Daehan Hwahak Hwoejee
Volume 10, Number 1, 1966
Printed in Republic of Korea

Hot Atom Chemistry of Bromobenzene

Jae Ho Choi

Chemistry Division, Atomic Energy Resaerch Institute, Seoul

(Received Aug. 11, 1965)

브로모벤젠의 Hot Atom Chemistry

原 子 力 硏 究 所

崔 載 鎬

(1965. 8. 11. 受理)

Abstract

The organic yields (i.e. fraction of nuclear events resulting in organic compound formation) of the radioative neutron capture reactions of halogens in purified bromobenzene have been determined varying extraction time, at 100°C for thermal effect, varying irradiation time, varying neutron flux and with additional U.V. irradiation.

Among the important results are;

(1) The organic yields show no remarkable fluctuations with time following neutron irradiation;

(2) The organic yields show no change with thermal energy;

(3) The organic yields of degassed samples are same in different length of irradiation time whereas the yields of the samples in open air appear to increase with increasing time of irradiation

(4) The organic yields increase remarkably with increased neutron flux;

(5) The organic yields show a sharp increase by additional U.V. irradiation after neutron irradiation.

緖 論

含할로겐有機化合物 R-X가 熱中性子를 받으면 (n. r)型의 核轉換에 의하여 할로겐原子는 감마線을 내며 自身은 反跳된다. 이 反跳 energy에 의한 化學變化硏究[1a~f]가 Hot Atom Chemistry이며 activated 할로겐原子의 organically bound activity의 total actvity에 대한 比를 organic yield 혹은 retention이라 정의한다. 이 分野에서의 實驗的 難點이 data의 再現性[2]에 있는 경우가 흔히 있다. 本 實驗에서는 이 난점의 原因을 조사하기 위하여 1). 照射 후 抽出까지의 時間變化, 2) 照射 후 thermal energy를 주었을 때, 3) 照射時間의 變化, 4) 中性子束의 變化, 5) 照射 후 다시 紫外線으로써 照射를 하는 등에 따르는 data의 再現性에 미치는 영향을 고찰하였다.

實 驗

1. 精製

試料인 bromobenzene E. Merck제를 同容量의 진한 황산과 섞어서 12時間 激烈하게 교반하고 褐着色이 안생길 때까지 새 황산을 바꾸어주면서 교반한 다음 증유수, 5% $NaHCO_3$ 수용액, 증류수의 순서로 씻은 것을 $MgSO_4$로써 건조, 여과하였고 이것을 activated alumina column(外徑 18 mm, 길이 40 cm)에 통과시킨 다음 理論段數 60인 todd column에서 reflux ratio 10:1로 하여 증류하여 그 中間유분을 取하였다.

抽出時에 사용된 有機溶媒인 CCl_4(和光劑 특급), 아황산나트륨(E. Merk 製) 등은 精製하지 않고 그대로

사용하였다. 照射容器는 外徑 7 mm의 石英, 外徑 10 mm의 pyrex를 사용하였으며 radioactivity의 위험한계를 고려하여 試料의 용량은 每 run에 0.5 ml로 제한하였다.

2. 酸素除去

試料가 든 thimble을 standard taper ground joint로써 高眞空裝置에 P_2O_5層을 통하여 연결, 다른 한편에 같은 方法으로 照射用 石英이나 pyrex cell을 연결하고 먼저 thimble을 액체질소로써 冷却, 固化시킨 다음에 排氣를 시작하여 眞空度 10^{-4} mmHg 이하로 되던 액체질소를 제거하여 排氣를 중지하고 시료를 녹였다가 다시 冷却, 固化의 cycle을 數回 되풀이하여 最終眞空度 10^{-5} mmHg 이하임을 확인한 다음에 照射用 cell에 眞空중류, 이동시키고 火炎으로 眞空封入하였다. 이 때 공기가 새는지의 여부를 tesla coil로서 세밀히 점검하였다.

