

니트로벤젠 용액 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용액 내에서의  
브롬화갈륨과 *n*-브롬화프로필과의 상호작용

權五千 · 金榮詰 · 李東燮  
漢陽大學校 理科學 化學科  
(1980. 4. 10 接受)

The Interaction of Gallium Bromide with *n*-Propyl Bromide  
in Nitrobenzene and 1,2,4-Trichlorobenzene

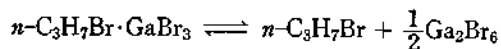
Oh Cheun Kwun, Young Cheul Kim and Dong Sup Lee

Department of Chemistry, Hanyang University Seoul 132, Korea

(Received April 10 1980)

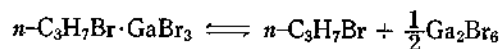
요 약. 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에서의 *n*-브롬화프로필의 용해도를 19, 25, 40°C에서 브롬화갈륨이 있을 때와 없을 때에 각각 측정하여 보았다. 브롬화갈륨이 존재하지 않을 때에 니트로벤젠에서의 *n*-브롬화프로필의 용해도가 1,2,4-트리클로로벤젠에서보다 더 큰 점은 *n*-브롬화프로필과 니트로벤젠과의 상호작용이 1,2,4-트리클로로벤젠보다 더 강하다는 것을 나타낸다.

브롬화갈륨이 존재할 때에는 용액 내에서 *n*-브롬화프로필과 브롬화갈륨의 1:1 complex,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{GaBr}_3$ 가 형성된다. 이 complex의 instability constant  $K$ 를 계산하였다.



또한 이 complex의 解離에 대한 엔탈피, 자유에너지 및 엔트로피도 산출하였다. 브롬화갈륨과 브롬화알킬간의 complex의 안정도는 이들 알킬이온의 안정도와 상대적인 관계가 있다고 본다.

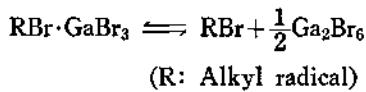
**ABSTRACT.** The solubilities of *n*-propyl bromide in nitrobenzene and in 1,2,4-trichlorobenzene have been measured at 19, 25 and 40°C in the presence and absence of gallium bromide. When gallium bromide does not exist in the system, the solubility of *n*-propyl bromide in nitrobenzene is greater than in 1,2,4-trichlorobenzene, indicating a stronger interaction of *n*-propyl bromide with nitrobenzene than with 1,2,4-trichlorobenzene. In the presence of gallium bromide, 1:1 complex  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{GaBr}_3$  is formed in the solution. The instability constant  $K$  of the complex was evaluated.



The change of enthalpy, free energy and entropy for the dissociation of the complex were also calculated. It seems that the stabilities of the complex, gallium bromide with alkyl bromide, are relatively concerned with the stabilities of the alkyl ion.

서론

브롬화갈륨과 브롬화알킬 즉 브롬화수소, 브롬화메틸<sup>1</sup>, 브롬화에틸<sup>2</sup> 및 *n*-브롬화부틸<sup>3</sup> 사이의 니트로벤젠溶液 또는 1,2,4-트리클로로벤젠溶液內에서의 상호작용에 관한 연구 결과 19°C에서 다음과 같은 평형이 용액내에 존재함이 알려졌다.



브롬화갈륨과 브롬화알킬사이의 상호작용을 더욱 상세히 究明하기 위하여 브롬화프로필에 대한 연장 보충실험을 하게 된 것이다.

본 연구는 이 목적을 위하여 우선 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화프로필의 용해도를 브롬화갈륨이 있을 때와 없을 때의 두 경우에 대해서 각 온도 (19, 25, 40°C)에서 측정하였다. 이 실험결과로부터 이 錯物의 instability constant *K*를 구하여 전 연구 결과와 비교검토하였다.

*K*와 온도와의 관계로부터 이 錯物의 解離에 대한 엔탈피 변화를 구하고 또 각 온도에서의 자유에너지 변화 및 엔트로피 변화도 계산하였다.

실험

**物質의 精製.** 브롬화갈륨은 금속갈륨과 액체 브롬을 高眞空裝置안에서 직접 反應시킴으로서 合成하였다.<sup>4</sup>

니트로벤젠(Reagent grade, Merck, Germany) 및 1,2,4-트리클로로벤젠, *n*-브롬화프로필(Special grade, Wako, Japan)은 無水鹽化칼슘으로 탈수한 다음 Todd column(약 1 m 길이를 glass helix 로 채운 것)에서 분별 증류하여 정제하였다.

