

## 炭化水素內에서의 Alkyl Iodides 의 光分解에서 $I_2^{131}$ 과 Alkyl Iodides 間의 交換反應

原子力 研究所

崔 載 鎬

(1966. 3. 16. 受理)

### Exchange Reaction Between Alkyl Iodides and $I_2^{131}$ in the Photolysis of Alkyl Iodides in Hydrocarbon

by

Jae Ho Choi

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute, Seoul

(Received March. 16, 1966)

#### Abstract

The rate of exchange of I atom between alkyl iodides(ethyl or methyl iodide) and  $I_2$  in *n*-hexane have been determined using  $I_2^{131}$ . It is found that the escape of  $CH_3$  radicals from a solvent cage is faster than  $C_2H_5$  radicals and that photolysis of  $C_2H_5I$  is almost identical to that in the case of  $CH_3I$ .

#### I. 緒 論

炭化水素溶媒에 녹아 있는 alkyl iodide 分子가 2537Å 紫外線을 받으면 항상 分解한다. 그러나 용질분자가 용매분자로 된 cage 에 의하여 포위되었을 경우 분해 생성물인 radical 이나 原子는 cage wall 과 충돌하여 energy 를 잃고 即時 再結合하거나 二, 三分子間隔만큼 擴散한 뒤에 再結合한다. radical scavenger 로서의  $I_2$  는 radical 과 反應을 잘함으로  $I_2$  와 alkyl iodide 사이에 交換反應이 일어난다.

Radical 이나 原子가 용매 cage 를 벗어나면 再結合率은 줄고 交換反應率은 증가한다. 交換反應에 대한 quantum efficiency 를 측정하면 radical 의 相對的 性質, cage effect 에 의하여 용대들의 相對的 차이점을 알 수 있고 따라서 分子構造, 分子크기, 分子길이, 粘性과 擴散係數 등과의 關係를 조사할 수 있다.

Aditya 와 Willard<sup>(1)</sup>는 炭化水素溶媒의 分子鎖長과 cage effect 사이의 關係를 연구하였다.

Strong 과 Willard<sup>(2)</sup>는  $CCl_4$  용매에 녹은  $I_2$  가 可視

光線의 연속 spectrum 을 받을 때의  $I_2$  分解의 quantum yield 가 0.13 임을 발표하였다.

Luebbe 와 Willard<sup>(3)</sup>는 순수한  $C_2H_5I$  속에서의 2537Å 紫外線에 의한  $C_2H_5I$  와  $I_2$  사이의 交換反應에 대한 quantum yield 는  $C_2H_5$  radical 이 再結合을 피해 나간 率과 같다고 주장하였다.

著者<sup>(4)</sup>는 먼저 용매로서 normal, iso 와 cyclo 등 세 가지 pentane 에 대하여 그 相對的인 cage 効果를 조사하여 分子構造차이에 起因하는 相對的 効果를 발표하였다. 本實驗에서는 單-용매 *n*-hexane 을 사용하고 용질로서  $CH_3I$  와  $C_2H_5I$  두 가지를 택하여 鎖長이 서로 다른 radical 들 사이에 예상되는 차이점을 조사하였다.

#### II. 實 驗

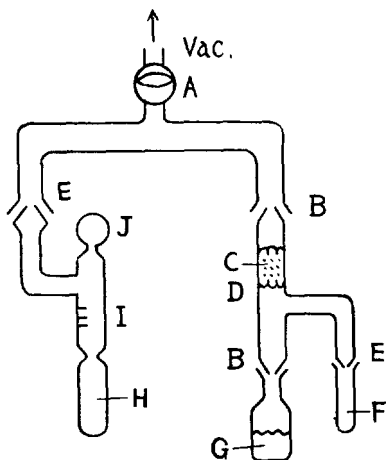
1. 精製: E. Merck 製  $C_2H_5I$  와  $CH_3I$  는 前<sup>(4)</sup>實驗에서와 같은 方法으로 정제하였고 E. Merck 製 *n*-Hexane 은 同容量의 濃黃酸과 섞어서 12時間 以上 격렬히 교반하고 褐色色이 안생길 때까지 새 황산으로 가리주면서 교반을 계속하였다. 황산을 분리한다.

다음에 물, 5% NaHCO<sub>3</sub> 수용액, 물의 순서로 씻고 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 것을 Todd column에서 증류하였다.

<sup>131</sup>I는 NaI 용액으로 만들었으며 specific activity는 1 mc/ml 정도였다. 和光製인 NaI, CCl<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 등은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 照射源: 混成波長인 殺菌用 紫外線燈(東芝製)을 사용하였으므로 actinometry에 의하여 每秒當의 photon數를 정할 수 없었고 이 실험에서는 照射時間에 따르는 化學量만으로 相對的 效果를 비교하였다.

