

안을 表하는 이다.

引用 文 獻

1. (a) W.J. Skraba, J.C. Burr, Jr. and D.N. Hess: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1295(1953)
- (b) W.R. McDonell and A.S. Newton: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4651(1954)
- (c) W.R. McDonell and S. Gordon: *J. Chem. Phys.*, **23**, 208(1955).
- (d) W.R. McDonell: *ibid.*, **23**, 208(1955)
- (e) G. Meshitsuka, K. Ouchi, K. Hirota and G. Kusumoto: *J. Chem. Soc. Japan*, **78**, 129(1957)
2. (a) G. Meshitsuka and M. Burton: *Radiation Research*, **8**, 285(1958)
- (b) G.E. Adams and J.H. Baxendale, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4215(1958)
3. N.N. Lichtin: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1449(1959).
4. Sang Up Choi, N.N. Lichtin and J.J. Rush: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3225(1960).
5. R.T. Sanderson: "Vacuum Manipulation of Volatile Compounds," John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 1948.
6. Sang Up Choi: Ph. D. Thesis, Purdue University, Lafayette, Indiana, U.S.A., 1957
7. H.A. Schwarz and A.O. Allen: *Nucleonics*, **12**, 58(1954)
8. (a) R.M. Lazo, H.A. Dewhurst and M. Burton: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1370(1954)
- (b) C. J. Hochandel and J. A. Ghormley: *ibid.*, **21**, 880(1953)
- (c) R.H. Schuler and A.O. Allen: *ibid.*, **24**, 56(1956).

니트로 벤젠 溶液 및 1,2,4-트리클로로 벤젠 溶液內에서의
브롬화갈륨과 브롬화수소 또는 브롬화메틸과의 相互作用

崔 相 業*

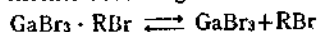
(1962. 3. 17. 受理)

Interaction of Gallium Bromide with Hydrogen Bromide and Methyl Bromide in Nitrobenzene and in 1,2,4-Trichlorobenzene.

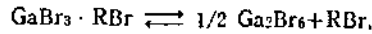
By Sang Up Choi

Department of Chemistry, Yonsei University

The solubilities of hydrogen bromide and methyl bromide in nitrobenzene and in 1,2,4-trichlorobenzene have been measured in the presence and absence of gallium bromide. When gallium bromide does not exist in the system, the solubilities of HBr and MeBr in nitrobenzene are greater than in 1,2,4-trichlorobenzene, indicating the greater basicity of nitrobenzene than 1,2,4-trichlorobenzene. When there exists gallium bromide in the system, the addition compounds, GaBr₃·HBr and GaBr₃·CH₃Br, have been found to exist in solution. The addition compound of GaBr₃·HBr is stable in nitrobenzene but unstable in 1,2,4-trichlorobenzene. On the other hand the addition compound of GaBr₃·CH₃Br is unstable in both solvents. All of these unstable addition compounds dissociate into components to large extents according to one of the following equilibria or both:



*延世大學校 理工大學 化學科



where R denotes either hydrogen atom or methyl group.

緒 論

gallium bromide가 Friedel-Crafts 反應에 對한 比較的 순한 觸媒인을 Brown 教授 研究室에서 發見 하였다. 1) 卽 브롬화갈륨은 브롬화알루미늄과 달라서 Friedel-Crafts 反應에서 副反應을 일으키지 않는 比較的 弱한 觸媒이므로 反應機構를 調査하는데 쓰기 좋은 觸媒이다. 그 反應機構를 明確히 알기 爲하여 여러 研究者들이 2) 反應速度論的 研究을 하였을 뿐 아니라 著者는 브롬화갈륨과 aromatic 炭化水素와 사이 에 생기는 complex 物 HBr 이 存在할 때와 存在하지 않을 때의 두 境遇에 對하여 研究하였고 3) 또 브롬

에서의 昇華, vacuum transfer, vacuum seal 등은 一般眞空操作法에 따랐다. 6,7)

니트로벤젠 (Baker Chemical Co. 製品, purified grade)과 1,2,4-트리클로로벤젠 (Eastman Organic Chemicals 製品, practical grade)은 "Drierite"를 用 해서 脫水하고 Todd 蒸溜塔으로 分溜한 다음 Drierite 와 함께 保管하였다.