3. 照 射

Reactor(TRIGA MARK Ⅱ)에서 나오는 熱中性子를 使用하였으며 bulk shielding tank 水中에 外徑 10cm의 Al管을 4 m길이로 完全防水되게 하여 넣은 照射用 chamber를 만들었다. 測定한 中性子束은 10^7/cm²·sec였으며, high activity를 피하기 위하여 대부분의 실험은 이 中性子束을 이용하였고 flux 변화에 의한 효과를 고찰할 때 만을 위하여 rotary specimen rack의 中性子束 10^{12}/cm²·sec를 사용하였다. 抽出前의 紫外線 효과를 조사하기 위하여 東芝製殺菌用 紫外線燈을 사용하였고, thermal effect를 조사하기 위하여 끓는 물에 眞空封入된 대로의 시료를 넣어두었다.

4. 抽出과 counting

照射된 試料는 CCl_4와 0.1M NaBr, 0.1M Na_2SO_3 수용액에 의하여 抽出, 분리하여 一定容量씩 有機 無機 각 층에서 취하여 well type scintillation counter에 의하여 radioactivity를 측정하였다. 단수명인 Br^{80} ($t_{1/2}$=4 hr)의 붕괴를 기다리기 위하여 抽出 후 하루 경과된 다음에 측정하였다. Br^{82}($t_{1/2}$=36 hr)는 그 수명이 비교적 길기 때문에 측정시간과 半減期와의 사이의 補正이 필요치 않았다. 有機層과 無機層의 計數値로부터 organic yield 즉 activated된 할로겐原子가 有機쪽에 결합한 activity와 total activity와의 比를 산출하였다.

結果 및 考察

Propyl bromide에 對한 hot atom chemistry 연구에서 Libby[3],[4] 교실에서는 data의 再現性을 향상시키기 위하여 照射 후 5分 이내에 抽出할 것을 권장하였다. 이 實驗에서는 照射 후 抽出까지의 時間을 0.1부터 16hr까지 연장하여 조사한 것이 Table Ⅰ이다. 약간의 fluctuation이 있는 듯 하나 이 실험의 性質上 실험오차 범위 내임을 알 수 있다. thermal energy effect를 조사하고자 끓는 물에 저장하였다가 抽出해 본 것이 Table Ⅱ이다. Table Ⅰ과 다른 점이 없는 것으로 보아 recoil energy에 비하여 數單位나 작은 thermal energy[5-7]는 아무 영향을 주지 못하고 있음을 알 수 있다. 照射前에 眞空封入된 시료 속에 공기가 새어 들었거나 극미량 남은 不純物들은 좋은 radical scavenger이기 때문에 再現性을 심하게 저하시킬 것이므로 이를 확인하기 위하여 open air에서의 시료와 眞空封入한 시료에 대하여 조사한 것이 Table Ⅲ이다. 後者는 照射時間의 長短에도 불구하고 再現性이 좋다고 볼 수 있으나 前者의 경우는 照射時間의 長短에 따라 organic yield가 다르고 또 data의 再現性도 나쁘다고 할 수 있을 것이다.

Table Ⅰ Effect of varying extracting time after thermal neutron irradiation on organic yield.

Irradiation time=30min., neutron flux=10^7 per cm²·sec

time (hr) after irr.	0.1	0.5	1	4	6	16
organic	48.2	48.8	48.5	50.2	50.0	51.6
yield %	48.8	49.4	50.9	52.2	51.0	—

Table Ⅱ Thermal effect at 100°C on organic yield.

Irradiation time 30min., neutron flux=10^7 per cm². sec heating

time (hr) after irr.	0.1	1	4
organic	48.4	48.5	48.1
yield %	49.7	49.3	48.2

Table Ⅲ Effect of varying irradiation time on organic yield.

neutron flux=10^7 per cm². sec.

