

有機할로겐化合物과 金屬과의 反應 (第 3 報)

有機클로로酸 및 에스터와 各種金屬과의 反應生成物 및 反應系中的 金屬分布에 關하여

原子力研究所 化學研究室

金 裕 善

(1964. 10. 21 受理)

Reaction of Organic Halogen Compounds with Metals(Part III)

Metal Distribution in the Reaction Products and System of a Reaction between Organo Chloro Acid or Ester and Metals under Various Solvents.

by

You Sun Kim

Chemistry Division, Atomic Energy Research Institute, Seoul

(Received Oct. 21, 1964)

Abstract

Metal distribution in the reaction products and system of reactions between organo chloro acid or ester and zinc, silicon, magnesium, and tin under acetonitrile, dioxane, and toluene solvent were determined by means of radioactive tracer prepared by means of a (n, γ) reaction. It was found that the solubility of the organo halogen metal complex was markedly increased in a hydrophilic solvent and was decreased in a nonpolar solvent which resulted in an increased metal distribution in the recovered metal or water washing of the recovered metal mixture. This was also true in the case of the reaction conducted in the presence of a carbonyl compound. The relative increase of the solubility of the metal complex in a hydrophilic solvent was in order of zinc, silicon, tin and magnesium, and in a nonpolar solvent, it was in order of silicon, tin, magnesium, and zinc. There was no formation of organo metallics throughout the reaction sequence. The result was discussed and the observed solvent influence on the present reaction path was criticized.

要 約

有機클로로酸, 또는 에스터와 各種金屬(亞鉛, 矽素, 마그네슘, 錫)과의 여러 溶媒存在下(아세트나이트라일, 디옥센, 및 톨루엔)의 反應에서 얻은 反應生成物, 또는 反應系中的 金屬分布狀態를 (n, γ) 反應으로 製造한 各種放射性 金屬트레이서를 使用하여 決定하였다. 有機클로로 金屬 複素의 溶解度는 親水性溶媒에서는 顯著하게 增加하였으며, 無極性溶媒에서는 減少하였다. 이 事實은 回收된 金屬, 또는 回收된 金屬混合物의 水洗液中的 金屬分布狀態의 增加로서 確認되었다. 카보닐化合物 存在下에서 反應시켰을 때에도 같은 事實을 나타내었다. 親水性溶媒中的 金屬複素의 溶解度는 亞鉛, 矽素, 錫, 및 마그네슘의 順序로 減少되었으며, 無極性溶媒下에서는

珪素, 錫, 마그네슘, 및 亞鉛의 順으로 減少되었다. 有機할로젠化合物과 金屬과의 反應生成物로 普通 豫期되는 有機金屬化合物은 全反應을 通하여 거의 없었다. 反應結果를 論議하였으며, 本反應過程에서 觀察한 溶媒의 影響에 關하여 論及하였다.

序 言

本研究의 1, 2報^{1, 2)}에 繼續하여 有機클로로酸 및 에스터와 各種金屬과의 反應을 各種 溶媒存在下에서 行하고 反應系 및 反應生成物中の 金屬分布狀態를 放射性金屬트레이서를 利用하여 決定하였다.

前報에서 報告하였드시 極性溶媒存在下에서는 本反應의 進行이 顯著하게 促進되며 따라서 有機金屬콤플렉스와 카보닐 化合物과의 反應을 促進시키는데 極性溶媒系를 使用하는 것이 有利하다는 것을 豫言한 바 있다. 그러나 各種 溶媒系內에서의 金屬콤플렉스의 生成狀態 및 그 相對的 溶解度를 定하는에 있어 多少 困難한 點이 있었다. 이것은 反應生成物의 分解 또는 不純物에 依한 汚染에 起因한 것이었다. 故로 本報에서는 放射性트레이서 技術을 採擇하여 研究한 바 이方法을 利用한다면 反應系內의 放射性 金屬트레이서의 放射能을 測定함으로써 相對溶解度와 金屬分布比를 容易하게 定할 수 있으리라고 生屬하였다. 本報에서 報告하는 研究結果는 各種 溶媒存在下에서 行한 有機할로젠化合物과 金屬과의 反應에 對하여 溶媒自體가 寄與하는 效果를 理解하는데 도움이 될 것이며 더 나아가서는 飽和炭素原子系에서 金屬으로 誘起되는 親電子置換反應을 研究하는데 있어서 그 出發點이 될 것이다.