브롬화水素 (Matheson Co. 製品)와 브롬화메틸 (Matheson Co. 製品)은 商品化되어 있는 樽크를 眞空實驗裝置에 直接 連結하여 必要한 量을 眞空裝置안 에 導入하였다. 이 때에 脫水의 目的으로 樽크와 眞空實驗裝置 사이 에 P₂O₅의 吸着柱를 裝置하였다.

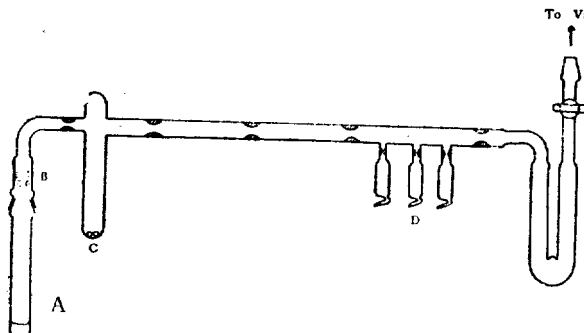


Fig. 1—Apparatus for preparation of gallium bromide.
A: Br₂+P₂O₅, B: glass wool, C: metallic gallium,
D: ampoules for gallium bromide.

화갈륨과 브롬화水素 또는 브롬화메틸간의 Br-交換 反應에 關하여도 研究하였다. 4)

本 研究는 브롬화갈륨과 브롬화水素 또는 브롬화메틸이 니트로벤젠 溶液 또는 1,2,4-트리클로로벤젠 溶液內에서 어떠한 相互作用을 하는가를 보기 爲한 實驗이다. 本 研究는 HBr 또는 CH₃Br의 溶解度를 브롬화갈륨이 있을 때와 없는 때의 두 境遇에 對하여 測定함으로써 이루어졌다.

實 驗

物質의 精製: 브롬화갈륨은 갈륨金屬과 Br₂를 眞空裝置안에서 直接 反應시킴으로써 合成하였다. 5) 合成이 끝난 다음에 眞空內에서 順次的으로 昇華시켜 精製하고 끝이 깨지기 쉬운 甕 樽 안에 適當한 量을 transfer 한 다음 그 甕 樽을 眞空에서 封한다. 이 때 에 쓴 裝置의 大略을 그림 1에 表示하였으며 眞空中

眞空裝置: 本 研究에서 使用한 眞空裝置의 重要한 部分을 그림 2에 圖示한다. 2個의 水銀柱 壓力計(E 및 N)에는 水銀酒가 있어서(그림에는 表示하지 않았음) 壓力計의 水銀面을 一定한 點(F 및 M)까지 上下시킬 수 있게 되어 있다. 反應器(K)는 5.5°, 19°, 25° 또는 40°의 恒溫 bath 안에 들어 있으며 反應器內에는 유리 에 封入한 磁石막대기가 들어 있어서 反應溶液을 磁石 L의 回轉에 依하여 저어줄 수 있게

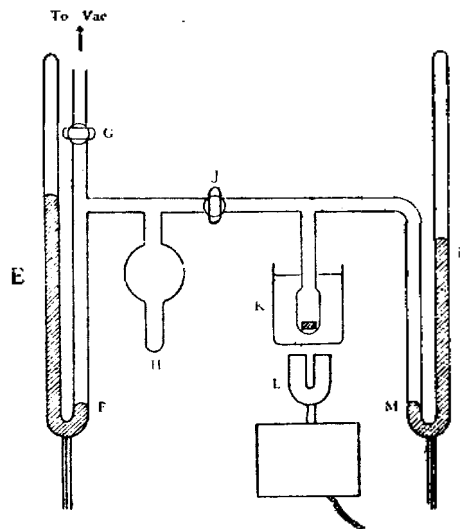


Fig. 2—Apparatus for solubility measurements.
E, N: Manometers, G, J: stopcocks, H: gas storage bulb, K: reaction vessel in constant temperature bath, L: horse-shoe magnet, F, M: marks on manometers.

