

삼염화안티몬과 유기염소화합물 사이의 염소 교환반응에 관한 연구

柳錫煥* · 裴永一* · 崔相巖†

서강대학교 이공대학 화학과

*울산대학교 자연과학대학 화학과

(1989. 7. 31 접수)

A Study on the Chlorine-Exchange Reaction of Antimony Trichloride with Organic Chlorides

Sok Hwan Rhyu*, Young Il Pae*, and Sang Up Choi †

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

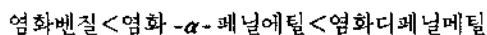
*Department of Chemistry, University of Ulsan Ulsan 680-749, Korea

(Received July 31, 1989)

요 약. 니트로벤젠 용액 중에서 삼염화안티몬과 염화벤질, 염화- α -페닐에틸, 염화디페닐메틸 등의 유기염소화합물 사이의 염소 교환반응에 관한 반응속도론적 연구를 수행하였다. 연구결과 이들 염소교환 반응속도는 삼염화안티몬에 관하여 2차이고 유기염화물에 관하여 1차인 반응속도식을 따르며,

$$\text{Rate} = k_1 [\text{SbCl}_3]^2 [\text{Org-Cl}]$$

삼염화안티몬과 유기염화물 사이의 염소 교환반응 속도상수는 유기염화물에 따라 다음과 같은 순서로 증가함을 알았다.

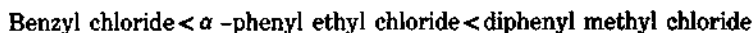


그리고 이들 염소 교환반응에 관한 메카니즘도 제시하였다.

ABSTRACT. The rate of chlorine-exchange reaction of antimony trichloride with benzyl, α -phenyl ethyl and diphenyl methyl chlorides in nitrobenzene have been determined. The results indicate that the chlorine-exchange reaction follows second-order kinetics with respect to antimony trichloride and first-order kinetics with respect to organic chlorides.

$$\text{Rate} = k_1 [\text{SbCl}_3]^2 [\text{Org-Cl}]$$

The rate constants of chlorine-exchange of antimony trichloride with organic chloride increase in the following order of the organic chlorides.



The mechanism of the chlorine-exchange reactions has been proposed.

서 론

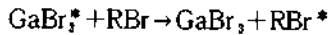
유기용매 중에서 할로젠화금속과 유기할로젠화물 사이의 할로젠 교환반응에 관한 연구들이 많이 이루어졌다. Sixma 등은¹ 이황화탄소 용액 중에서 브롬화알루미늄과 브롬화에틸 사이의 브롬 교환반응에 관한 연구를 수행하였으며 브롬 교환반

응속도는 브롬화 알루미늄에 관하여 2차이고 브롬화에틸에 관하여 1차인 속도식을 따른다고 밝혔다.

$$\text{Rate} = k_1 [\text{AlBr}_3]^2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$$

또한 본 연구실에서는 니트로벤젠 또는 1, 2, 4-

트리클로로벤젠 용액 중에서 브롬화갈륨과 여러 브롬화알킬 사이의 브롬 교환반응에 관한 연구를 수행하였다^{2~7}.



이 연구에서 사용된 유기브롬화물은 브롬화에틸, 브롬화메틸, 브롬화프로필, 브롬화-*i*-프로필, 브롬화-*n*-부틸 및 브롬화-*i*-부틸이었으며 이 연구들에서 브롬 교환반응속도는 브롬화갈륨에 대하여 2차이며 브롬화알킬들에 대하여 모두 1차인 반응속도를 따르는 결과를 얻었다.

$$\text{Rate} = k_1[\text{GaBr}_3]^2[\text{RBr}]$$

그리고 교환반응에 대한 반응메카니즘을 제시하였다.