實 驗

出發物質

모노클로로醋酸(和光試藥), 디옥센, 톨루엔, 아세트나이트라일(Fisher試藥) 등은 各各 市販品을 使用하였다.

에틸클로로醋酸, 메틸클로로醋酸은 그 酸을 Fisher 에스터화反應을 使用하여 에스터화 하여 만들었다.

金屬亞鉛(試藥級, 和光試藥), 주석, 珪素, 마그네슘(Fisher試藥)은 市販品中에서 粉末形을 擇하였으되 活性化시키지 않고 그냥 反應에 使用하였다.

放射性金屬트레이서의 製造

純粹한 亞鉛(珪素, 마그네슘, 주석) (0.050g)을 폴리에틸렌백 바이알(vial) (0.6"×2.2")안에 넣고 封한 다음 플라스틱製容器에 넣어 封하였다. (1"×5.4") 이 容器를 研究用原子爐의 廻轉試料架(Rotatory Specimen Rack)에 넣고 (中性子線束 約 3×10¹¹ n/sec. cm²) 8時間 照射하였다. 照射가 끝난다음 金屬試料를 一夜 放置한 後 더 精製하지 않고 그냥 反應에 使用

하였다. 金屬標的(target)試料內에 生成된 放射性核種은 RCL-256 波高分析器(Multichannel Analyser)로 確認하였다. 亞鉛; Zn^{65m}(0.435Mev); Si:Si²⁷+Si³¹(0.82 Mev), Sn; Sn^{117m}+Sn^{123m}(0.142Mev, 1.34Mev)*

溶媒存在下에서 行한 有機할로젠化合物과 金屬과의 反應

標準實驗法: 크로부복스(JPR-4511型)에 反應裝置를 두個 裝置한다. 反應裝置는 1000 ml, 파이렉스,三口 글라스코에 冷却器, 攪拌器, 滴下 깔대기 및 溫度計를 裝置한 것으로 되어 있다. 反應플라스코內에 할로젠酸 또는 에스터를 溶媒에 溶解시켜 加한다음 一定한 量의 放射性金屬트레이서를 含有한 金屬을 當量秤量하여 徐徐히 깔대기를 거쳐 加한다. 다음 反應物을 室溫에서 速히 攪拌하고 溶媒의 沸點溫度下에서 繼續하여 4時間 反應시킨다. 反應物을 冷却하고 未反應의 金屬混合物를 吸引濾過에 依하여 濾別한다. 濾別한 固體物을 多量의 溫水로 處理하고 水洗液은 放射能測定을 爲하여 保管하여 둔다. 水洗한 固體는 赤外線램프 밑에서 充分히 乾燥한 다음 放射能測定試料로 保管하여 둔다. 濾液은 蒸溜하기 前에 그 一部를 試料管에 採取하여 둔 다음 처음에는 常壓에서 다음에는 減壓下에서 蒸溜한다. 溜出된 各 溜分은 合쳐서 保管하였다가 뒤에 그 放射能을 測定하도록 한다. 蒸溜殘渣는 물로 加水分解한 다음 그 水溶液을 放射能測定試料로 한다.

反應生成物과 反應系內의 金屬分布量 測定

反應物處理過程에서 放射能測定試料로 保管하였든 各 試料를 試驗管에 採取하고 試驗管에 넣은채 Tracer Lab型 γ-well type scintillation counter로 計測한다. 各 試料의 計測數는 이것을 試料全量의 計測數로 換算하여 둔다. 따로이 처음 投入한 金屬트레이서의 一部

* 여기서 行한 確認은 "Applied Gamma-Ray Spectroscopy Vol. 2, Pergamon Press(1960)"에 收錄된 spectra에 依한다. 反應에 使用한 트레이서의 放射能測定은 反應終結後 生成物을 處理한 다음에 行하였으며 이 放射能을 처음에 投入한 金屬트레이서의 그 時間에서의 放射能과 比較하였다. 따라서 金屬트레이서中에 生成된 放射性核種成分의 種類如何는 本研究에서 行한 放射能測定結果에 큰 影響을 주지 못한다. 卽 反應過程中에서의 同位元素效果가 極少한 限 이러한 影響은 無視될 수 있다. 事實上 이러한 種類의 金屬의 同位元素 效果는 金屬콤플렉스 結合形成에 큰 影響을 미치지 못 한다.

