

니트로벤젠용액내에서의 브롬화갈륨과 *i*-브롬화프로필과의

착물형성에 관한 연구

權五千[†] · 李東燮 · 李煥勳

漢陽大學校 自然科學大學 化學科

(1984. 7. 12 접수)

The Complex Formation of Gallium Bromide with *i*-Propyl Bromide in Nitrobenzene

Oh Cheun Kwun[†], Dong Sup Lee and Young Hoon Lee

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received July 12, 1984)

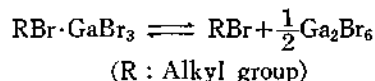
요 약. 니트로벤젠용액내에서의 *i*-브롬화프로필의 용해도를 10, 19, 25°C에서 브롬화갈륨이 있을때와 없을때에 각각 측정하여 보았다. 브롬화갈륨이 존재할때에는 용액내에서 *i*-브롬화프로필과 브롬화갈륨의 1:1 complex, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 가 형성된다. 이 complex 형성의 instability constant K 는 다음식으로 계산된다. $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3 \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{Br}_6$. 또한 이 complex의 해리에 대한 엔탈피, 자유에너지 및 엔트로피도 산출하였다. 따라서 브롬화갈륨과 각 브롬화알킬간의 complex 형성의 안정도를 비교 검토한 결과 이들 브롬화알킬의 carboniumion의 안정도와 직접적인 관계가 있다고 본다.

ABSTRACT. The solubilities of *i*-propyl bromide in nitrobenzene have been measured at 10°, 19° and 25°C in the presence and absence of gallium bromide. In the presence of gallium bromide, 1:1 complex, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ is formed in the solution. The instability constant K of the complex formation was evaluated from the following equilibrium equation: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3 \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} + \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{Br}_6$. The change of enthalpy, free energy and entropy for the dissociation of the complex were also calculated. From these result, it seems that the stabilities of the complex formation, gallium bromide with alkyl bromide, are directly related with those of the carbonium ions of alkyl bromide.

서 론

브롬화 갈륨과 브롬화 알킬(브롬화수소, 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸) 사이의 니트로벤젠 용액내에서의 상호 작용에 관한 연구결과 19°C에서 다음과 같은

평형이 용액내에 존재함이 알려졌다.^{1~4}



브롬화갈륨과 브롬화알킬사이의 상호작용을 더욱 상세히 규명하기 위하여 *i*-브롬화프로필에

대한 연장보충실험을 하게 된 것이다. 즉 문헌에 나타난 알킬기류의 carbonium ion의 안정도와 이들계열의 브롬화갈륨에 대한 1:1 complex의 안정도와 비교한 결과 상대적인 관계가 있음을 알게 되었다. 따라서 CH_3 , C_2H_5 외에 $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$ 간의 carbonium ion의 안정도와 complex의 안정도를 비교검토하기 위하여 i -브롬화프로필에 대하여 연구하게 되었다.

본 연구는 이 목적을 위하여 우선 니트로벤젠에 대한 i -브롬화프로필의 용해도를 브롬화갈륨이 있을때와 없을때의 두 경우에 대해서 각 온도 (10, 19, 25°C)에서 측정하였다. 이 실험 결과로부터 이 착물의 instability constant K 를 구하였다.

K 와 온도와의 관계로부터 이 착물의 해리에 대한 엔탈피 변화를 구하고 또 각 온도에서의 자유에너지 변화 및 엔트로피 변화를 계산하였다. 이값을 이미 연구된 다른 브롬화알킬 착물과 비교 검토하였다.

실험

물질의 정제. 브롬화갈륨은 금속갈륨과 액체 브롬을 고 진공장치 안에서 직접 반응시킴으로써 합성하였다.⁵

니트로벤젠 (Reagent grade, Merck, Germany) 및 i -브롬화프로필 (Special grade, Wako, Japan)은 무수 염화칼슘으로 탈수한 다음 Todd column (약 1m 길이를 glass helix로 채운것)에서 분별 증류하여 정제하였다.

실험장치 및 용해도 측정방법. 본 연구에 사용한 진공실험 장치는 이미 발표된 논문에 기술되어 있는바와 같다.⁴ 니트로벤젠에 대한 i -브롬화 프로필의 용해도 측정방법 및 브롬화갈륨이 이들 용매에 녹은 용액에 대한 용해도 측정 방법도 이미 발표된 논문에 상술되어 있으므로 여기서는 생략한다.