**實驗裝置 및 溶解度測定方法.** 본 연구에 사용한 실험(진공) 장치는 이미 발표된 논문에 기술되어 있는 바와 같다. 니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화프로필의 溶解度測定方法 및 브롬화갈륨이 이들 溶媒에 녹은

溶液에 대한 용해도 측정방법도 이미 발표된 논문에 상술되어 있으므로 여기서는 생략한다.

결과 및 고찰

니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화프로필의 용해도. 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화프로필의 용해도를 19, 25, 40°C에서 측정하였다. 즉 일정량의 용매에 *n*-브롬화프로필을 加하여 가면서 그 系의 壓力을 측정하고 *n*-브롬화프로필의 分壓을 용액중의 *n*-브롬화프로필의 分率에 대하여 點示하므로써 Henry's law constant 를 구하였다. 그 결과를 대표로 19°C의 것을 Fig. 1 및 2에 나타내었다.

그림에서 실험치가 Henry's law 를 만족함을 볼 수 있다. 각 용매에 대한 *n*-브롬화프로필의 Henry's law constant 의 실험치 *K*<sub>obs</sub> 와 理想溶液에 대한 계산치 *K*<sub>id</sub> 그리고 그의 比 *K*<sub>obs</sub>/*K*<sub>id</sub> 를 Table 1에 실었다.

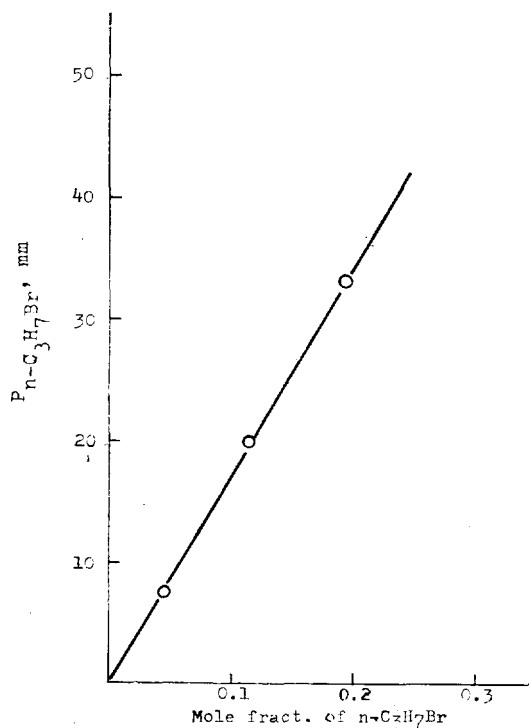


Fig. 1. Solubility of *n*-propyl bromide in nitrobenzene at 19°C.

Table 1. Henry's law constant for *n*-propyl bromide over nitrobenzene and over 1, 2, 4-trichlorobenzene.

| Solvent      | Temp., °C | Henry's law constant, mm |          | $K_{obs}/K_{id}$ |
|--------------|-----------|--------------------------|----------|------------------|
|              |           | $K_{obs}$                | $K_{id}$ |                  |
| $C_6H_5NO_2$ | 19        | 165                      | 106      | 1.56             |
|              |           | 165                      |          |                  |
|              |           | av. 165                  |          |                  |
|              | 25        | 236                      | 144      | 1.56             |
|              |           | 239                      |          |                  |
|              |           | av. 237                  |          |                  |
| 40           | 429       | 267                      | 1.57     |                  |
|              | 426       |                          |          |                  |
|              | av. 427   |                          |          |                  |
| $C_6H_2Cl_3$ | 19        | 176                      | 106      | 1.65             |
|              |           | 174                      |          |                  |
|              |           | av. 175                  |          |                  |
|              | 25        | 246                      | 144      | 1.71             |
|              |           | 247                      |          |                  |
|              |           | av. 246                  |          |                  |
|              | 40        | 434                      | 267      | 1.63             |
|              |           | 435                      |          |                  |
|              |           | av. 435                  |          |                  |

Table 2. Henry's law constants for alkyl bromide over nitrobenzene and 1, 2, 4-trichlorobenzene at 19°C.