를 취하여 計測한 다음 그 計測數로부터 그 金屬試料 에서의 放射能을 算出한다. 各試料의 計測數를 比較하
의 比放射能을 算出하고 처음에 使用한 金屬트레이서 여 金屬分布量을 定한다. 이 結果는 Table 1, 2, 3 및 4
의 量을 곱하여 反應에 使用한 金屬트레이서의 이 時間 에 表示되어 있다.

Table 1 Distribution of metals in the reaction system of monochloroacetic acid with metal.*

Metal	Solvent	Filtrate	Recovered reaction mixture		Distillate	Distilling residue
			Unreacted metal**	Water washing		
Zn	Acetonitrile	40.50%	58.70%	0.67%	0.06%	40.47%
	Dioxane	57.13	41.98	0.88	0.16	56.97
	Tetrahydrofuran	15.26	83.54	1.00	0.01	15.26
	Toluene	0.03	62.69	37.27	0.06	0.02
	Nitrobenzene	1.68	42.05	56.25	0.16	1.53
Sn	Dioxane	16.86	82.25	0.85	0.13	16.77
	Toluene	1.35	72.34	26.31	0.08	1.27
Si	Dioxane	20.81	62.74	10.44	0.70	20.10
	Toluene	10.72	77.14	12.13	0.69	10.04
Mg	Dioxane	11.45	74.52	14.03	0.31	11.14
	Toluene	0.59	43.82	55.59	0.25	0.35

* A 0.1 mole scale reaction run in 50 ml. of solvent was conducted. (The amount of zinc was 1.5 time¹⁾ of the equivalent quantity of organic halogen compounds.)

** The percent recovery of the metal was little low as compared to the value reported in the previous report.^{1,2)} This was due to the change of the reaction condition. In this run the relative ratio was mainly considered.

Table 2 Distribution of metals in the reaction system of monochloroacetic acid in the presence of benzaldehyde.*

Metal	Solvent	Filtrate	Recovered reaction mixture		Distillate	Distilling residue	Remark
			Unreacted metal	Water washing			
Sn	Dioxane	18.95%	77.66%	3.38%	0.59%	18.35%	
	Toluene	0.65	74.51	24.83	0.09	0.56	

* A 0.1 mole reaction run in the presence of 1.5 times amount of equivalent zinc in 50 ml. of the solvent system was conducted.

Table 3 Distribution of metals in the reaction system of alkyl halide with metal.**

Metal	Solvent	Filtrate	Recovered reaction mixture		Distillate	Distilling residue	Remark
			Unreacted metal	Water washing			
Zn	Dioxane	0.16%	95.24%	4.56%	0.11%	0.08%	CH ₃ I
	Dioxane	5.84	91.34	2.81	0.04	5.80	CH ₃ (CH ₂) ₃ I

** A 0.1 mole reaction run was conducted in the presence of 50 ml. of solvent system.

Table 4 Distribution of metals in the reaction system of the ethyl monochloroacetate with metal in the presence of benzaldehyde.

Metal	Solvent	Filtrate	Recovered reaction mixture		Distillate	Distilling residue
			Unreacted metal	Water washing		
Zn	Dioxane	63.75%	34.48%	1.77%	0.04%	63.71%
Zn	Toluene	1.97	63.11	34.92	0.21	1.76
Sn	Dioxane	1.42	96.03	2.54	0.07	1.35