결과 및 고찰

니트로벤젠에 대한 i -브롬화프로필의 용해도, 니트로벤젠에 대한 i -브롬화프로필의 용해도를 10, 19, 25°C에서 측정하였다. 즉 일정량의

용매에 i -브롬화프로필을 가하여 가면서 그 계의 압력을 측정하고 i -브롬화프로필의 압력을 용액 중의 i -브롬화프로필의 몰분율에 대하여 도시함으로써 Henry's law constant를 구하였다. 그 결과를 여러 온도에 대하여 Fig. 1에 나타내었다.

그림에서 실험치가 Henry's law를 만족함을 볼 수 있다. 용매에 대한 i -브롬화프로필의 Henry's law constant의 실험치 K_{obs} 와 이상용액에 대한 계산치 K_{id} 그리고 그의 비 K_{obs}/K_{id} 를 Table 1에 실었다.

K_{id} 의 값은 i -브롬화프로필의 그 온도에서 갖는 증기압과 같다.⁶ K_{obs}/K_{id} 의 비가 작을수록 i -브롬화프로필이 그 용매에 더 잘 녹는것을 의미하며 따라서 i -브롬화프로필과 그 용매사이의 상호작용이 더 세다는 것을 의미한다.

이 실험결과를 브롬화메틸, 브롬화에틸, n -브롬화프로필, n -브롬화부틸의 실험결과^{1~4}와 비교한 것을 Table 2에 실었다. Table 2에서 보는 바와같이 니트로벤젠은 브롬화메틸, 브롬화에틸, n -브롬화프로필 n -브롬화부틸 및 i -브롬화

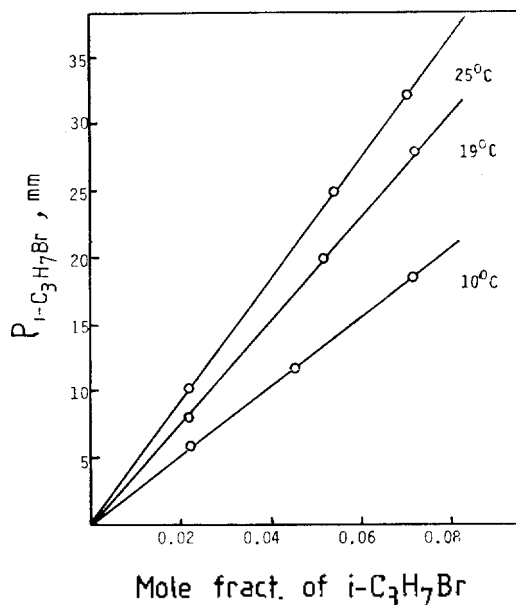


Fig. 1. Solubilities of i -propyl bromide in nitrobenzene at various temperatures.

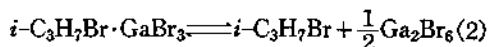
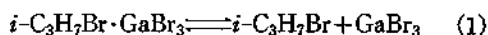
프로필 역순으로 상호작용을 함을 알 수 있다. 이 상호 작용을 용매와 브롬화 알킬간의 electron donor-acceptor interaction 즉 산-염기작용⁷⁻⁹으로 가정하면 니트로벤젠이 비교적 센 염기라고 할 수 있다.

브롬화갈륨의 니트로벤젠용액에 대한 *i*-브롬화프로필의 용해도, 브롬화갈륨을 니트로벤젠에

녹인 용액에 각 온도 (10, 19, 25°C)에서 *i*-브롬화프로필을 가하여 그 용해도를 측정하였다. *i*-브롬화프로필을 가함에 따라 원래의 연황색 용액이 점차로 연갈색을 띠게 됨을 보았다. 각각의 온도에서의 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.

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

그러므로 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸의 경우¹⁻⁴와 비슷하게 생각하여 용액내에 1:1 complex, *i*-C₃H₇Br · GaBr₃가 생기고 그것이 다음 두식중의 어느 하나에 의하여 해리한다고 가정하고 그 각각에 대한 complex의 instability constant K₁ 및 K₂를 전 연구자가 쓴 방법으로 계산하였다.



계산 결과를 Table 3에 종합하였다. 그밖에 다른 조성을 가진 complex를 가정하고 그의 instability constant도 계산하였으나 K 값이 일정하지 않고 넓은 범위에 퍼져 있음을 보았다. (표에는 기재하지 않았음).

