

니트로벤젠 용액 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용액 내에서의 브롬화겔륨과 브롬화에틸과의 상호작용[†]

崔 相 業*

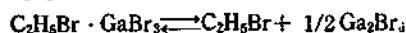
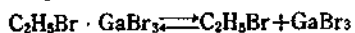
(1963. 2. 18 受理)

The Interaction of Gallium Bromide with Ethyl Bromide in Nitrobenzene and in 1,2,4-Trichlorobenzene

By Sang Up Choi

Department of Chemistry, Hanyang University

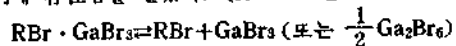
The solubility of ethyl bromide in nitrobenzene and in 1,2,4-trichlorobenzene has been measured at 19° in the presence and absence of gallium bromide. When gallium bromide does not exist in the system, the solubility of ethyl bromide in nitrobenzene is greater than in 1,2,4-trichlorobenzene, indicating the stronger interaction of ethyl bromide with nitrobenzene than with 1,2,4-trichlorobenzene. When there exists gallium bromide in the system, an unstable 1:1 complex, $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$, of gallium bromide with ethyl bromide is formed in the solution. The 1:1 complex in solution dissociates into the components to a large extent according to one of the following equilibria or both:



The stability of the 1:1 complex of ethyl bromide with gallium bromide is compared with that of the corresponding complex of methyl bromide.

序 論

브롬화겔륨과 브롬화수소 또는 브롬화에틸이 니트로벤젠 용액 또는 1,2,4-트리클로로벤젠 용액 내에서 어떠한 상호작용을 하는가에 대하여著者は 이미 研究한 바 있다¹⁾. 19°에서의 實驗結果 다음과 같은 平衡이 용액 내에 存在함을 알았다. (R=H 또는 CH₃)



브롬화겔륨과 브롬화알킬사이의 상호작용을 더욱 詳細히 究明하기 위하여는 이 研究를 브롬화에틸에 延長시킬 必要가 있다. 本 研究는 이 目的을 위하여 니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 브롬화에틸의 溶解度를 브롬화겔륨이 있을 때와 없을 때의 두 경우에 測定함으로써 이루어진 것이다.

實 驗

物質의 精製. 브롬화겔륨의 合成 및 精製方法은 前에¹⁾ 記述하였으므로 여기서는 省略한다. 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠의 精製法도 前술한바 있다¹⁾. 브롬화에틸은 無水 CaSO₄로 脫水한 다음 Todd column 을 써서 分溜하여 (reflux ratio=約 15:1) 精製한 다음 眞空裝置안에 保管하였다.

實驗裝置 및 溶解度測定方法—本 研究에 使用한 實驗(眞空)裝置는 前에¹⁾ 記述한바와 같다. 니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 브롬화에틸의 溶解度測定方法 및 브롬화겔륨이 이들 溶媒에 녹은 溶液에 대한 溶解度測定方法도 前에¹⁾ 詳述하였으므로 여기서는 省略한다.

結果 및 討議

니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 브롬화에틸의 溶解度—니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로-

[†]The Molecular Complexes II. (I: *This Journal* 6, 77(1962)).

*漢陽大學校 化學科

엔젠에 대한 브롬화에틸의 용해도를 19°에서測定하였다. 卽 一定量의 溶媒에 브롬화에틸을 加하여 가면서 그 系의 壓力을 測定하고 브롬화에틸의 分壓을 溶液中の 브롬화에틸의 濃分率에 대하여 點示함으로써 Henry's law constant를 求하였다. 그 結果를 Fig. 1 및 2에 나타내었다. 그림에서 實驗值가 Henry's law를 滿足함을 볼 수 있다. 各 溶媒에 대한 브롬화에틸의 Henry's law constant의 實驗值 K_{obs} 와 理想溶液에 대한 計算值 K_{id} . 그리고 그의 比 K_{obs}/K_{id} 를 Table I에 실었다. K_{id} 의 값은 브롬화에틸이 그 溫度에서 갖는 蒸氣壓과 같다. * K_{obs}/K_{id} 의 比가