한편 이상과 같은 연구에서 사용된 금속브롬화물인 브롬화알루미늄이나 브롬화갈륨 대신 삼브롬화안티몬을 사용하는 경우 어떤 결과가 얻어지는지를 조사하는 일은 매우 의의 있다고 생각되어 본 연구실에서는 삼브롬화안티몬을 사용한 브롬 교환반응에 관한 연구를 수행하였다. 즉, 니트로벤젠을 주된 용매로 사용하여 삼브롬화안티몬과 여러 가지의 유기브롬화물 사이의 브롬 교환반응에 관한 연구가 이루어졌으며, 사용된 유기브롬화물은 브롬화벤질⁸, 브롬화-*p*-니트로벤질⁹, 브롬화-*p*-클로로벤질⁹, 브롬화-*p*-크실릴¹⁰ 등의 파라위치 치환기가 다른 유기브롬화물과 브롬화-*o*-크실릴, 브롬화-*m*-크실릴 등 치환기의 위치가 다른 유기브롬화물⁹, 또 브롬화- α -페닐에틸¹¹, 브롬화- α -페닐-*n*-프로필¹², 브롬화- α -페닐-*n*-부틸¹³, 브롬화- α -페닐-*i*-부틸¹³ 등 벤질위치의 치환기가 다른 유기브롬화물들이었다. 이렇게 다양하게 선택한 유기브롬화물과 삼브롬화안티몬 사이의 브롬 교환반응속도는 모두 유기브롬화물에 관하여 1차인 반응속도식을 나타내었으나 삼브롬화안티몬에 관한 반응차수는 단순하게 나타나지 않았다. 즉, 삼브롬화안티몬의 농도가 높은 영역에서는 2차이며, 삼브롬화안티몬의 농도가 낮은 영역에서는 1차인 반응속도식을 보인 것이다.

$$\text{Rate} = k_2[\text{SbBr}_3]^2[\text{RBr}] \quad (1)$$

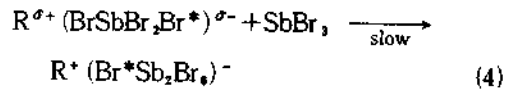
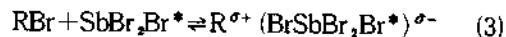
(높은 삼브롬화안티몬 농도에서)

$$\text{Rate} = k_3[\text{SbBr}_3][\text{RBr}] \quad (2)$$

(낮은 삼브롬화안티몬 농도에서)

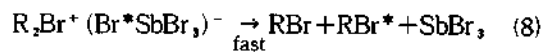
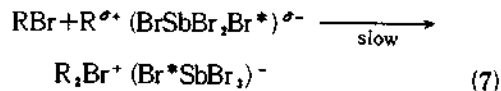
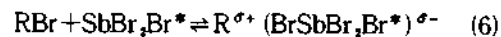
이러한 반응속도론적 실험결과로부터 브롬 교환반응에 관한 반응메카니즘은 다음과 같이 제시되었다.

삼브롬화안티몬의 농도가 비교적 높은 경우, 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬 교환반응이 다음의 몇 가지 단계를 거쳐서 진행된다고 가정한다.



단계 (3)에서 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 부가화합물, $\text{R}^{\sigma+}(\text{BrSbBr}_2\text{Br}^*)^{\sigma-}$ 이 형성되는 것을 가정하였으며 이것은 다른 삼브롬화안티몬의 도움으로 탄소-브롬의 결합이 깨어진다. 또 단계 (4)를 여러 반응단계 중 가장 느린 단계로 가정하면 앞서 본 것과 같이 3차인 반응속도식, (1)이 얻어진다.

삼브롬화안티몬의 농도가 비교적 낮은 경우, 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬 교환반응은 다음의 몇 가지 단계를 거쳐 일어난다고 가정한다.



반응단계 (6)에서 형성된 편극된 부가화합물, $\text{R}^{\sigma+}(\text{BrSbBr}_2\text{Br}^*)^{\sigma-}$ 의 탄소-브롬의 결합은 다른 유기브롬화물 분자의 공격으로 브롬모늄 이온을 형성함으로써 깨진다고 가정하였으며, 여러 반응단

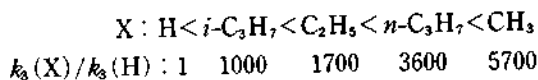
Table 1. Summary of data obtained for the bromine-exchange reaction between antimony tribromide and organic bromide in nitrobenzene. (k_3 values, at 28 °C)

Organic bromide	Kinetic order observed	$k_3 \times 10^4$ 1 ² -mol ⁻² -s ⁻²	E_a Kcal-mol ⁻¹	log A	H^* Kcal-mol ⁻¹	S^* e.u.	ref.
<i>p</i> -nitrobenzyl	—	0.048	—	—	—	—	9
<i>p</i> -chlorobenzyl	—	0.19	—	—	—	—	9
benzyl	3, 2	0.21*	16 ± 2.0	6.7 ± 1.4	15 ± 2.0	-30 ± 6.5	8
<i>m</i> -xylyl	3, 2	0.39*	20 ± 1.6	10 ± 1.1	19 ± 1.6	-14 ± 5.0	9
<i>o</i> -xylyl	3, 2	1.7**	20 ± 2.4	11 ± 1.7	19 ± 2.4	-12 ± 8.0	9
<i>p</i> -xylyl	3, 2, 1	19	16 ± 0.6	8.6 ± 0.5	15 ± 0.6	-21 ± 2.0	10
α -phenyl- <i>i</i> -butyl	3, 2	240	15 ± 0.5	9.3 ± 0.4	15 ± 0.5	-18 ± 1.8	13
α -phenyl- <i>n</i> -propyl	3, 2	350	17 ± 1.4	11 ± 1.0	16 ± 1.4	-13 ± 4.5	12
α -phenyl- <i>n</i> -butyl	3, 2	750	14 ± 0.6	8.8 ± 0.5	13 ± 0.5	-20 ± 1.5	13
α -phenyl ethyl	3, 2	1200	19 ± 0.6	13 ± 0.4	19 ± 0.6	-1.3 ± 1.9	11

