

《Note》

## 炭化水素內에서의 Alkyl Iodides 의 光分解에서 II<sup>(1)</sup>과 Alkyl Iodides 間의 交換反應

먼저<sup>(1)</sup> 용매로써 Normal, Iso와 Cyclo 등 세 가지 Pentane 에 대하여 그 相對的인 Cage 效果를 조사하기 위하여 이들 용매에 녹아있는 Ethyl Iodide 와 I<sub>2</sub> 사이의 2537 Å 光分解에 의한 Exchange Rate 를 조사하고 다시 單一용매<sup>(2)</sup>인 n-Hexane 을 사용하고 용매로서 CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I 두 가지를 택하여 鎖長이 서로 다른 Radical 들 사이에 예상되는 차이점을 조사한 바 있으나 이 때 사용된 U. V. 源과 照射容器的 조건이 前者와 극단적으로 달랐던 환경 때문에 몇 가지 해석하기 어려운 結果를 발견하였다. 이들 結果를 다시 整理檢討하기 위하여 前實驗<sup>(1)</sup>과 거의 同一한 조건을 갖추면서 再實驗하였다.

實驗에서의 精製, 照射源, 試料의 준비, 機器 그리고 Date 等 項目에 對하여 前實驗<sup>(1,2)</sup>에서 논하였으므로 생략한다.

### 結 果

Hamill 과 William<sup>(3)</sup> 그리고 Lubbe 와 Willard<sup>(4)</sup> 등의 實驗조건과 對照하기 위하여 Light Flux 을 조절하였다. 卽 U. V. 燈과 試料사이의 거리를 조절하고 被照射面積을 줄임으로써 이들 實驗에서의 Light Flux 와 같은 조건을 가질 수 있었다.

Pure Ethyl Iodide 에 對하여 Additive 인 I<sub>2</sub> 가 없는 경우, 있는 경우와 Ethyl Iodide 의 Hexane Solution 에 對하여 같은 方法으로 하여 Table 1 과 같은 結果를 얻었다.

**Table 1. Initial Rate for The Production of I<sub>2</sub> In the Photolysis of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I and of that in Hexane with and without Added I<sub>2</sub> at Room Temp.**

Additives	No. of Runs	Initial Rate μ-mole/hr. 3ml	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	None	5	43±3 (0.33) <sup>a</sup>
	I <sub>2</sub>	4	10±1 (0.06) <sup>a</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I in Hexane	None	3	18±2
	I <sub>2</sub>	3	5.1±0.5 (0.4) <sup>b</sup>

a: Lubbe's data

b: In the case light flux was controlled.

前實驗<sup>(2)</sup>의 結果를 고려하며 이번에는 Light Flux 를 1/10 로 줄인 0.4 μ mole/hr. 3 ml 를 사용하여 前과

같은 方法에 의하여 Methyl Iodide Ethyl Iodide 의 各 Hexane Solution 에 對하여 I<sub>2</sub> 의 Percentage Exchange 를 測定하고 Table 2 에서 前 實驗의 結果와 비교하였다.

**Table 2. Exchange Between Alkyl Iodide and II<sup>(1)</sup> in Hydrocarbon by U. V. Light at Room Temp.**

Length of Photolysis Hour.	Methyl Iodide Activity %	Ethyl Iodide Activity %
1/6	90.8 <sup>a</sup>	81.9 <sup>a</sup>
1/3	34.5 90.2 <sup>a</sup>	21.4 71.9 <sup>a</sup>
1/2	86.5 <sup>a</sup>	78.1 <sup>a</sup>
2/3	62.6	44.1
1	32.0 <sup>a</sup>	71.9 <sup>a</sup>
1.2	87.3	63.6
2	93.1 68.7 <sup>a</sup>	80.2

a: Previous work.

Dark Reaction 의 Exchange Percent 는 平均 3% 이하였으며 이번실험에서의 좀더 向上된 抽出方法과 Counting 에 사용된 시험관의 汚染除去에 極端한 주의 를 하여 上記 %를 극소로 줄일 수 있었다.

Pure Ethyl Iodide 와 농도가 1/100 인 Hydrocarbon Solution 에서의 I<sub>2</sub> 生成의 初速度를 비교(Table 1)하면 2.5:1 이 되는 것을 보면 농도에 무관한 관계임을 말하고 있다. Additive I<sub>2</sub> 에 의한 Effect 를 보면 初速度가 Additive(none)에 비하여  $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{3.5}$  로 줄고 있는 것은 Hamill<sup>(3)</sup>이나 Willard<sup>(4)</sup> 등의 結果와 一致하고 있다. 이것은 Cage 를 벗어난後 Thermalized 된 Alkyl Radical 이 R·+I<sub>2</sub>→RI+I 와 같은 반응을 하여 결국 Net Rate of I<sub>2</sub> Production 이 감소하기 때문이라 생각된다.