기 때문에 이 값을 계산하기 위하여는 外插法을 길게 써야 한다. 그러므로 k_{id} 의 計算値는 誤差가 커질지 모르나 k_{obs}/k_{id} 의 값은 意味가 있을 것이다. 即 이 비가 작을수록 溶媒와 HBr 사이의 相互作用이 센 것을 意味한다. 그러므로 表 I을 보아 알 수 있는 바와 같이 HBr은 1,2,4-트리클로로벤젠 보다 니트로벤젠과 더 센 相互作用을 한다고 結論을 내릴 수 있다. HBr과 溶媒와의 이 相互作用을 acid base interaction으로 생각하면 니트로벤젠은 1,2,4-트리클로로벤젠보다 센 鹽基라고 結論할 수 있으며 이것은 니트로基와 鹽基基의 inductive effect로부터豫期되는 바와 一致한다.

이 實驗結果를 몇가지 炭化水素에 對한 k_{obs}/k_{id} 의 값과 比較한 것을 表 I에 실었다. 이 表를 보아 다음과 같이 結論할 수 있다. 即 니트로벤젠은 벤젠 또는 클루엔 보다 더 센 鹽基이지만 1,2,4-트리클로로벤젠은 鹽基性이 弱하여 aliphatic 炭化水素와 비슷한 程度이다.

TABLE I
Henry's Law Constants for Hydrogen Bromide over Some Organic Compounds

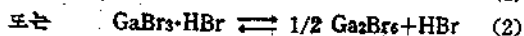
Solvent	Temp., °C	k_{obs}/k_{id}
n-Hexane ^a	25	1.05
1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ ^b	19	1.07
Benzene ^c	5.5	0.50
C ₆ H ₅ NO ₂ ^d	5.5	0.42
Toluene ^e	0	0.43
m-Xylene ^f	0	0.37
Mesitylene ^g	0	0.34

^aRef. 10 ^bThe present studies ^cRef. 3 ^dRef. 11

브롬화갈륨 존재하에 니트로벤젠에서의 브롬화水素의 溶解度: 브롬화갈륨을 니트로벤젠에 녹인 溶液에 19°에서 HBr을 加하여 잘 때에 元來의 연노란色 溶液이 붉은 色을 띠게 되고 더 나가서는 褐色으로 變함을 보았다. 그러나 分離된 二層으로 되지 않는 다. HBr을 加한 뒤 마다 反應器內의 壓力을 測定하고 HBr의 分壓을 HBr/GaBr₃의 몰比에 對하여 點示한 結果 그림 4와 같은 結果를 얻었다. 이 結果로부터 溶液內에 (GaBr₃·HBr)_n으로 表示되는 complex가 存在함을 알 수 있다.

HBr/GaBr₃의 몰比가 작은 部分에서 若干의 HBr 分壓이 觀測된 것으로 보아 이 complex는 조금 解離하고 있음을 알 수 있다. 이 解離가 다음의 式

의 어느 하나로 表示된다고 假定하고 그 各各에 對한 complex의 instability constant K_1 및 K_2 를 計算하기로 한다.



HBr/GaBr₃의 몰比가 작은 部分에서 觀測된 HBr

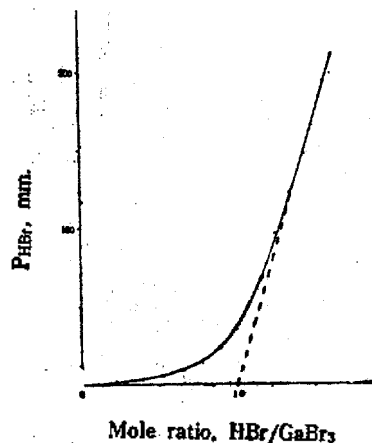


Fig. 4—Solubility of hydrogen bromide in a solution of gallium bromide in nitrobenzene at 19.0°.