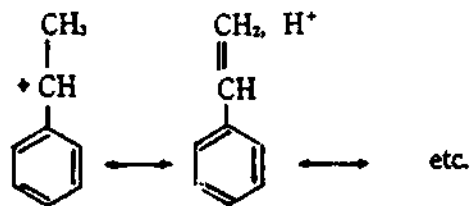
* 29 °C. ** 27 °C.

계 중 단계 (7)이 가장 느린 단계로 가정되면 반응 속도식은 앞에서 본 바와 같은 2차인 반응속도식, (2)로 나타난다.

Table 1은 이상의 실험에서 얻은 결과들을 정리한 것이며, 사용된 유기브롬화물과 삼브롬화안티몬 사이의 브롬 교환반응속도는 유기브롬화물의 벤질위치 치환기에 따라 다음의 순서로 증가한다.



즉 유기브롬화물의 벤질위치에 알킬기가 치환된 경우, 삼브롬화안티몬과의 브롬교환반응속도가 1000배 이상 빨라지는 현상을 볼 수 있으며 이것은 알킬기가 치환된 벤질브롬화물의 경우 교환반응의 중간체로 가정된 이온쌍, $R^+(Br^+Sb_2Br_8)^-$ 의 안정도가 알킬 치환체로 인하여 증가된 때문으로 풀이할 수 있으며 특히 유기브롬화물의 벤질위치 치환체가 메틸기이면 기타의 치환체보다 교환반응을 훨씬 더 빨리 일으키는데 이것은 hyperconjugation 효과로 인한 중간체의 안정화 때문으로 풀이된다.



이와 같이 본 연구실에서는 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬 교환반응에 관하여 많이 연구한 바 있다. 그러나 삼염화안티몬과 유기염화물 사이의 염소 교환반응에 관한 연구는 이루어진 바 없으므로 방사성 염소를 이용한 염소 교환반응을 연구하는 것은 매우 뜻있는 일이라 하겠다. 본 연구에서는 할로젠화금속으로써 삼염화안티몬을 택하고 유기할로젠화물으로써 염화벤질, 염화- α -페닐에틸, 염화디페닐메틸 등의 물질을 선택하여 니트로벤젠 용액 중에서의 염소 교환반응에 대한 연구를 실시하게 되었다. 염소 교환반응에 관한 반응속도론적 연구와 염소 교환반응의 반응메커니즘을 규명하는 일은 프리델-크라프트 알킬화반응 및 할로젠 교환반응의 본질을 이해하는데 큰 도움을 줄 것으로 생각한다.

실 험

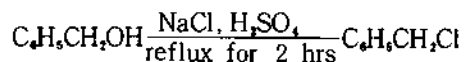
시약의 제조 및 정제

니트로벤젠의 정제. 용매로 사용된 니트로벤젠 (99.5%, puriss grade, Fluka, Switzerland)은 분별증류하여 나오는 중간부분을 취하고 건조제와 함께 보관한 후 필요에 따라 사용하였다.

삼염화안티몬의 정제. 삼염화안티몬은 흡습성이 크기 때문에 삼염화안티몬의 정제는 질소로 채워진 장갑 달린 상자 안에서 이루어졌다. 즉 질소로 채워진 장갑 달린 상자에서 시판되는 시약급 삼염화안티몬 (99.5%, puriss grade, Fluka, Switzerland)을 건조시킨 이황화탄소에 녹여 포화시킨

후 이황화탄소를 서서히 증발시켜 삼염화안티몬의 결정이 생성되게 한다. 생성된 삼염화안티몬은 모액과 분리하여 건조된 질소분위기에서 말리고 오산화인을 건조제로 사용한 건조기 안에 보관하여 필요에 따라 분리하여 사용한다.