| Solvent      | $CH_3Br^a$         |                  | $C_2H_5Br^b$  |                  | $n-C_3H_7Br^c$ |                  | $n-C_4H_9Br^d$ |                  |
|--------------|--------------------|------------------|---------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
|              | $K_{obs}$ mm,      | $K_{obs}/K_{id}$ | $K_{obs}$ mm, | $K_{obs}/K_{id}$ | $K_{obs}$ mm,  | $K_{obs}/K_{id}$ | $K_{obs}$ mm,  | $K_{obs}/K_{id}$ |
| $C_6H_5NO_2$ | $1.76 \times 10^3$ | 1.34             | 552           | 1.50             | 165            | 1.56             | 70.7           | 2.12             |
| $C_6H_2Cl_3$ | $1.96 \times 10^3$ | 1.46             | 560           | 1.52             | 175            | 1.65             | 75.0           | 2.25             |

<sup>a</sup>Reference 1, <sup>b</sup>reference 2, <sup>c</sup>present study, <sup>d</sup>reference 3.

$K_{id}$ 의 값은 *n*-브롬화프로필의 그 온도에서 갖는 증기압과 같다.  $K_{obs}/K_{id}$ 의 비가 작을수록 *n*-브롬화프로필이 그 용매에 더 잘 녹는 것을 의미하며 따라서 *n*-브롬화프로필과 그 용매사이의 상호작용이 더 세다는 것을 뜻한다. 그러므로 Table 1의 실험결과를 보아 알 수 있는 바와 같이 *n*-브롬화프로필이 1, 2, 4-트리클로로벤젠보다 니트로벤젠과 다소 더 센 상호작용을 한다고 결론할 수 있다.

이 실험결과를 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화부틸의 실험결과<sup>1-3</sup>와 비교한 것을 Table 2에 실었다. Table 2에서 보는 바와 같이 니트로벤젠은 1, 2, 4-트리클로로벤젠보다 브롬화메틸,

브롬화에틸, *n*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸과 다소 더 센 상호작용을 함을 알 수 있다. 이 상호작용을 용매와 브롬화알킬간의 electron donor-acceptor interaction 즉 酸-鹽基作用<sup>5,7</sup>으로 가정하면 니트로벤젠이 1, 2, 4-트리클로로벤젠보다 센 鹽基라고 할 수 있다.

브롬화갈륨의 니트로벤젠 용액에 대한 *n*-브롬화프로필의 용해도. 브롬화갈륨을 니트로벤젠에 녹인 용액에 각 온도(19, 25, 40°C)에서 *n*-브롬화프로필을 가하여 그 용해도를 측정하였다. *n*-브롬화프로필을 가함에 따라 원래의 연노랑색 용액이 점차로 갈색을 띠게 됨을 보았다. 19°C에서의 대표적인 실험결과를 Fig. 3에 나타내었

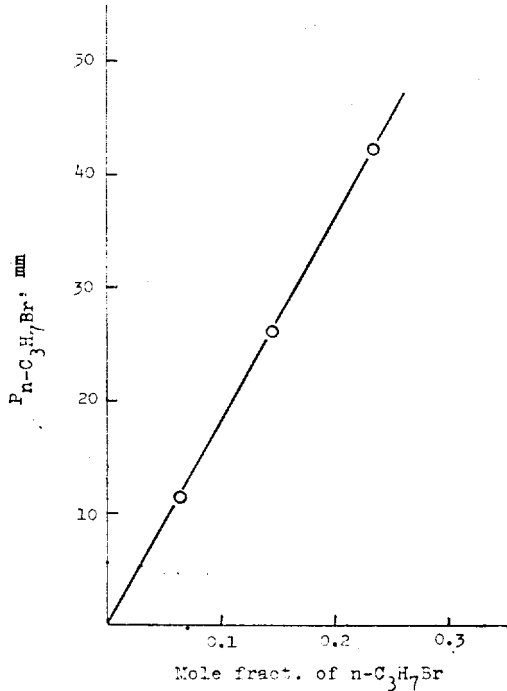


Fig. 2. Solubility of *n*-propyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19°C