分壓은 溶液內에 있는 遊離 HBr의 量에 比例한다고 생각하고 그 比例常數는 HBr/GaBr₃의 몰比가 큰 部分에서 觀測된 直線部分의 기울기와 같다고 생각한다. 그러면 溶液內에서 complex를 이루고 있는 HBr의 量을 算出할 수 있고 따라서 K_1 및 K_2 의 값을 求할 수 있다. * 計算結果를 綜合하여 表 II에 나타냈다. 이 表에서 K_1 값과 K_2 값이 比較의 一定함을 볼 수 있다. (GaBr₃·HBr)_n, (GaBr₃·HBr)₃ 등과 같은 complex의 生成 및 解離는 假定하여 보았으나 이때의 값은 變動이 甚하여(3~6倍 또는 그 以上の 範圍內의 여러 값을 가짐) 一定值를 보여주지 않는다. 따라서 이 溶液內에는 GaBr₃·HBr로 表示되는 complex가 存在하며 이 complex가 式 1 또는 2에 依하여 조금 解離하고 있다는 結論을 내릴 수 있다.

*HBr/GaBr₃의 몰比가 큰 部分에서의 直線은 $P_{HBr} = 338m$ (P_{HBr} 은 HBr의 分壓이고 m 은 HBr/GaBr₃의 몰比이다)로 表示된다. 따라서 HBr/GaBr₃의 몰比가 작은 部分에서 測定된 P_{HBr} 의 값을 위의 式에 代入하면 그때의 m 값 即 遊離 HBr의 몰比를 알 수 있고 따라서 그의 濃度를 計算할 수 있다. 그렇게 되면 GaBr₃·HBr의 濃도와 complex를 이루지 않은 GaBr₃ 또는 Ga₂Br₆의 濃度도 計算할 수 있으며 따라서 K_1 및 K_2 의 값을 算出할 수 있다.

TABLE III
Instability Constants of GaBr₃·HBr in Nitrobenzene at 19.0°

P _{HBr} , mm.	HBr/GaBr ₃		K ₁ × 10 ³	K ₂ × 10 ³
	Total HBr	Free HBr		
9.0	0.65	0.027	6.4	12
15.0	0.77	0.044	6.6	14
23.0	0.89	0.068	6.0	13
35.0	1.00	0.10	5.1	17
53.0	1.09	0.16	4.3	19
68.0	1.16	0.20	3.3	19

*GaBr₃=0.794 mmole; C₆H₅NO₂=2.00ml.

브롬화갈륨 존재 하에 1,2,4-트리클로로벤젠에서의 브롬화수소의 용해도: 브롬화갈륨을 1,2,4-트리클로로벤젠에 녹인 용액에 대하여서도 19°에서 브롬화수소의 용해도를 조사하였다. HBr을 가함에 따라 원래의 연노란색이 차차 붉은 색을 띠게 되고 더 나가서는 적색으로 변하였다. 이 현상에 HBr의 분압을 HBr의 몰분수에 대하여 표시한 결과는 그림 5의 직선과 같다. 이 직선의 기울기로부터 구할 수 있는 HBr의 용해도는 브롬화갈륨이 존재하지 않는 때(그림 5의 점선) 보다 큼을 알 수 있다. 용해도가 본 가

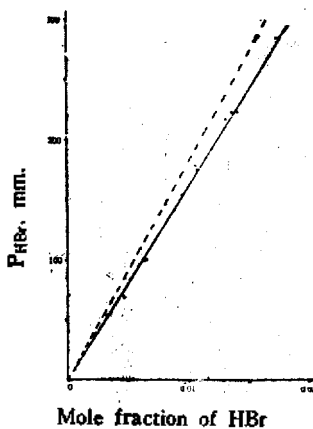


Fig. 5—Solubility of hydrogen bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19.0° in the presence and absence of gallium bromide.