Irr. time (hr.)	1	2	3
organic yield %	48.1	48.4	48.1 48.7
for degassed	48.4	48.6	50.1
organic yield %	64.5	73.5	83.8
for on open air	65.4	75.4	88.3

Table Ⅳ Effect of neutron flux variation on organic yield

Flux $cm^{-2}. sec^{-1}$	Irr. time(min.)	Organic yield % Quartz	Pyrex
10^7	30	48.2	46.5
		48.2	49.2
10^{12}	5	53.6	50.0
		53.7	52.3
		54.9	53.4

Irradiation vessel로서 quartz와 pyrex의 두 가지를 사용하여 容器로 인한 再現性에의 影響有無를 조사하고 또 中性子束을 10^7에서 10^{12}로 두 가지에 대하여 조사한 것이 Table Ⅳ이다. 실험결과를 보면 pyrex용기를 쓰면 再現性이 나쁘다고 結論할 수 있다. 中性子의 變化에 따르는 영향은 분명하다. Bulk solution에서의 hot spot 즉 反跳된 small volume element의 分布密度의 差異에 起因하는 것이라 推測된다.

中性子照射가 끝난 試料에 대하여 抽出하기 전에 遮光의 必要有無를 알아보기 위하여 紫外線을 몇 가지 時間으로 나누어 照射한 뒤에 抽出하여 얻은 값들이 Table Ⅴ의 結果이다. U.V. energy 吸收量이 증가함에 따라 organic yield가 현저히 증가하고 있다. 이것은 U.V. energy에 의하여 새로이 C-Br 결합이 끊어져서 생기는 phenyl기의 농도는 recoil energy에 의해서 생긴 radical의 농도에 비하여 數單位差異로서 크리라는 것이 예상되며 또 radical 들이 bulk solution 全體에 균일하게 分布될 것이므로 증가된 phenyl radical이 HBr* 또는 BrBr*로부터 Br*atom을 추출하기 때문에 organic yield를 증가시킨다고 볼 수 있다.

Table Ⅴ Effect of U.V. Irradiation after Thermal Neutron Irradiation on Organic Yield.

Neutron flux=$10^7 cm^{-2}. sec^{-1}$, Neutron Irr. time=30mins.

U.V. Irr. Time (min.)	Organic yield	
0	48.1	48.2
5	60.1	61.3
10	72.3	71.8
30	97.4	97.8
120	98.4	98.5
240	98.3	98.8

이 實驗을 通하여 얻어지는 結論은 照射한 뒤 抽出하기 까지의 사이에 thermal energy effect는 무시할 수 있고 長時間 放置하는 경우 遮光하여 두는 것이 좋고 照射用容器는 quartz를 사용하는 것이 좋다고 할 수 있을 것이다.

Peferences

1. 崔載鎬 外 二名, 大韓化學會誌 第九卷 第二號 78 (1965).
1a. J. B. Erans. J. E. Williard, *J. Phys. Chem.* **62**, 1351 (1958).
1b. F. Cacas, *Nucleonics* **19**, No. 5 45 (1961).
1c. H. Hevey, J. E. Williard, *J. Chem. Phys.* **25**, 964 (1956).
1d. A. H. Snell, F. Pleasanton *Phys. Rev.* **107**, 740 (1960).
1e. S. Werler, G. R. Anderson, *J. Chem. Phys.* **33**, 850 (1960).
1f. R. H. Shuler, *J. Chem. Phys.* **22**, 2026 (1954).
2. A. T. Fellows and R. H. Schuler, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 273 (1957).
3. Levis Friedman & W. F. Libby, *J. Chem.* Soc. **17**, 647 (1957).
4. Maurice S. Fox. & W. F. Libby, *J. Chem. Phys.* **20**, 647 (1949).
5. Maurice S. Fox. & W. F. Libby, *J. Chem. Phys.* **20**, 487 (1952).
5. P. C. Capron & L. J. Gilly *J. Chem. Phys.* **52**, 505 (1955).
6. J. C. W. Chien & J. E. Willard *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4735 (1954).
7. F. S. Rowland & W. F. Libby *J. Chem. Phys.* **21**, 1495 (1953).