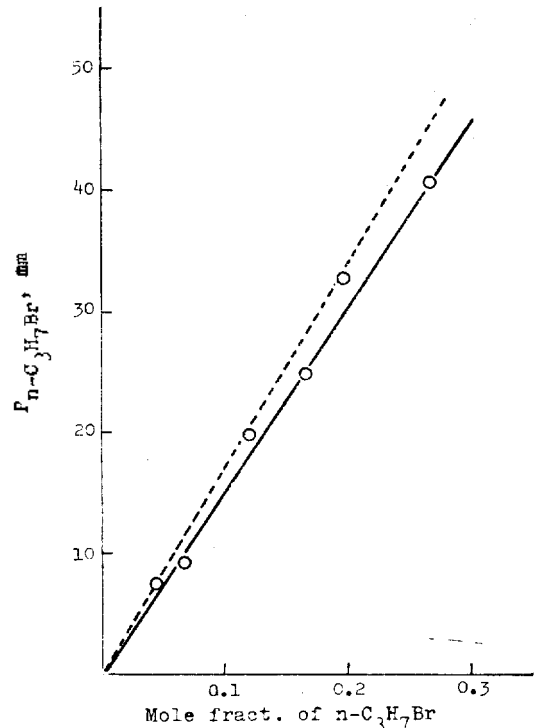
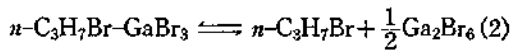
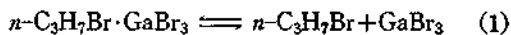


Fig. 3. Solubility of *n*-propyl bromide in nitrobenzene at 19°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>-GaBr<sub>3</sub> (ca. 0.204mole·l<sup>-1</sup>). Broken line: *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>.

다.

이 실험결과로부터 알 수 있는 바와 같이 브롬화갈륨을 녹인 용액에서의 *n*-브롬화프로필의 용해도가 순수한 용매에 대한 용해도보다 크다. 이것은 용액내에서 브롬화갈륨과 *n*-브롬화프로필 사이에 complex를 형성하기 때문이라고 생각된다.

그러므로 브롬화메틸, 브롬화에틸 및 *n*-브롬화부틸의 경우<sup>1-3</sup>와 비슷하게 생각하여 溶液內에 1:1 complex, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br·GaBr<sub>3</sub>가 생기고 그것이 다음 두 式의 어느 하나에 의하여 解離한다고 가정하고 각각에 대한 complex의 instability constant K<sub>1</sub> 및 K<sub>2</sub>를 前研究者가 쓴 방법으로 계산하였다.



계산결과를 Table 3에 종합하였다. 그 밖에 다른 組成을 가진 complex를 가정하고 그의 instability constant도 계산하였으나 K값이 일

정하지 않고 넓은 범위에 퍼져 있음을 보았다. (표에는 기재하지 않았음)

K<sub>1</sub> 및 K<sub>2</sub>의 표준편차를 계산하여 본 결과 K<sub>2</sub>가 K<sub>1</sub>보다는 작은 표준편차를 가지므로 상기 (2)式에 의해서 解離된다고 볼 수 있다. 즉 위에 말한 가정이 타당함을 알 수 있다. 1:1 complex, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br·GaBr<sub>3</sub>가 생성한다는 가정은 브롬화메틸, 브롬화에틸 및 브롬화부틸과 브롬화갈륨과 사이에 형성되는 1:1 complex<sup>1-3</sup>와 같을 뿐만아니라, 브롬화알킬과 브롬화알미닐과 사이의 1:1 complex<sup>8</sup> 및 鹽化알킬과 3鹽化갈륨간의 1:1 complex<sup>9,10</sup>와도 일치한다.

브롬화갈륨의 1,2,4-트리클로로벤젠 溶液에 대한 *n*-브롬화프로필의 溶解度. 브롬화갈륨을 1,2,4-트리클로로벤젠에 녹인 용액에 각 온도 (19, 25, 40°C)에서 *n*-브롬화프로필을 가하여 가면서 그 溶解度를 측정하였다. 19°C에서의

Table 3. Instability constants of  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  in nitrobenene (Eqns. 1 and 2).