Solid line: HBr-CaH₃Cl₃-GaBr₃
broken line: HBr-CaH₃Cl₃

담은 용액 내에서 브롬화수소가 브롬화갈륨과 complex를 형성하기 때문이라고 생각된다. 즉 어떤 한 압력에서의 용해도의 증가는 용액안의 complex의 몰과 같다고 생각된다. 그리고 그 complex를 GaBr₃·HBr

로假定하고 또 그의 解離가 위의 式1 또는 2에 依한다고 假定하면 그 complex의 instability constant K₁ 및 K₂를 計算할 수 있다. * 計算結果를 綜合하여 表III에 나타냈다. 이 表에서 K₁ 값과 K₂ 값이 比較的 一定함을 볼 수 있다. ** (GaBr₃·HBr)₂ (GaBr₃·HBr)_n 등과 같은 complex의 生成 및 解離도 假定하여 보았으나 이 때의 K 값은 變動이 甚하여(約 8倍 또는 그 以上の 넓은 範圍에 퍼져 있다) 一定值을 보여 주지 않는다.(表에는 나타내지 않았다) 따라서 이 溶液內에서는 不安定한 complex GaBr₃·HBr이 生じて 그 것이 式1 또는 2로 表示되는 바와 같은 解離를 한다고 結論할 수 있다.

니트로벤젠溶液과 1,2,4-트리클로로벤젠溶液을 比較하면 니트로벤젠이 鹽基性이 더 크기 때문에 HBr과의 相互作用이 強하고 따라서 위의 平衡1 또는 2가 1,2,4-트리클로로벤젠溶液에서 더 바른 편으로 기울어지기 쉬운 것으로 豫想되지만 K의 實測値는 이와 反對이다. 그 理由는 aromatic 炭化水素(Ar)는 ArH + BrGaBr₃ 또는 ArH + BrGa₂Br₃과 같은 σ-complex를 形成하지만 鹽基性이

TABLE IV
Data for the System of Gallium Bromide-Hydrogen Bromide-1,2,4-Trichlorobenzene at 19.0°

GaBr ₃ mmole	P _{HBr} , mm.	Mole fraction ^a of HBr × 100	K ₁	K ₂
0.267	100	0.654	0.7	1.3
	179	1.06	1.6	3.1
	224	1.41	0.8	1.6
0.335	69.5	0.466	0.7	1.2
	176	1.07	1.5	2.5
	218	1.31	1.7	2.9
0.227	99.0	0.632	0.7	1.5
	155	0.950	0.9	2.0
	224	1.36	1.0	2.1
	284	1.73	0.9	2.0

* C₆H₃Cl₃ = 2.00 ml.

* 어떤 한 HBr 분압(例로서 表IV의 100 mm.)에 對應하는 HBr의 몰분수(0.00654)과 純粹한 溶液에서의 HBr에 對한 計算值(Henry's law constant로부터의 計算值 即 100/(18.2 × 10³) = 0.00549)와의 差異(0.00105)는 complex 生成에 쓰인 HBr의 몰과 같다고 생각한다. 그러므로 GaBr₃·HBr의 濃도와 complex-를 이루지 않은 GaBr₃ 또는 Ga₂Br₃의 濃도도 計算할 수 있으며 따라서 K₁ 및 K₂의 값을 算出할 수 있다.

** 이 實驗에서는 아주 작은 溶解度를 測定하여야 하며 이 때의 實驗誤差가 크므로 따라서 K₁ 및 K₂ 값에 對한 誤差가 比較的 큰 것으로 생각된다.

없는 aliphatic 炭化水素는 σ -complex 을 만들지 않는다는 事實을¹¹⁾ 考慮에 넣으면 鹽基인 니트로벤젠은 $\text{GaBr}_3 \cdot \text{HBr}$ 과 鹽 相互作用을 하여 위에서 말한 平衡이 도리어 왼편으로 기울어지기 때문이라고 생각된다.