K₁ 및 K₂의 표준편차를 계산하여 본 결과 K₂가 K₁보다는 작은 표준편차 값을 가지므로 상기 (2)식에 의해서 해리된다고 볼 수 있다. 즉 위에 말한 가정이 타당함을 알 수 있다. 1:1 complex, *i*-C₃H₇Br · GaBr₃가 생성한다는 가정은 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸과 브롬화갈륨의 사이에 형성되는

Table 1. Henry's law constant for *i*-propyl bromide over nitrobenzene in the presence and absence of gallium bromide

Solvent	Temp. °C	GaBr ₃ mole·l ⁻¹	Henry's law constant, mm		K _{obs./K_{id.}}
			K _{obs.}	K _{id.}	
C ₆ H ₅ NO ₂	10	0	255		2.05
			240		
			232		
		av. 242	118		
		0.218	212		
		209			
	19	0	207		2.23
			av. 209		
			372		
		0.430	385		
		364			
		av. 374	199		
25	0	352		2.29	
		352			
		340			
	0.377	av. 348			
	445				
	446				
444					
av. 445	203				
432					
435					
421					
av. 429					

Table 2. Henry's law constants for alkyl bromide over nitrobenzene at 19°C

Solvent	CH ₃ Br ^a		C ₂ H ₅ Br ^b		<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br ^c		<i>i</i> -C ₃ H ₇ Br ^d		<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br ^e	
	K _{obs.}	K _{obs./K_{id.}}	K _{obs.}	K _{obs./K_{id.}}	K _{obs.}	K _{obs./K_{id.}}	K _{obs.}	K _{obs./K_{id.}}	K _{obs.}	K _{obs./K_{id.}}
C ₆ H ₅ NO ₂	1.76 × 10 ³	1.34	5.52	1.50	165	1.56	374	2.23	70.7	2.12

^a Ref. 1, ^b Ref. 2, ^c Ref. 4, ^d Present study, ^e Ref. 3.

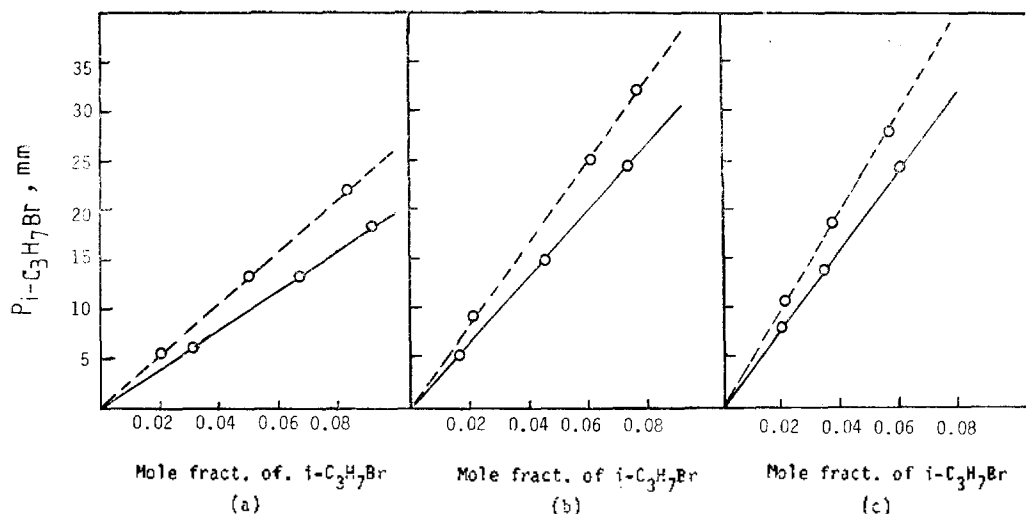


Fig. 2. Solubility of *i*-propyl bromide in nitrobenzene in the presence and absence of gallium bromide. (a) at 10°C, solid line: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{-GaBr}_3$ (ca. $0.218 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$), broken line: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; (b) at 19°C, solid line: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{-GaBr}_3$ (ca. $0.430 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$), broken line: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; (c) at 25°C, solid line: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{-GaBr}_3$ (ca. $0.377 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$), broken line: $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