| Temp. °C | GaBr <sub>3</sub> initial mole·l <sup>-1</sup> | $P_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}}$ mm | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}^a$ mole·l <sup>-1</sup> | Mole fract of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ×100 | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}^b$ free mole·l <sup>-1</sup> | 1:1 complex mole·l <sup>-1</sup> | $K_1$ mole·l <sup>-1</sup> | $K_2$ mole <sup>1/2</sup> ·l <sup>-1/2</sup> |
|----------|--|--|--|--|---|----------------------------------|----------------------------|--|
| 19       | 0.204  | 9.5                                      | 0.66   | 6.1  | 0.61  | 0.041                            | 2.4                        | 4.3  |
|          |  | 25.0                                     | 1.94   | 16.0   | 1.81  | 0.089                            | 2.3                        | 4.9  |
|          |  | 41.0                                     | 3.54   | 26.1   | 3.40  | 0.138                            | 1.6                        | 4.5  |
|          | 0.213  | 7.0                                      | 0.47   | 4.5  | 0.44  | 0.028                            | 2.9                        | 4.8  |
|          |  | 18.5                                     | 1.33   | 11.7   | 1.26  | 0.073                            | 2.4                        | 4.6  |
|          |  | 31.0                                     | 2.47   | 19.8   | 2.36  | 0.110                            | 2.2                        | 4.9  |
|          | 0.284  | 8.5                                      | 0.59   | 5.5  | 0.55  | 0.043                            | 3.1                        | 4.5  |
|          |  | 21.5                                     | 1.63   | 13.9   | 1.54  | 0.098                            | 2.9                        | 4.8  |
|          |  | 36.0                                     | 3.07   | 23.4   | 2.90  | 0.165                            | 2.1                        | 4.3  |
|          | 0.324  | 9.5                                      | 0.67   | 6.2  | 0.61  | 0.051                            | 3.3                        | 4.5  |
|          |  | 24.5                                     | 1.90   | 15.8   | 1.76  | 0.132                            | 2.6                        | 4.1  |
|          |  | 38.5                                     | 3.38   | 25.1   | 3.20  | 0.183                            | 2.5                        | 4.6  |
|          |  |  |  |  |   |                                  | av. 2.5<br>(±14%)          | av. 4.5<br>(±5%)                             |
| 25       | 0.215  | 11.5                                     | 0.55   | 5.1  | 0.53  | 0.034                            | 2.7                        | 4.5  |
|          |  | 28.0                                     | 1.43   | 12.5   | 1.36  | 0.069                            | 2.9                        | 5.3  |
|          |  | 46.0                                     | 2.55   | 20.3   | 2.43  | 0.115                            | 2.1                        | 4.7  |
|          | 0.316  | 11.5                                     | 0.55   | 5.2  | 0.52  | 0.033                            | 4.4                        | 4.9  |
|          |  | 27.0                                     | 1.43   | 12.4   | 1.32  | 0.102                            | 2.8                        | 4.3  |
|          |  | 45.0                                     | 2.54   | 20.1   | 2.40  | 0.148                            | 2.7                        | 4.7  |
|          |  |  |  |  |   |                                  | av. 2.9<br>(±17%)          | av. 4.7<br>(±5%)                             |
| 40       | 0.228  | 16.5                                     | 0.43   | 4.1  | 0.40  | 0.024                            | 3.4                        | 5.3  |
|          |  | 38.0                                     | 1.03   | 9.4  | 0.98  | 0.051                            | 3.4                        | 5.7  |
|          |  | 59.0                                     | 1.69   | 14.5   | 1.62  | 0.077                            | 3.2                        | 5.8  |
|          | 0.201  | 16.0                                     | 0.40   | 3.9  | 0.38  | 0.020                            | 3.4                        | 5.7  |
|          |  | 38.0                                     | 1.01   | 9.4  | 0.96  | 0.049                            | 3.0                        | 5.4  |
|          |  | 60.0                                     | 1.69   | 14.7   | 1.62  | 0.070                            | 3.0                        | 5.9  |
|          |  |  |  |  |   |                                  | av. 3.2<br>(±5.4%)         | av. 5.6<br>(±3%)                             |

<sup>a</sup>  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , total in liquid phase; <sup>b</sup>  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , total in liquid phase- $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , complexed.

대표적인 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다.

$n$ -브롬화프로필을 가함에 따라서 원래의 연노란색 용액이 점차로 붉은색을 띠게됨을 보았다. 이 때에도 그 용해도가 순수한 용매에 대한 용해도 보다 큼을 알 수 있으며 이것도 니트로벤젠용액에서와 마찬가지로 생각하여 1:1 complex,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 가 용액내에 생기기 때문이라고 생각하고 이 1:1 complex가上記한 두식의 어느 하나에 의하여 解離한다고 가정하여 그 complex의 instability constant  $K_1$  및  $K_2$ 를 산출하여 Table 4에 종합하였다. Table 4에서

$K_2$ 의 값이  $K_1$ 의 값보다 일정함을 볼 수 있다. 따라서 위의 가정이 타당하다고 할 수 있다.

