.1 M 의 sodium halide 溶液과 精製된 carbon tetrachloride 를 同容量씩 separatory funnel 에 넣고 여기에 照射된 sample 을 넣어 glass rod 로서 깨트려서 抽出하였다. 처음엔 40 ml 씩의 두 液에 依하여 씻었다. Chlorobenzene 境遇를 除外하고 이 操作에 있어서 elemental halogen 을 加하였다. Funnel wall 에 붙어서 남을 수 있는 activity 를 完全히 抽出코저 하는 目的에서였다. 그리고 photochemical reaction 의 進行을 避하기 爲하여 可及의 光線을 避하여 이 實驗을 進行해야만 되었다.

Extraction 에 依하여 分離된 inorganic layer 와 organic layer 에서 各各 5 ml 씩의 sample 을 test tube 에 取하여 Tracer Lab 製 Well type Scintillation counter 에 依하여 activity 를 測定하였다. Chloride 와 Iodide sample 은 37 min. 와 25 min. 으로서 짧은 half life 이기 때문에 decay time 과 測定과의 사이에 있는 誤差補正이 必要했다. Bromide 測定에 있어서는 Br^{80} (4.40hr.) 影響을 考慮하여 extraction 한 하루 後에 測定하였다. Counting 에 있어서의 standard deviation 은 約 $\pm 1\%$ 程度로 됨을 確認하였다.

實驗結果 및 討論

1. Organic yield from pure aromatic halides

Table I 은 各 halide 의 degassed sample 과 aerated sample 에 對한 結果이다. Chlorobenzene 과 Bromobenzene 에서는 溫度가 내리고 phase 가 바뀌어도 organic yield 에 그다지 顯著한 變化를 보이지 않고 있는데 反하여 Iodobenzene 에서는 큰 變化를 보이고 있다. 이 結果가 ethyl halide 와 比해 보면 現象은 反對로 된 것이 注目된다.

Table I Organic Yield of the Chemical Reactions Resulting from Radiative Neutron Capture by the Aromatic Halides.

Compd.	R. T.	0°C	-78°C	-193°C
Chlorobenzene	a. 56.3	55.5	56.2	55.5
	b. 47	48.6		
	c.	23		62
Bromobenzene	a. 49.7	53.5	56.0	58.8
	b. 48	50		55.0
	c.	32		77
Iodobenzene	a. 54.2	57.2	64.7	67.0
	b. 51	48.5		57
	c.	40		41

a; Degassed samples. b; Air saturated samples. c; Lit. values for ethyl halides.²⁾

Degassed sample 은 aerated sample 에 比하여 높은 값의 organic yield 를 나타내고 있음은 oxygen 의 scavenger 로서의 影響을 말하는게 될 것이다.

2. Organic yields from bromobenzene in the presence of scavenger for thermal atoms

Table II 에서 보는 바와 같이 0.5 mole% 의 elemental bromine 이 加해지므로서 organic yield 가 겨우 1.3% 의 減少를 보이고 있다. 이는 ethyl halide 에서의 20% 減少와 比하면 매우 작은 값이다. Bromine 의 濃도가 10 mole% 에 가서도 5.3% 의 減少를 나타내고 있을 뿐이다. 이는 aromatic halide 에서서는 thermal process 보다 hot process 가 支配의 임을 말하고 있는 것이다. Energetic atom 이 medium 속을 diffuse 하여 thermal process 를 갖게 되는데 이 diffusion 의 機會를 支配하는 것은 주로 medium 의 物理的 性質인데 이것이 alkyl halide 와 aromatic halide 에서서는 큰 差異를 가지고 있다.

Table II Relation between Concentration of Elemental Bromine and the Organic Yield of Bromine Activated by Radiative Neutron.

Mole fraction of Br ₂	0	5×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	5×10^{-2}	8×10^{-2}	1×10^{-1}
Organic yield %	48.0	46.7	47.2	46.7	42.5	43.2	42.7

3. Organic yield from bromobenzene in the presence of oxygen for thermal atoms

Table III 은 oxygen 의 量이 增加함에 따라 조금이나마 scavenger (elemental halogen) effect 와 같은 方向으로 organic yield 가 減少되어 감을 나타내고 있다. 이 oxygen 効果는 scavenger effect 와는 並行, 그리고 비슷한 mechanism 에 依하여 考慮되어야 할 것이다.

Degassed sample 과 air saturated sample 사이에서 organic yield 를 比較해 보면 aromatic halide 에서서는 alkyl halide 에서의 差異에 比하면 작은 差異를 나타내고 있다. 이것이 이 oxygen effect 에 依한 작은 減少와 一致되는 것이다.

Table III Relation between Pressure of Oxygen and the Organic Yield of Bromine Activated by Radiative Neutron Capture in Bromobenzene.

O ₂ in mmHg	0	5	10	30	50	100
Organic yield %	49.7	48.3	48.0	47.3	47.3	46.8

Acknowledgement: 이 實驗을 위하여 指導助言하여 주신 恩師 崔相業博士님께 深甚한 謝意를 表합니다.

參考文獻

1. a) W.F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2523 (1947)
b) R.R. Edwards and T.H. Davis, *Nucleonics* **2**, No. 6, 44 (1948)
- 2) S. Goldhaber and J.E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 318 (1952)
- 3) G. Levey and J.E. Willard, *ibid.* **74**, 6161 (1952)
- 4) J.F. Horning and J.E. Willard, *ibid.* **75**, 461 (1953)
- 5) Peder J. Estrup and Richard Wolfgang, *ibid.* **82**, 2666 (1960)
- 6) J.C.W. Chien and E. Willard, *ibid.* **77**, 3441 (1955)
- 7) J.C.W. Chien and J.E. Willard, *ibid.* **79**, 4872 (1957)
- 8) Adon A. Gordus and J.E. Willard, *ibid.* **79**, 4609 (1957)
- 9) S. Goldhaber, R.S.H. Chiang and J.E. Willard, *ibid.* **73**, 2271 (1951)
- 10) J.C.W. Chien and J.E. Willard, *ibid.* **75**, 6160 (1953)
- 11) M.S. Fox and W.F. Libby, *J. Chem. Phys.* **20**, 487 (1952)
- 12) Lewis Friedman and W.F. Libby, *ibid.* **17**, 647 (1949)