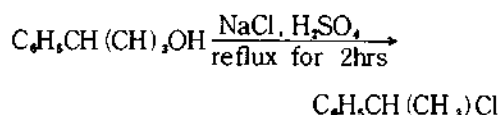
염소 -36으로 표지된 염화벤질의 합성 및 정제.
50 ml 들이 둥근플라스크에 물 2 ml 를 넣고 염소 -36의 염산용액(50 $\mu\text{C}/\text{ml}$) 0.3 ml 를 가한다. 자석젓개로 둥근플라스크 안의 용액을 잘 저으며 2 ml 의 염화나트륨과 벤질알코올 5 ml 를 가한다. 반응용액을 가열하여 환류시킬 수 있게 둥근플라스크의 왼쪽에 응축기를 장치하고 응축기의 왼쪽에서 5 ml 의 진한 황산을 방울방울 떨어뜨린다. 반응용액을 2시간 동안 가열하여 환류시킨다.



반응을 마친 반응용액을 석유에테르로 추출하여 수용액층과 분리하고 비방사성 염화벤질 20 g 을 가하여 혼합한다. 실리카겔이 채워진 크로마토그래피관과 용리액으로써 석유에테르를 사용하여 염화벤질을 용리시킨 후 약 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 대부분의 석유에테르를 날려버린 후 감압하에서 분별증류하며, 분류되어 나오는 중간부분을 취하여 건조기에 넣고 냉장고에 보관하며 필요에 따라 분리하여 사용한다.

염소 -36으로 표지된 염화 - α - 페닐에틸의 합성.
염화나트륨 58 g 과 물 40 ml 를 혼합한 후 염소

-36으로 표지된 염산(50 $\mu\text{C}/\text{ml}$) 0.3 ml 와 1-페닐에틸 알코올 62 g 을 가하고 자석젓개로 잘 저으며 염화벤질의 합성방법에서와 마찬가지로 진한 황산 50 ml 를 가하며 2시간 동안 환류시킨다.



생성된 염화 - α - 페닐에틸은 석유에테르로 추출한 후 석유에테르를 증발시켜 농축하고 실리카겔이 채워진 크로마토그래피관과 용리액으로는 석유에테르를 사용하여 분별하고 감압하에서 분별증류되어 나오는 중간부분을 취하여 건조기 안에 넣어 냉장고에 보관한다.

염소 -36으로 표지된 염화디페닐에틸의 합성.
Brown 의 자동 hydrochlorination 장치를 이용하여 합성한다. 즉 반응플라스크에 디페닐에틸 알코올을 이염화메탄에 녹인 용액을 넣고 뷰렛으로부터 염소 -36이 포함된 진한 염산을 가한다.



반응이 끝나면 반응플라스크를 분리하고 가열하여 이 염화메탄을 날려버리고 헥산을 이용하여 염화디페닐에틸을 재결정하여 정제한 후 건조기에 넣고 냉장고에 보관한다.

염소 -36의 방사능 측정

본 연구에서 사용된 염소 -36의 방사능(0.714 MeV 베타 방출체, 반감기 = 3.0×10^5 년)을 측정하기 위하여 방사능 측정용 용기(Fig. 1)을 테프론 수지를 이용하여 제작하였으며 가이거 - 물리관과

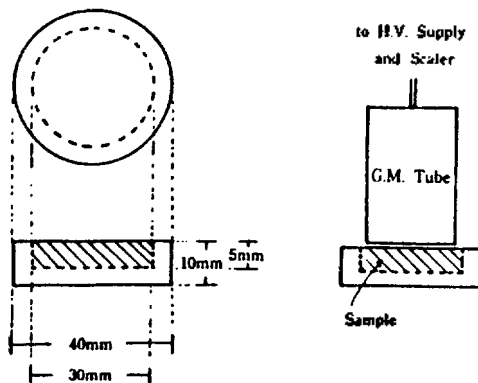


Fig. 1. The measuring cell for β -activities of the Cl-36 samples.

Table 2. Radioactivity and concentration of benzyl chloride labelled with Cl-36

conc. of benzyl chloride mol/l	radioactivity cpm
0.0207	164
0.0413	340
0.0620	500
0.0826	620
0.124	882
0.186	1310

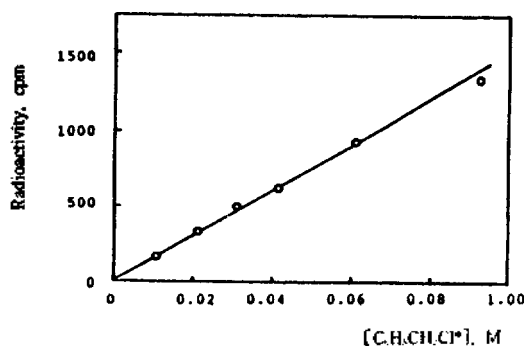


Fig. 2. Linear relationship between radioactivity and concentration of Cl-36 labelled organic chloride.