브롬화알킬과 브롬화갈륨사이에 형성된 Complex의 安定度. Table 3, 4에 실은 data를 이용하여  $\log K_2$ 를 절대온도의 逆數에 대하여 plot한 결과 좋은 직선관계가 있음을 보았다(Fig. 5, 6).

이 직선의 기울기로부터 complex의 解離에 따르는 엔탈피변화를 구하고 또 각 온도에 대한 해리자유에너지 및 해리엔트로피를 구하였다. 그 결과를 Table 5에 실었다. 이  $\Delta G$ 의 값으로

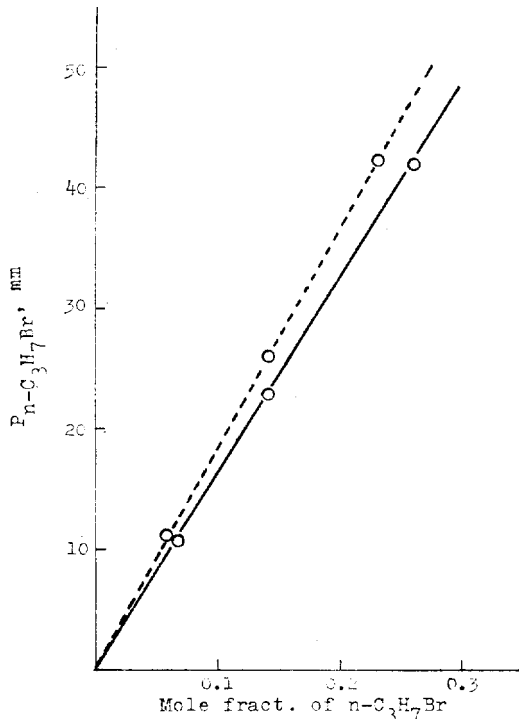


Fig. 4. Solubility of *n*-propyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>-GaBr<sub>3</sub> (ca. 0.218 mole·l<sup>-1</sup>). Broken line: *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.

부터 1:1 complex *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br·GaBr<sub>3</sub>는 니트로벤젠에서 보다 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 complex의 안정도가 크다고 본다. 그리고 각 온도에 대한 Δ*G*의 값으로부터 이 complex의 안정도는 19, 25, 40°C 순으로 감소해 간다고 생각된다. 또한 본 연구결과와 브롬화메틸, 브롬화에틸 및 *n*-브롬화부틸에 대한 전 연구자의 실험결과<sup>1,3</sup>와 비교하여 보면 Table 6과 같다.

따라서 브롬화알킬과 브롬화갈륨의 complex의 안정도가 CH<sub>3</sub>Br < CH<sub>3</sub>Br < *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br < *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br의 순으로 되어 있다. 브롬화알킬과 브롬화갈륨 사이에 형성되는 1:1 complex, RBr·GaBr<sub>3</sub>의 구조는 브롬화알킬과 브롬화알루미늄 사이의 1:1 complex<sup>8</sup> 및 염화알킬과 3염화갈륨간의 1:1 complex<sup>9,10</sup>과 비슷한 complex 구조로 이루어져 있다고 본다. 또한 Table 6에서 보는 바

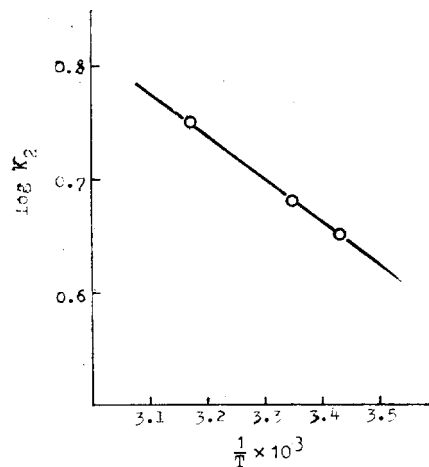


Fig. 5. Temperature dependence of log *K*<sub>2</sub> for the interaction of gallium bromide with *n*-propyl bromide in nitrobenzene.

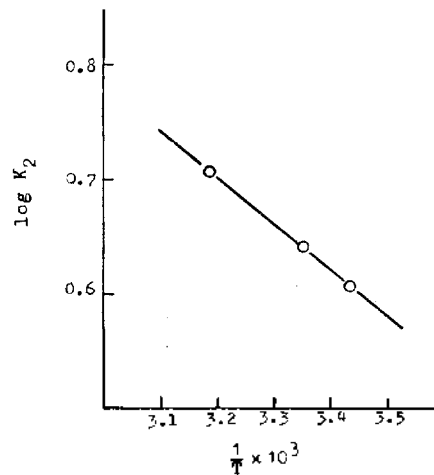


Fig. 6. Temperature dependence of log *K*<sub>2</sub> for the interaction of gallium bromide with *n*-propyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene.