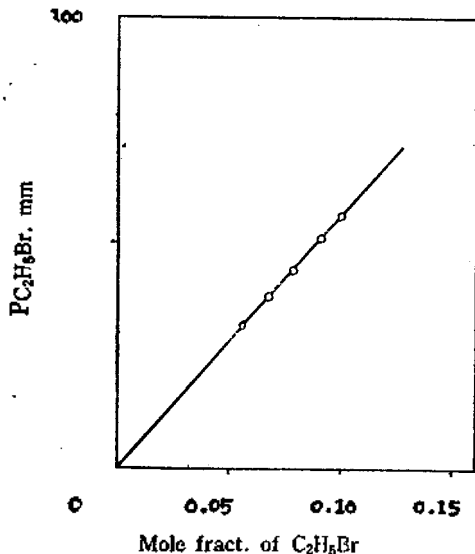


Fig. 1 Solubility of ethyl bromide in nitrobenzene at 19°

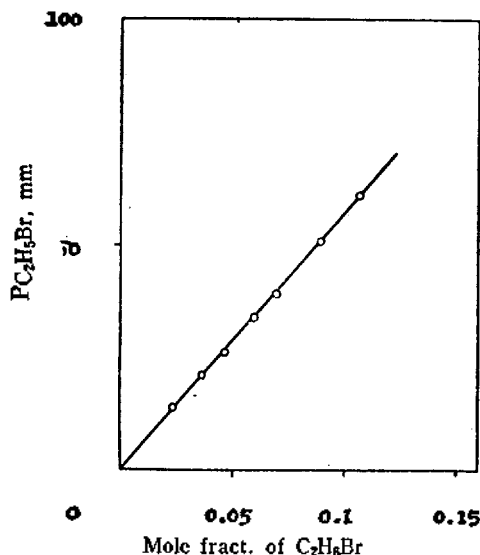


Fig. 2 Solubility of ethyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19°

작을수록 브롬화에틸이 그 溶媒에 더 잘 녹는 것을 意味하며 따라서 브롬화에틸과 그 溶媒사이의 相互作用이 더 세다는 것을 뜻한다. 그러므로 Table I의 實驗結果를 보아 알 수 있는 바와 같이 브롬화에틸이 1,2,4-트리클로로벤젠보다 니트로벤젠과 多少 더 強 相互作用을 한다고 結論할 수 있다.

Table I Henry's law constant for ethyl bromide over nitrobenzene and over 1,2,4-trichlorobenzene at 19°

Solvent	Henry's law const., mm.		K_{obs}/K_{id}
	K_{obs}	K_{id}	
$C_6H_5NO_2$	552	369	1.50
$C_6H_3Cl_3$	560	369	1.52

이 實驗結果를 브롬화에틸에 대한 前의 實驗結果와¹⁾ 比較한것을 Table II에 실었다. Table II에서 보는바와 같이 니트로벤젠은 1,2,4-트리클로로벤젠보다 브롬화에틸 및 브롬화에틸과 多少 더 強 相互作用을 함을 알 수 있다. 이 相互作用을 溶媒와 브롬화알킬간의 electron donor-acceptor interaction 卽 酸-鹼作用^{3,4,5)}으로 假定하면 니트로벤젠이 1,2,4-트리클로로벤젠보다 強 鹼基라고 할 수 있다.

Table II Henry's law constants for methyl bromide and ethyl bromide over nitrobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene at 19°

Solvent	CH_3Br^a	K_{obs}/K_{id}	$C_2H_5Br^b$	K_{obs}/K_{id}
	K_{obs} , mm.		K_{obs} , mm.	
$C_6H_5NO_2$	1.79×10^3	1.34	552	1.50
$C_6H_3Cl_3$	1.96×10^3	1.46	560	1.52

^a Reference 1. ^b The present study.

브롬화알킬의 니트로벤젠 溶液에 대한 브롬화에틸의 溶解度. — 브롬화알킬을 니트로벤젠에 녹인 溶液에 19°에서 브롬화에틸을 加하여 가면서 그 溶解度를 測定하였다. 브롬화에틸을 加함에 따라 元來의 연노란色 溶液이 차차 붉은 色을 띠게 됨을 보았다. 代表的인 實驗結果를 Fig. 3에 나타내었다. 이 實驗結果로부터 알 수 있는 바와 같이 브롬화알킬을 녹인 溶液에서의 브롬화에틸의 溶解度가 純粹한 溶媒에 대한 溶解度보다 크다. 이것은 溶液內에서 브롬화알킬과 브롬화에틸사이에 complex를 形成하기때문이라고 생각된다. 그러므로 브롬화에틸의 경우¹⁾와 비슷하게 생각하여 溶液內에 1:1 complex, $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ 이 생기고 그

*文獻 2에 報告된 값으로부터 브롬화에틸의 蒸氣壓을 算出하였다.

것이 다음의 두 식의 어느 하나에 의하여 解離한다고 假定하고 그 各各에 대한 complex의 instability constant K_1 및 K_2 를 前에 쓴 方法으로 計算하였다.