브롬화메틸의 溶解度: 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에서의 CH_3Br 의 溶解度도 여러 溫度에서

TABLE V
Henry's Law Constants for Methyl Bromide over Nitrobenzene and over 1,2,4-Trichlorobenzene.

Solvent	Temp., C°	Henry's law constant, 10 ³ mm.		
		$k_{obs.}$	$k_{id.}$	$k_{obs.}/k_{id.}^*$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	25.0	2.17	1.64	1.32
	19.0	1.79	1.34	1.34
	5.5	1.15	0.822	1.40
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	40.0	4.00	2.59	1.54
	25.0	2.46	1.64	1.50
	19.0	1.96	1.34	1.46

* The values of $k_{id.}$ were estimated from data reported by C.J. Egan and J.D. Kemp.¹²⁾

測定하였다. 그 結果를 綜合한 表Ⅴ에서 볼 수 있는 바와 같이 CH_3Br 도 1,2,4-트리클로로벤젠보다 니트로벤젠과 더 鹽 相互作用을 한다고 結論할 수 있다. 이것은 니트로벤젠이 1,2,4-트리클로로벤젠 보다 더 鹽基이기 때문이라고 생각된다.

브롬화메틸을 녹인 溶液에서의 브롬화메틸의 溶解度: 브롬화메틸은 니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠에 녹인 溶液에 19°에서 CH_3Br 을 加하여가

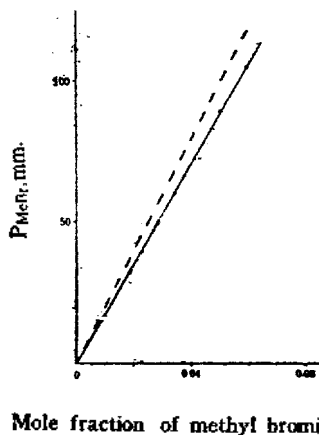
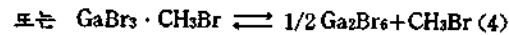


Fig. 6—Solubility of methyl bromide in nitrobenzene at 19.0° in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: $\text{CH}_3\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2-\text{GaBr}_3$, broken line: $\text{CH}_3\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

면서 그 溶解度를 調査하였다. 이 두 境遇에 모두 元來의 연노란色 溶液이 차차 붉은 色을 띄게 되고 더 나가서는 褐色으로 變함을 보았다. 그리고 이 때의 溶解度는 브롬화메틸이 存在하지 않을 때보다 큼을 볼 수 있다.(그림 6 및 7)

溶解度가 큰 까닭은 HBr 에서와 마찬가지로 溶液內에 브롬화메틸이 브롬화메틸과 complex 를 形成하기 때문이라고 생각된다. 그러므로 溶液內에서 不安定한 complex $\text{GaBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br}$ 이 생기고 그것이 다음의 式의 어느 하나에 依하여 解離한다고 假定하고 그 各各에 對한 complex 의 instability constants K_3 및 K_4 를 計算하였다.



計算方法은 HBr 의 境遇와 같으며 計算結果를 表Ⅵ 및 Ⅶ에 綜合하였다. 表에서 K_3 과 K_4 의 값이 비

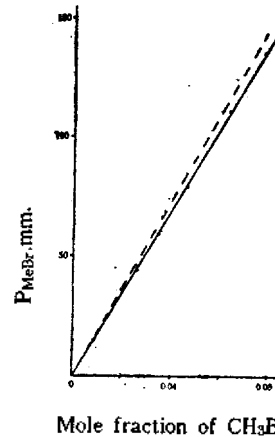


Fig. 7—Solubility of methyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19.0° in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: $\text{CH}_3\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-\text{GaBr}_3$, broken line: $\text{CH}_3\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$.