Table 1 에서의 初速度는 觀測된 平均속도를 Time t 에 對하여 Plot 한 것을 t=0 에서 外插한 값으로 定하였다.

Additive 인 I<sub>2</sub> 를 Alkyl Iodide 에 加할때 (NaI + Na I<sup>(5)</sup>)와 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 의 Mixture 를 Flame 으로 가열하여 Vacuum Transfer 하는 過程이나 Degassed Sample 이 石英管에 Vacuum Transfer 될때의 眞空度의 良否, 그리고 Photolysis 와 같은시간 Dark Room 에 放置한 동안 常溫에서의 Thermal Exchange 의 가능성 등이 Dark Reaction 을 고려할 理由가 될 것이다.

Photolysis 가 進行되면 I<sub>2</sub>, HI 가 生成 증가됨에 따

라 I<sup>51</sup>의 Inorganic Combination 으로 남아있는 비율이 줄으므로 Percentage Exchange/*t* 가 *t* 증가에 따라 감소하고 있다. Additive I<sub>2</sub>의 농도는 Vacuum Technique Error 범위 내에서  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$  mole/l 로 조절되었다.

前<sup>(4)</sup>과 같은 방법에 의하여 R이 Rate of Exchange Reaction 이라면

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

여기서  $(C_2H_5I)_0 > (I_2)_0$  이므로

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

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

$(I_2)_0$ 는 처음농도,  $\left[ \frac{-\log(1-F)}{t} \right]_0$ 는  $t=0$ 에 대하여 extrapol한 값이다.

Table 2에 의하여 계산한  $\frac{-\log(1-F)}{t}$ 의 값들은 Ethyl과 Methyl에 대하여 각각

Table 3.  $-\log \frac{(1-F)}{t}$  Vs. T.

time(hr.)	1/3	2/3	1.0	2	R <sub>0</sub>
$\frac{-\log(1-F)}{t}$					
{ Ethyl	0.32	0.38	0.37	0.35	
{ Methyl	0.56	0.65	0.74	0.58	

外挿한 값은 Methyl은 0.46과 Ethyl은 0.27이다.

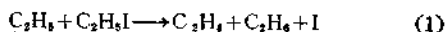
$R_0 = 2.35 \times 10^{-3}$  mole/hr. *l* for Methyl

$1.39 \times 10^{-3}$  " for Ethyl

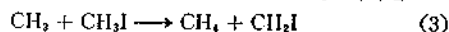
Methyl iodide의 경우가 거의 2배가량이나 빠르다.

### 討 論

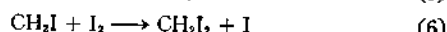
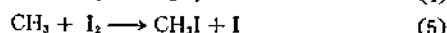
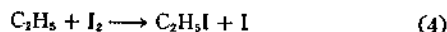
Alkyl Iodide의 光分解에 의한 主生成物은 Alkyl Radical과 함께 Ethyl에서는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HI와 I<sub>2</sub>등인데 反하여 Methyl에서는 CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>I와 I<sub>2</sub>가 각각 Hot Process에 의하여 生成된다. Ethyl<sup>(4,5)</sup>에서는



와 같은 반응이 예상됨에 대하여 Methyl에서는



과 같은 반응이 (1)반응과 對應한다고 가정한다면 Hot Radical이 Cage를 벗어나와 Solvent分子와 충돌하여 Thermalize된 다음에 Additive I<sub>2</sub>와 Ethyl, Methyl Radical들은



과 같은 交換반응을 한다. Methyl에서 (5), (6)이서로 合衡한 것이 되는데, Ethyl에서는 生成된 HI에 의하여 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + HI → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + I (7)

(7)반응은 Percentage Exchange를 증가시키는 데 도움이 되지를 못한다.

Table 3에서 Methyl의 경우 그 Exchange Rate가 Ethyl에 비하여 빠른 결과가 나오고 있는 것이 以上の豫想과 一致한다고 볼 수 있을 것이다. 分子크기가 작은 CH<sub>3</sub>·가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>보다 쉽게 Cage를 벗어날 수 있다는 조건도 함께 이 실험의 결과를 설명할 수 있을 것이다.

### 參 考 文 獻

- (1) J. H. Choi and J. E. Willard, *J. Kor. Chem. Soc.*, **6**, 125 (1962)
- (2) J. H. Choi *J. Kor. Chem. Soc.*, **10**, 43 (1966)
- (3) D. L. Bunbury, R. R. William, W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6228 (1956)
- (4) R. H. Lubbe and J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 765 (1959)
- (5) R. J. Hanrahn and J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2434 (1957)

原子力研究所

崔 載 鎭

(1967. 3. 11 受理)