와 같이 브롬화알킬의 complex의 안정도는 니트로벤젠 용액 내에서 *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> > *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> 순이며 1,2,4-트리클로로벤젠 용액 내에서는 CH<sub>3</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> > *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> > *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br·GaBr<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br·GaBr<sub>3</sub>의 순이다.

전 연구자<sup>2</sup>는 브롬화메틸과 브롬화에틸 두 경우에 대해서 carbonium ion의 안정도가 이들 1:1 complex의 안정도에 영향을 미치지 않는다고

Table 4. Instability constants of  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  in 1,2,4-trichlorobenzene (Eqns. 1 and 2).

| Temp.<br>°C | GaBr <sub>3</sub><br>initial<br>mole·l <sup>-1</sup> | $P_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}}$<br>mm | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}^a$<br>mole·l <sup>-1</sup> | Mole fract.<br>of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$<br>×100 | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}^b$<br>free<br>mole·l <sup>-1</sup> | 1:1 complex<br>mole·l <sup>-1</sup> | $K_1$<br>mole·l <sup>-1</sup> | $K_2$<br>mole <sup>1/2</sup> ·l <sup>-1/2</sup> |     |
|-------------|--|---|---|---|---|-------------------------------------|-------------------------------|---|-----|
| 19          | 0.218  | 10.5  | 0.57  | 6.5   | 0.59  | 0.042                               | 2.2                           | 3.7   |     |
|             |  | 24.0  | 1.42  | 14.7  | 1.34  | 0.081                               | 2.3                           | 4.3   |     |
|             |  | 41.5  | 2.81  | 25.4  | 2.66  | 0.143                               | 1.4                           | 3.6   |     |
|             | 0.276  | 10.5  | 0.57  | 6.4   | 6.4   | 0.53                                | 0.040                         | 3.1   | 4.6 |
|             |  | 24.5  | 1.48  | 15.1  | 1.38  | 0.097                               | 2.6                           | 4.3   |     |
|             |  | 40.5  | 2.77  | 25.0  | 2.60  | 0.167                               | 1.7                           | 3.6   |     |
|             | 0.233  | 11.0  | 0.60  | 6.7   | 6.7   | 0.56                                | 0.038                         | 2.9   | 4.6 |
|             |  | 25.0  | 1.50  | 15.4  | 1.41  | 0.098                               | 1.9                           | 3.7   |     |
|             |  | 41.0  | 2.79  | 25.3  | 2.65  | 0.139                               | 1.8                           | 4.1   |     |
|             | 0.298  | 10.5  | 0.57  | 6.5   | 6.5   | 0.53                                | 0.044                         | 3.1   | 4.3 |
|             |  | 23.5  | 1.40  | 14.4  | 1.30  | 0.096                               | 2.7                           | 4.3   |     |
|             |  | 42.0  | 2.92  | 25.9  | 2.75  | 0.174                               | 2.0                           | 3.9   |     |
|             |  |   |   |   |   | av. 2.3<br>(±20%)                   | av. 4.1<br>(±7%)              |   |     |
| 25          | 0.231  | 13.5  | 0.52  | 5.9   | 0.49  | 0.034                               | 2.8                           | 4.5   |     |
|             |  | 31.0  | 1.29  | 13.5  | 1.22  | 0.071                               | 2.7                           | 4.8   |     |
|             |  | 50.0  | 2.33  | 21.9  | 2.19  | 0.132                               | 1.6                           | 3.7   |     |
|             | 0.266  | 13.0  | 0.50  | 5.6   | 5.6   | 0.46                                | 0.034                         | 3.2   | 4.6 |
|             |  | 31.0  | 1.29  | 13.5  | 1.21  | 0.077                               | 3.0                           | 4.8   |     |
|             |  | 49.0  | 2.25  | 21.4  | 2.13  | 0.127                               | 2.3                           | 4.4   |     |
|             |  |   |   |   |   | av. 2.6<br>(±16%)                   | av. 4.5<br>(±7%)              |   |     |
| 40          | 0.201  | 17.5  | 0.40  | 4.2   | 0.37  | 0.022                               | 3.0                           | 5.7   |     |
|             |  | 40.0  | 0.96  | 9.7   | 0.91  | 0.050                               | 2.8                           | 5.0   |     |
|             |  | 62.0  | 1.50  | 11.5  | 1.42  | 0.074                               | 2.4                           | 4.8   |     |
|             | 0.237  | 17.0  | 0.40  | 4.0   | 4.0   | 0.37                                | 0.026                         | 3.0   | 4.7 |
|             |  | 39.0  | 1.01  | 9.3   | 0.96  | 0.052                               | 3.4                           | 5.6   |     |
|             |  | 61.0  | 1.54  | 14.7  | 1.47  | 0.076                               | 3.1                           | 5.5   |     |
|             |  |   |   |   |   | av. 3.0<br>(±8%)                    | av. 5.1<br>(±6%)              |   |     |