結果 및 討議

本反應의 反應系 및 反應生成物中의 金屬分布狀態를 韓國原子力研究所의 研究用原子爐로 製造한 金屬트레이서를 使用하여 研究하였고, 研究結果는 Table 1, 2, 3, 및 4 에 表示하였다. 有機할로겐복합물(특히 本研究中에서 取扱하는 플로린복합물)의 溶解度가 니트로벤젠을 除外한 親水極性溶媒에서는 增加되고 無極性溶媒에서는 減少된다는 것은 이미 報告한 바 있으며 이 내용은 本報에서 表示한 Table 1, 2, 및 4의 反應으로부터 回收한 金屬 및 水洗液中의 金屬分布量으로도 究明되고 있다. 本研究의 前報^{1,2)}에서는 有機할로겐化合物과 金屬과의 反應에서 生成된 有機할로겐金屬복합물이 極性溶媒에 잘 溶解하여 그 복합물과 카보닐化合物과의 附加反應을 促進시킬 수 있으나 無極性溶媒에서는 溶解하지 않음을 報하였다. 即 無極性溶媒에는 복합물이 溶解하지 않았으며 白色沈澱을 生成하고 이것으로 因하여 附加反應物의 生成도와 量이 減少된 바 있었다. 本研究에서 얻은 結果는 이러한 前報의 結果와 잘 一致되었다. 特別 興味로운 것은 無極性溶媒存在下에서 行한 反應으로부터 回收한 未反應物의 水洗液中의 金屬分布量이 다른 境遇에 것 보다 많다는 點이다. 水洗液中의 金屬의 量은 亞鉛, 주석 및 珪素의 順序로 減少되며 이것은 生成된 有機할로겐복합물의 反應度^{3,4)}의 順序와 一致한다.

無極性溶媒存在下에서는 生成되는 有機할로겐복합물이 溶媒에 溶解되지 않고 따라서 未反應의 金屬表面에서 分解되거나 또는 加水分解하여 白色沈澱을 만드는 現象으로²⁾ 보아서도 이러한 事實을 充分히 說明할 수 있다. 即 이렇게 生成된 白色沈澱이 水洗過程에서 水溶液中에 溶出되며 그중의 金屬分布量을 增加시킨다고 볼 수 있다. 境遇에 따라서는 白色沈澱代身에 金屬表面에 시알狀 복합물이 附着되는 것도 있었는데 이 시알狀 복합물도 亦是 水洗過程에서 水洗液中에 溶出되며 그중의 金屬分布量을 增加시키는 原因이 되었다. 이와 對照되는 것으로서 더욱센과 같은 極性溶媒存在下에서는 反應에서 回收된 固體物의 水洗液中의 金屬分布量은 金屬의 種類에 따라 變動이 있었다. 即 더욱센과 複合(complexing) 잘 할 수 있는 金屬에서는 그 分布量이 複合 잘 하지 않는 것 때 것

보다도 많았다. 이러한 現象은 亦是 金屬복합물이 反應途中에 加水分解되며 이 加水分解物이 金屬表面에 蓄積된다는 것을 一部 證明하여 주는 것이다. 反應을 벤즈알데하이드 存在下에서 行하였을 境遇에도 같은 現象을 觀察하였다. (Table 2.4) 이와 같은 一聯의 實驗所見은 本反應에 對한 溶媒의 影響을 明確히 說明하여 준다. 即 反應中間體인 복합물이 極性인 溶媒에는 溶解하고 따라서 이러한 溶媒存在下에서는 溶媒의 效果에 依하여 反應自體가 促進되는 것이다. 金屬과 複合할 수 있는 性質을 가진 溶媒存在下에서는 反應自體의 進行은 金屬의 그 溶媒에 對한 複合性能에 따라 左右된다.

溶媒에 對한 各種金屬복합물의 相對的 溶解度는 (Table 1) 極性溶媒에서는 亞鉛, 珪素, 주석 및 마그네슘의 順序로 無極性溶媒에서는 珪素, 주석, 마그네슘 및 亞鉛의 順序로 減少된다. 이러한 實驗所見은 反應物의 濾液中의 金屬分布量을 檢討함으로써 얻을 수 있었다. 相互溶解度의 順序는 極性溶媒存在下에서는 溶媒와 複合하는 效果가 強한 金屬(例: 마그네슘)을 除外하고서는 金屬自身の 反應의 順序와 大概 一致되고 있다. 無極性溶媒存在下에서는 溶解度의 差異가 크지는 않지만 그 順序가 金屬의 反應度의 順序와는 相反되고 있다. 이 事實은 金屬복합물 自身の 不溶解性에 起因하는 것으로서 生成된 복합물이 그 不溶解性으로 因하여 分解 또는 加水分解함에 依한다. 이러한 說明은 既述한 바와 같이 回收物 水洗液中의 金屬分布量을 보고서도 納得될 수 있다.