計算結果를 Table III에 綜合하였다. 表에서 K_1 및 K_2 의 값이 比較的 一定함을 볼수 있다.* 即 위에 말한

假定이 妥當함을 알수 있다. 1:1 complex, $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ 이 生成한다는 假定은 브롬화에틸과 브롬화갈륨 사이에 形成되는 1:1 complex¹⁾와 같을 뿐만 아니라 브롬화알킬과 브롬화알루미늄과 사이의 1:1 complex⁶⁾ 및 鹽化알킬과 3價化갈륨간의 1:1 complex⁷⁾와도 一致한다.

Table III Instability constants of $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ in nitrobenzene at 19°. (Eqns. 1 and 2)

GaBr ₃ , initial, mole l ⁻¹	P _{EtBr} , mm.	Mole fract. of C ₂ H ₅ Br × 100	C ₂ H ₅ Br, ^a free, mole l ⁻¹	1:1 complex, mole l ⁻¹	K ₁ , mole l ⁻¹	K ₂ , mole ^{1/2} l ^{-1/2}
0.193	52.0	9.62	0.959	0.020	8.3	14
0.191	58.5	10.9	1.08	0.028	6.3	11
0.186	71.0	13.4	1.32	0.053	3.3	6.5
0.184	79.0	14.8	1.47	0.050	3.9	7.6
				av.	5.4	10

^aC₂H₅Br, free=C₂H₅Br, total in liq. phase—C₂H₅Br, complexed.

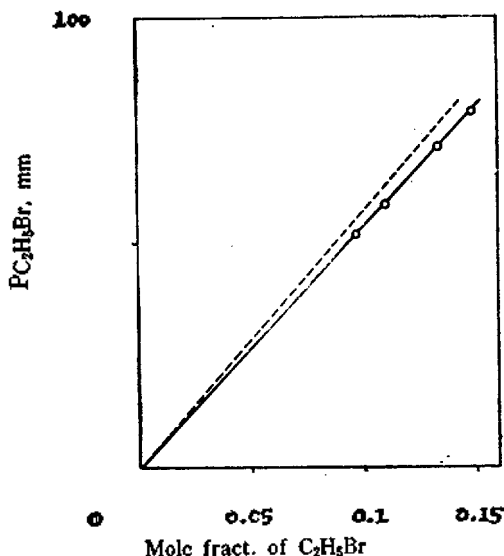
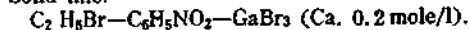


Fig. 3 Solubility of ethyl bromide in nitrobenzene at 19° in the presence and absence of gallium bromide

Solid line:



Broken line: $C_2H_5Br - C_6H_5NO_2$

Table IV Instability Constants of $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ in 1,2,4-Trichlorobenzene at 19°. (Eqns. 1 and 2)

GaBr ₃ , initial, mole l ⁻¹	P _{EtBr} , mm.	Mole fract. of C ₂ H ₅ Br × 100	C ₂ H ₅ Br, ^a free, mole l ⁻¹	1:1 complex, mole l ⁻¹	K ₁ , mole l ⁻¹	K ₂ , mole ^{1/2} l ^{-1/2}
0.072	45.0	8.19	0.722	0.013	3.3	9.4
0.070	58.0	10.6	0.938	0.022	2.0	6.8
0.069	71.0	12.9	1.15	0.020	2.8	9.2
0.068	79.0	14.5	1.30	0.034	1.3	5.0
				av.	2.4	7.6

^aC₂H₅Br, free=C₂H₅Br, total in liq. phase—C₂H₅Br, complexed.

브롬화갈륨의 1, 2, 4-트리클로로벤젠 용액에 대한 브롬화에틸의 溶解度. —브롬화갈륨을 1, 2, 4-트리클로로벤젠에 녹인 용액에 19°에서 브롬화에틸을 加하여 가면서 그 溶解度를 測定하였다. (Fig. 4) 브롬화에틸을 加함에 따라서 元來의 연노란색 용액이 차차로 붉은색을 띄게 됨을 보았다. 이에에도 그 溶解度가 純粹한 溶媒에 대한 溶解度보다 큼을 알수 있으며 이것도 니트로벤젠 용액에서와 마찬가지로 생각하여 1:1 complex, $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ 이 용액내에 생기기 때문이라고 생각하고 이 1:1 complex가 上記한 두 식의 어느 하나에 의하여 解離한다고 假定하여 그 complex의 instability constant K_1 및 K_2 를 算出하였다 (Table IV). Table IV에서 K_1 및 K_2 의 값이 比較的 一定함을 볼수 있다. 따라서 위의 假定이 妥當하다고 할수 있다.