<sup>a</sup> $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , total in liquid phase; <sup>b</sup> $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , total in liquid phase- $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , complexed.

Table 5. Summary of data obtained for dissociation of complex.

| Solvent                           | Temp., °C | $\Delta H$ , kcal/mole | $\Delta G$ , kcal/mole | $\Delta S$ , cal/deg·mole |
|-----------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | 19        | 1.92                   | -0.88                  | 9.58                      |
|                                   | 25        |                        | -0.92                  | 9.53                      |
|                                   | 40        |                        | -1.07                  | 9.56                      |
| $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ | 19        | 1.93                   | -0.82                  | 9.40                      |
|                                   | 25        |                        | -0.88                  | 9.43                      |
|                                   | 40        |                        | -1.02                  | 9.41                      |

Table 6. Comparison of instability constants of  $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  at 19°C.

| Solvent                           | $K, \text{mole}^{1/2} \cdot l^{-1/2}$      |   |   |   |
|-----------------------------------|--|---|---|---|
|                                   | $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^a$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^b$ | $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^c$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^d$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | 6.5  | 10.9  | 4.5   | 4.0   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$ | 1.8  | 7.6   | 4.1   | 3.2   |

<sup>a</sup>Reference 1, <sup>b</sup>Reference 2, <sup>c</sup>The present study, <sup>d</sup>Reference 3.

생각하였으나  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  과  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  이  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  또는  $\text{CH}_3\text{Br}$  보다 안정한  $\text{GaBr}_3$ -complex 를 만드는 경향의 본 실험의 결과로 보아 carbonium ion 의 安定度 이외에도 complex 의 安定度에 대하여 기여하는 것으로 해석되지만 알킬이온의 安定度가 이들 complex 의 安定度에 대하여 중요한 구실을 한다고 생각되어진다.

그리고 이들 complex,  $\text{RBr}\cdot\text{GaBr}_3$  의 안정도에 대한 용매의 영향을 Table 6에서 알아 볼 수 있다. 즉 니트로벤젠용액에서보다 1,2,4-트리클로로벤젠용액에서 이들 1:1 complex 의 안정도가 크다. 이것은 니트로벤젠이 1,2,4-트리클로로벤젠보다 브롬화알킬과 더 강한 상호작용을 한다는 실험적 사실로부터 설명할 수 있을 뿐만 아니라 전 연구자<sup>2,3</sup>의 계의를 더욱 뒷받침할 수 있다. 즉 니트로벤젠용액에서는 용매와 브롬화알킬간에 1,2,4-트리클로로벤젠용액에서 보다 더 강한 상호작용을 함으로 해리평형이 더욱 바른 편으로 기울어지고 따라서 1:1 complex 는 더

욱 불안정하게 된다.

### REFERENCES

1. S. U. Choi, *This Journal*, **6**, 77 (1962).
2. S. U. Choi, *ibid.*, **7**, 65 (1963).
3. O. C. Kwun and Y.K. Kim, *ibid.*, **15**, 228 (1971).
4. W. C. Johnson and J. B. Parson, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1210 (1930).
5. L. J. *Chem. Revs.*, **54**, 713, (1954).
6. G. Briegleb, "Electronen Donator-Acceptor Komplexe", Springer-Verlag, Berlin, 1961.
7. R. S. Melliken and W.B. person, *Rev. Phys. Chem.* **13**, 107 (1962).
8. H. C. Brown and W. J. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6279 (1953).
9. H. C. Brown and L. P. Eddy and R. Wong, *ibid.*, **75**, 6275 (1953).
10. R. Wong and H. C. Brown, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, **1**, 402 (1955).