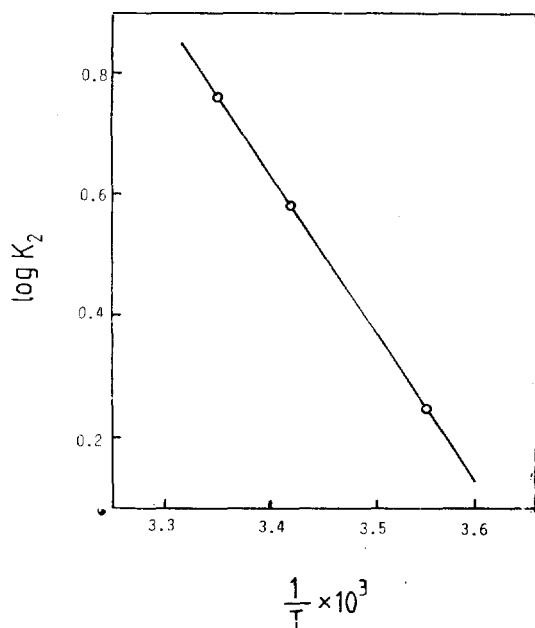


Fig. 3. Temperature dependence of $\log K_2$ for the interaction of gallium bromide with *i*-propyl bromide in nitrobenzene.

1 : 1 complex^{1~4}와 같을 뿐만 아니라, 브롬화알킬과 브롬화알루미늄과 사이의 1 : 1 complex¹⁰ 및 염화알킬과 3 염화갈륨간의 1 : 1 complex^{11,12} 와도 일치한다.

브롬화알킬과 브롬화갈륨사이에 형성된 complex의 안정도. Table 3에 실은 data를 이용하여 $\log K_2$ 를 절대온도의 역수에 대하여 plot한 결과 좋은 직선관계가 있음을 보았다 (Fig. 3).

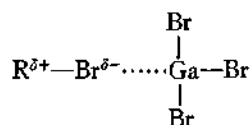
이 직선의 기울기로 부터 complex의 해리에 따르는 엔탈피변화를 구하고 또 각 온도에 대한 해리자유에너지 및 해리엔트로피를 구하였다. 그 결과를 Table 4에 실었다. 각 온도에 대한 ΔG 값으로 부터 이 complex의 안정도는 10, 19, 25°C 순으로 감소해 간다고 생각된다. 또한 본 연구 결과와 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸에 대한 전 연구자의 실험결과^{1~4}와 비교하여 보면 Table 5와 같다.

따라서 이들 브롬화알킬과 브롬화갈륨의 complex의 안정도가 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} < \text{CH}_3\text{Br} < i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} < i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 의 순으로 되어 있다. 브롬

Table 3. Instability constants of *i*-C₃H₇Br·GaBr₃ in nitrobenzene (Eqns. 1 and 2)

Temp. °C	GaBr ₃ initial mole·l ⁻¹	P <i>i</i> -C ₃ H ₇ Br mm	<i>i</i> -C ₃ H ₇ Br mole·l ⁻¹	Mole fract. of <i>i</i> -C ₃ H ₇ Br ×100	<i>i</i> -C ₃ H ₇ Br free mole·l ⁻¹	1 : 1 complex mole·l ⁻¹	K ₁ mole·l ⁻¹	K ₂₁ mole ² ·l ⁻²	
10	0.218	6.6	0.32	3.1	0.28	0.044	1.08	1.84	
		13.6	0.70	6.5	0.60	0.097	0.75	1.52	
		21.1	1.74	10.2	1.58	0.161	0.55	1.65	
	0.344	6.9	0.34	3.2	0.29	0.051	1.66	1.17	
		14.0	0.73	6.7	0.62	0.109	1.33	1.94	
		22.6	1.25	11.0	1.06	0.190	0.86	1.55	
								av. 1.04	av. 1.61
								(±11%)	(±7%)
	19	0.430	5.7	0.17	1.6	0.15	0.018	3.53	3.89
			16.5	0.50	4.7	0.45	0.053	3.16	3.64
26.5			0.86	7.8	0.77	0.090	2.91	3.53	
0.150		4.7	0.15	1.5	0.14	0.011	1.89	3.59	
		13.0	0.50	4.7	0.46	0.031	1.80	3.69	
		20.1	0.88	8.2	0.83	0.049	1.69	3.78	
1.761		6.3	0.21	1.8	0.17	0.044	6.66	3.59	
		13.5	0.46	3.8	0.36	0.096	6.30	3.46	
		21.2	0.76	3.2	0.60	0.155	6.27	3.50	
							av. 3.80	av. 3.63	
							(±46%)	(±3%)	
25	0.377	8.9	0.21	1.5	0.19	0.140	5.05	5.92	
		15.6	0.37	3.5	0.34	0.025	4.81	5.73	
		24.4	0.60	5.6	0.56	0.041	4.67	5.69	
	0.266	6.6	0.16	1.2	0.15	0.010	4.41	6.14	
		14.8	0.35	3.4	0.33	0.020	4.13	5.88	
		24.6	0.62	5.9	0.59	0.034	3.97	5.84	
	0.247	7.5	0.18	1.7	0.17	0.010	4.18	6.06	
		15.1	0.36	3.5	0.34	0.020	3.94	5.84	
		25.4	0.62	5.8	0.58	0.034	3.61	5.53	
								av 4.31	av. 5.85
							(±11%)	(±4%)	