較的 一定함을 볼 수 있다. 이 때에도 $(\text{GaBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br})_2$, $(\text{GaBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br})_3$ 등과 같은 complex 의 生成 및 解離를 假定하여 보았으나 K 값이 變動이 커서(10배 또는 그 以上の 넓은 範圍에 퍼져 있다) 一定值를 보여 주지 않는다.(表에는 나타내지 않았다) 그러므로 이 溶液內에서도 不安定한 complex $\text{GaBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br}$ 이 생기고 그것이 式3 또는 4에 依하여 解離한다고 結論을 내릴 수 있다.

니트로벤젠 溶液과 1,2,4-트리클로로벤젠 溶液을 比較하면 前者에서의 K 값이 後者보다 작다. 이 結果는 니트로벤젠이 鹽基性이 더 크기 때문에 CH_3Br 과의

相互作用이 強하고 따라서 위의 平衡 3 또는 4가 니트로벤젠溶液中에서 더 바른 편으로 기울어지기 쉽다고豫想되는 바와 같 一致한다.

TABLE V

Data for the System of Gallium Bromide-Methyl Bromide-Nitrobenzene at 19.0°.

GaBr ₃ , m mole	P _{HBr} , mm.	Mole fraction* of CH ₃ Br×100	K ₁	K ₂
0.469	15.0	0.900	3.1	4.6
	25.0	1.45	6.4	9.4
	44.0	2.64	2.8	4.2
	59.0	3.48	3.9	5.9
	79.0	4.61	4.3	6.7
111	6.43	5.3	8.2	

* C₆H₅NO₂=2.00 ml

TABLE VI

Data for the System of Gallium Bromide-Methyl Bromide-1, 2, 4-Trichlorobenzene at 19.0°.

GaBr ₃ , m mole	P _{HBr} , mm.	Mole fraction* of CH ₃ Br×100	K ₃	K ₄
0.242	32.0	1.83	0.82	1.8
	60.0	3.42	0.71	1.7
	89.0	5.01	0.71	1.8
	105	5.96	0.52	1.5
0.267	29.0	1.65	1.03	2.1
	76.0	4.27	0.93	2.1
	113	6.27	0.91	2.2
0.335	56.0	3.26	0.90	1.8
	96.0	5.51	0.82	1.8
	122	7.02	0.64	1.5

* C₆H₃Cl₃=2.00ml

附 記

本研究는 著者가 在美時 University of Wisconsin에서 實驗한 結果이며 同大學校 大學院長 J.E. Willard 先生에게 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

引 用 文 獻

- 1) C.R. Smoot and H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6245 (1956)
- 2) C.R. Smoot and H.C. Brown, *ibid.*, **78**, 6249 (1956), H.C. Brown and C.R. Smoot, *ibid.*, **78**, 6255 (1956), Sang Up Choi and H.C. Brown, *ibid.*, **81**, 3315 (1959)
- 3) Sang Up Choi and H.C. Brown, Unpublished results.
- 4) Sang Up Choi and J.E. Willard, XVII I, U.P.A.C. Abstract A15 (1959)
- 5) W.C. Johnson and J.B. Parson, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1210 (1930)
- 6) R.T. Sanderson, "Vacuum Manipulation of Volatile Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1948.
- 7) Sang Up Choi, Ph.D. thesis, Purdue University Library, Lafayette, Indiana, U.S.A.
- 8) 崔相燦, 大韓化學會誌, **6**, 73 (1962)
- 9) J.R. Bates, J.O. Halford and L.C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **3**, 531 (1935)
- 10) E.R. Boedeker and C.C. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3234 (1950)
- 11) H.C. Brown and W.J. Wallace, *ibid.*, **75**, 6268 (1953)
- 12) C.J. Egan and J.D. Kamp, *ibid.*, **60**, 2097 (1938)