3. 試料의 준비: 아래 그림과 같이 外徑 10mm, 두께 1mm의 石英管을 graded seal로 外徑 8mm pyrex管에 연결하고 그 端에 外徑 4mm管을 붙여서 얇은 glass bulb를 만들었다. 全體의 길이는 25~30cm가 되었다. CH<sub>3</sub>I (or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) 1 mole%를 含有하는 hexane 용액 3ml를 pyrex thimble에 취하여 高真空장치에 ground joint로서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>층을 통하여 연결한다. 따로 I<sub>2</sub>를 넣기 위하여 0.012M NaI 수용액을 만들고 그 0.5ml와 약간



- A. Stop-cock
- B. 14/35ground joint
- C. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- D. Glass wool
- E. 10/30
- F. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+NaI
- G. CH<sub>3</sub>I or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I in hexane
- H. Quartz
- I. Graded seal
- J. Glass bulb

량의 NaI<sup>131</sup>를 섞어서 外徑 10mm pyrex 관에 넣고 이물 water bathing 한 채 관에는 다른 공기를 吹入하여 용매인 물을 증발시켜 NaI 결정을 만든 다음에 여기에 과량의 산화제 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 넣고 이를 진공장치에 연결한다. degassing 조작이 끝나면 試料는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>층을 통하여 照射用 石英 cell에 진공증류이동한다. NaI+K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 작은 불로 가열하면 산화생성물인 I<sub>2</sub>도 진공증류이동하

여 石英 cell에 옮겨진다. 이 때 3ml 속에 들어 있는 I<sub>2</sub>의 농도는 약 10<sup>-2</sup> M 정도되게 조절하였다.

Degassing 할 때에 試料의 冷却固化에는 액체질소를 사용하였고 試料를 眞空封入하여 떼어내는 조작도 액체질소온도에서 하였다. 試料에 대한 U. V. 照射, 그리고 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액과 CCl<sub>4</sub>에 의하여 有機無機 두 층으로 분리하여 radioactivity 측정에 관하여는 前에(4)는 하였다.

4. 機器: Beckman D. U. Spectrophotometer에 의하여 540mμ에서 吸光係數 900 l·cm<sup>-1</sup>·mole<sup>-1</sup>로서 I<sub>2</sub>를 決定하였다(4). 이 때 封入된 30cm 길이 試料용기를 그대로 cell compartment에 넣어야 하므로 一面이 뚫린 7cm×15cm×40cm 黑箱子에 黑布를 덮은 것으로 전체를 遮光하였다. 이 실험에 사용된 外徑 10mm 石英 cell과 Beckman quartz cell 사이에는 補正이 필요하였다.

5. Data: Johnston(5)의 方法에 의하여 교환반응속도 R을 다음과 같이 계산하였다.

$$-2.303 \left[ \frac{\log(1-F)}{t} \right]_0 = R_0 \left[ \frac{(C_2H_5I)_0 + 2(I_2)_0}{2(C_2H_5I) \times (I_2)_0} \right] \quad (1)$$

여기서 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I)<sub>0</sub> >> (I<sub>2</sub>)<sub>0</sub> 이므로

$$R_0 = 2 \times 2.303 \left[ \frac{-\log(1-F)}{t} \right]_0 (I_2)_0 \dots \dots \dots (2)$$

$$F = \frac{(c/m \text{ organic})_{\text{phot}} - (c/m \text{ organic})_{\text{Dark}}}{\text{total } c/m}$$

(I<sub>2</sub>)<sub>0</sub>는 初濃度,  $\left[ \frac{-\log(1-F)}{t} \right]_0$ 는 t=0에 대하여 外挿한 값이다(c/m organic). Phot.는 有機層에 분리된 activity이며 phot와 dark는 각각 photolyzed, dark reaction을 표시한 것이다. 자외선의 照射 없이 일어난 교환반응을 고려해야 하므로 每 run dark reaction을 併行하였다.

結果 및 考察

Table. Exchange Reaction between R-I and II<sup>131</sup> in n-hexane.

R=CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Irr. time (min.)	(I <sub>2</sub> ) × 10 <sup>3</sup> moles/l		Org. % photolyzed		Org. % Dark		F %		-log(1-F)	
	M	E	M	E	M	E	M	E	M	E
0	1.14	1.15							0.55	0.31
10	1.37	1.26	90.8	81.9	24.2	36.0	66.6	45.9	0.476	0.267
20	1.83	1.75	90.2	71.9	23.2	36.0	62.2	35.9	0.423	0.193
30	2.20	2.20	86.5	78.1	28.0	47.7	58.5	30.4	0.382	0.157
60	2.79	2.70	82.0	71.9	25.7	47.7	56.3	24.2	0.360	0.121
120	4.84		68.7		31.3		37.4		0.203	

M; CH<sub>3</sub>, R<sub>0</sub>(M)=2.9×10<sup>-4</sup> mole. l<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>.  
E; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, R<sub>0</sub>(E)=1.64×10<sup>-4</sup> mole. l<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>.

Table 에서  $CH_3I$ 와  $C_2H_5I$ 에 대하여 우선  $I_2$ 의 生成 速度를 보면 差異가 거의 없다. 이것은  $I_2$ 形成의 precursor인 I atom의 生成速度가  $CH_3I$ 와  $C_2H_5I$ 의 두 경우 큰 차이가 없음을 뜻한다. 한편 교환速度를 비교하면  $CH_3I$ 의 경우가  $C_2H_5I$ 의 경우 보다 빠르다고 結論할 수 있으며 이것은 작은  $CH_3$  radical이 큰  $C_2H_5$  radical 보다 cage wall을 더 쉽게 벗어나리라는 예상과 일치하는 結果이다.

#### References

1. S. Aditya and J. E. Willard *J. A. C. S.* **79**, 3367, (1957).
2. R. L. Strong and J. E. Willard *J. A. C. S.* **79** 2098, (1957).
3. R. H. Luebbe and J. E. Willard *ph. D. thesis* (1958).
4. J. H. Choi and J. E. Willard *J. of Kor. Chem. Soc.* vol 6, 125 (1962).
5. F. Johnston and J. E. Willard "Cage effect in the photolysis of  $C_2H_5I$ " (un-published result).