화알킬과 브롬화갈륨사이에서 형성되는 1 : 1 complex. RBr·GaBr₃의 구조는 브롬화알킬과 브롬화 알루미늄사이의 1 : 1 complex¹⁰ 및 염화알킬과 3염화갈륨간의 1 : 1 complex^{11,12}와 비슷하다고 생각되어 다음과 같다고 본다. 또한 Table 5에서 보는바와같이 브롬화 알킬의 complex의



안정도는 니트로벤젠용액내에서 C₂H₅Br·GaBr₃ < CH₃Br·GaBr₃ < *n*-C₃H₇Br·GaBr₃ < *n*-C₄H₉Br ·

Table 4. Summary of data obtained for dissociation of complex

Solvent	Temp. °C	ΔH kcal/mole	ΔG kcal/mole	ΔS cal/deg·mole
C ₆ H ₅ NO ₂	10	13.2	-0.03	47.8
	19		-0.74	47.7
	25		-1.04	47.8

Table 5. Comparison of instability constants of $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ at 19°C

Solvent	K, mole $^{1/2}\cdot l^{-1/2}$				
	$\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^a$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^b$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^c$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^d$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^e$
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$	6.5	10.9	4.5	3.6	4.0

^a Ref. 1, ^b Ref. 2, ^c Ref. 4, ^d : present study, ^e Ref. 3.

$\text{GaBr}_3 < i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 의 순으로 되어 있다.

진 연구자²는 브롬화메틸과 브롬화에틸 두 경우에 대한 complex의 안정도에 대해서 carbonium ion의 안정도가 이들 1:1 complex의 안정도에 영향을 미치지 않는다고 생각하였으나 본 연구의 이들 계열의 제통 연구 결과, 브롬화알킬의 complex의 instability constant가 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} < n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} < \text{CH}_3\text{Br} < \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 순으로 되어 있어 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 을 제외한 브롬화알킬은 이들 carbonium ion의 안정도^{13,14}, $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < n\text{-C}_3\text{H}_7 < n\text{-C}_4\text{H}_9 < i\text{-C}_3\text{H}_7$ 와 일치하고 있다. 따라서 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 및 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 이 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 또는 CH_3Br 보다 안정한 GaBr_3 -complex를 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 이 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 보다, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 이 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 보다 안정한 complex를 형성하는 경향의 본실험 결과로부터 carbonium ion의 안정도 이외에 다른 factor도 complex의 안정도에 대하여 기여하는 것으로 해석되지만 알킬이온의 안정도가 이들 complex의 안정도에 대하여 중요한 구실을 한다고 생각되어진다.

인 용 문 헌

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. O. C. Kwun and Y. C. Kim and D. S. Lee, *ibid.*, **24**, 302 (1980).
5. W. C. Johnson and J. B. Parson, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1210 (1930).
6. C. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1949).
7. L. J. Andrew, *Chem. Revs.*, **54**, 713 (1954).
8. G. Briegleb, "Electronen Donator-Acceptor Komplexe", Springer-Verlag, Berlin, 1961.
9. R. S. Mulliken and W. B. Person, *Rev. Phys. Chem.*, **13**, 107 (1962).
10. H. C. Brown and W. J. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6279 (1953).
11. H. C. Brown and L. P. Eddy and R. Wong, *ibid.*, **75**, 6275 (1953).
12. R. Wong and H. C. Brown, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **1**, 402 (1955).
13. S. H. Pine, *et al.*, "Organic Chemistry", 4th Ed., P.233, McGraw-Hill, New York, 1980.
14. P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", 4th Ed., P.83, Longman Group Ltd., London, 1975.