*다른 組成을 가진 complex를 假定하고 그의 instability constant도 算出하여 보았으나 k 값이 一定치 않고 넓은 範圍에 퍼져 있음을 보았다.

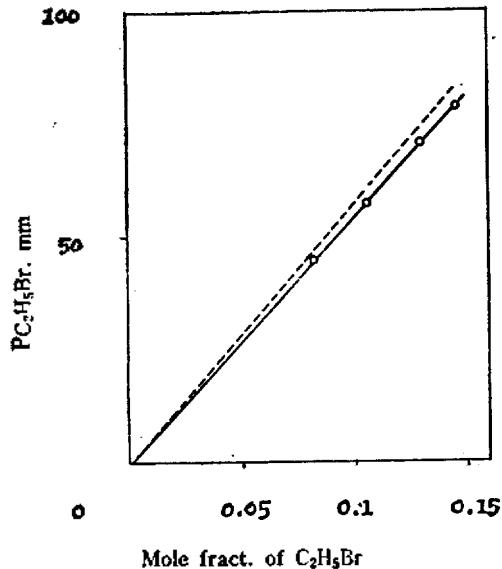


Fig. 4 Solubility of ethyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene in the presence and absence of gallium bromide.

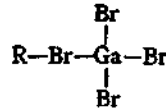
Solid line: $C_2H_5Br-C_6H_3Cl_3-GaBr_3$
(Ca. 0.07 mole/l)

Broken line: $C_2H_5Br-C_6H_3Cl_3$

브롬화알킬과 브롬화갈륨사이에 형성된 complex의 안정도. 본 실험결과와 브롬화메틸에 대한 前의 실험결과¹⁾를 종합하면 Table V와 같다. Table V에서 보는 바와 같이 니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠의 어느 것을 용매로 썼을 때에도 $CH_3Br \cdot GaBr_3$ 가 $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ 보다 안정하다. 이 사실로 미루어 carbonium ion의 안정도가 이들 1:1 complex의 안정도에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 왜냐하면 $C_2H_5^+$ 이 CH_3^+ 보다 안정하기 때문이다.

브롬화알킬과 브롬화갈륨 사이에 형성되는 1:1 complex, $RBr \cdot GaBr_3$ 의 구조는 브롬화알킬과 브롬

화알킬과 사이의 1:1 complex⁶⁾ 및 염화알킬과 3염화갈륨간의 1:1 complex⁷⁾와 비슷하게 생각하여 다음과 같다고 생각된다.



1:1 complex, $RBr \cdot GaBr_3$ 의 안정도에 대한 용매의 영향을 Table V에서 찾아 볼수 있다. 즉 니트로벤젠 용액에서 보다 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 이들 1:1 complex의 안정도가 크다. 이것은 니트로벤젠이 1,2,4-트리클로로벤젠 보다 브롬화알킬과 더 센 상호작용을 한다는 실험의 사실로부터 설명할 수 있다. 즉 니트로벤젠 용액에서는 용매와 브롬화알킬간에 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 보다 더 센 상호작용이 있으므로 上記한 두 解離平衡이 더욱 바른 편으로 기울어지고 따라서 1:1 complex가 더욱 불안정하게 된다.

附 記

本 研究는 著者가 延世大學校에서 原子力院 研究補助金 및 延世大學校大學院研究費를 寄서 한 것이며 두 機關當局에게 깊이 感謝를 드린다. 그리고 本 研究에 協助가 많았던 崔承洛氏 張石柱君, 尹翼鉉君 및 故 文 孔伯君에게 感謝한다.

引 用 文 獻

- 1) 崔相業, 本誌, 6, 77(1962)
- 2) D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 517(1947)
- 3) L. J. Andrews, *Chem. Revs.*, 54, 713(1954).
- 4) G. Briegleb, "Elektronen Donator-Acceptor Komplexe," Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 5) R. S. Mulliken and W. B. Person, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 13, 107(1962).
- 6) H. C. Brown and W. J. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6279(1953).
- 7) H. C. Brown, L. P. Eddy and R. Wong, *ibid.*, 75, 6275(1953).
- 8) R. Wong and H. C. Brown, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1, 402(1955).

Table V Comparison of instability constant at 19° of $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ with that of $CH_3Br \cdot GaBr_3$ (Eqns. 1 and 2)

Solvent	K_1 , mole l^{-1} , for $CH_3Br \cdot GaBr_3$	K_2 , mole l^{-1} , for $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$	K_1 , mole l^{-1} , for $CH_3Br \cdot GaBr_3$	K_2 , mole l^{-1} , for $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$
$C_6H_5NO_2$	4.3	5.4	6.5	10
$C_6H_3Cl_3$	0.8	2.4	1.8	7.6