本反應의 結果로 生成되는 反應生成物中에 揮發性成分이 있는가 하는 點을 檢討하기 爲하여 濾液의 蒸溜溜分中의 金屬放射能을 測定한 바 있는데 그 結果는 Table 1, 2, 3, 및 4中의 蒸溜溜分欄에 表示되어 있다. 그러나 本反應에 있어서는 生成된 成分中 이 部分에서는 큰 放射能을 計測할 수는 없었다. Evanset 등⁵⁾에 依하면 有機할라이드, 할로젠, 有機酸 및 에스터와 金屬과의 反應에서 雙合物(dimerized) 또는 有機金屬化合物(organo metallics)이 生成된다는 것이 報告되어 있다. 이러한 雙合物이나 有機金屬化合物은 에틸 및 메틸化合物인 境遇에는 揮發性임으로 이 點을 究明하기 爲하여서 沃化에틸 및 沃化부질의 反應에서의 溜分中의 放射能을 計測하였다. 그러나 이러한 部分에서는 金屬의 放射能을 많이 計測하지 못하였다. 같은 反應의 反應生成物의 蒸溜殘渣를 加水分解한 다음에 그중의 放射能을 計測하였으나 (Table 1) 이 部分의 金屬放射能은 濾液中의 放射能和 거의 一致하였다. 이 事實은 揮發性인 生成물이 本反應에 依하여서는 거의 없거나 또는 極少量 生成됨을 示唆하여 주는 것이며 따라

* 計測時間은 1分식이 었다. 따라서 한反應에서 얻은 各試料의 計測에는 10分內外가 걸렸다. 이 時間內에 일어난 放射能崩壊에 依하여 減少되는 放射能은 各試料의 計測數比較結果에 큰 誤差를 주지 않았다. 即 實驗誤差內에서는 그리 큰 影響이 없었다. 따라서 放射能崩壊較正은 行하지 아니하였다.

서 雙化合物이나 金屬化合物의 生成이 없다는 것을 意味한다.

벤즈알데하이드 存在下에서 本反應을 各各 進行시키고 그 濾液, 溜分 및 蒸溜殘渣物의 加水分解液中的 放射能을 檢討하여 보았다. 그 結果(Table 2, 4)는 카보닐化合物 없이 行한 反應에 것과 거의 같았다. 이 實驗所 見은 Reformastky 反應過程에 對한 強力한 證據를 提示하여 주는 것으로서 既報한 바와 같이 反應의 進行이 反應中間體의 溶解度에 依하여 影響을 받는다는 것을 示唆하여 주는 것이다.

結 論

트레이서 技術을 利用한 本研究의 結果로서 有機할로겐化合物과 金屬과의 反應의 反應過程에 對한 溶媒의 效果를 明確히 說明할 수 있었다. 各種溶媒에 對한 反應中間體의 相對的 溶解度를 測定하는데 있어 트레이서 技術을 採用한 結果 그 測定이 容易하였다. 試藥入手關係로 이리까지 有機할로겐化合物과 溶媒를 다 實驗하여 볼 수는 없었으나 既述하여 온 諸實驗 結果는 實驗誤差內에서 正確하고 믿을 수 있음으로

前報^{1,2)}에 既述한 바와 같이 本反應過程에 對하여 溶媒의 效果가 크다는 것은 明白한 事實이라고 하겠다.

附記: 著者は 트레이서를 製造하는데 協助하여 주신 本研究所 爐工學研究室 擔當研究職員에게 謝意를 表하며, 本研究中 著者の 助手로서 實驗을 도맡아 준 本研究所의 裴璿柱氏에게도 아울러 謝意를 表하는 바이다.

引用文獻

- 1) Y. S. Kim; 1st series of this study, *This Journal* **7**, 216 (1963) and reference cited therein.
- 2) Y. S. Kim; 2nd series of this study, *This Journal* **9**, 1 (1965) and reference cited therein. Presented at the 13th annual meeting of the Korean Chemical Society, April, 1964
- 3) Pauling: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932)
- 4) Sanderson: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4792 (1952)
- 5) Evans, Pearson and Braithwaite: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2574 (1941)