계수기 (Canberra Model 1773, U.S.A.)를 사용하였다.

이와 같은 방사능 측정용 용기를 사용하였을 때 방사능 물질의 농도와 측정된 방사능 계수치 사이에 직선적인 관계가 이루어지는지 알아보기 위하여 염소-36으로 표지된 염화벤질의 농도에 따라 방사능을 측정하고 좋은 직선관계를 이루어짐을 알았다 (Table 2, Fig. 2).

교환반응속도의 측정

본 연구에서 사용된 삼염화안티몬은 수분에 대하여 매우 민감하게 작용하므로 수분이 철저히 배제될 수 있도록 건조된 질소분위기가 유지된 장갑 달린 상자를 이용하여 실험이 실시되었거나 건조 질소분위기가 유지된 장갑 달린 폴리에틸렌 주머니를 이용하여 실시되었다.

실험에 필요한 양의 삼염화안티몬을 칭량하여 니트로벤젠에 녹이고 (용액 A), 마찬가지로 유기염소화물의 니트로벤젠 용액도 준비한다 (용액 B). 이들 두 용액을 각기 항온장치에 넣어 일정한 온도에 도달하도록 한 후에 용액 A와 용액 B를 혼합하여 교환반응이 시작되도록 한다. 용액 A와 용액 B를 혼합한 직후에 교환반응의 켄칭용액으로써 2M의 염산 수용액 2ml를 넣어둔 바이알에 반응용액의 일부분을 주사기로 취하여 가하고 (이때의 시간을 $t=0$ 으로 한다) 바이알의 마개를 잠근 후 세계 흔들어 주며 교환반응이 켄칭되도록 한다. 교환반응의 켄칭은 니트로벤젠 용액 중의 삼염화안티몬이 염산 수용액에 녹아 들어감으로 이루어진다. 켄칭된 반응용액이 든 바이알을

원심분리하여 염산 수용액층과 니트로벤젠 용액층이 분리되도록 하며 염산 수용액층을 뽑아 제거한다. 다시 켄칭용액을 2ml 가하고 혹시라도 남아 있을지 모를 삼염화안티몬을 씻어내고 니트로벤젠 용액을 정확히 2.00 ml 씩 방사능 측정용기에 옮기고 방사능 계수율을 측정한다. 이때 측정된 방사능 계수율을 A_0 이라고 놓는다. 기준시각으로부터 t 시간이 흐른 후에 앞서 수행했던 반응용액의 켄칭조작 및 세척방법을 동일하게 실시하며 니트로벤젠 용액층을 정확히 2.00 ml 취하여 방사능 계수율을 측정한다. 그러면 교환반응속도는 다음의 식에 따라 계산된다.

$$\text{Rate} = -2.303 \frac{3 \cdot a \cdot b}{3a + b} \log \left(\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} \right) / t$$

여기서 a 는 삼염화안티몬의 몰농도 (mol/l)

b 는 유기염소화물의 몰농도 (mol/l)

A_0 는 기준시각 ($t=0$)에서 유기염소화물이 나타내는 방사능 계수율 (cpm)

A_t 는 기준시각으로부터 t 시간 후 유기염소화물이 나타내는 방사능 계수율 (cpm)

A_∞ 는 교환반응이 완료되었을 때 ($t=\infty$) 유기염소화물이 나타내는 방사능 계수율 (cpm)이다.

이 식에서 $(A_\infty - A_t) / (A_\infty - A_0)$ 값을 얻기 위하여 A_∞ 값을 알아야 하며 이 값은 다음의 식에 따라 산출된다.

$$A_\infty = A_{\text{total}} \times \frac{b}{3a + b}$$

여기서 A_{total} 은 반응용액 중 삼염화안티몬과 유기염소화물이 나타내는 방사능 계수율의 합이다.

결 과

삼염화안티몬과 염화- α -페닐에틸 사이의 염소 교환반응. 니트로벤젠 용액 중에서 삼염화안티몬과 염화- α -페닐에틸 사이의 염소 교환반응속도를 측정하였다. 삼염화안티몬의 농도를 일정하게 유지하고 (0.126 M) 염화- α -페닐에틸의 농도를 달리하여 염소 교환반응속도를 측정하고 값들이 Table 3에 수록되었다. Table 3의 값들을 이용하여 염소 교환반응에 미치는 염화- α -페닐에틸의 농도영

Table 3. Exchange rates of the chlorine exchange reaction between antimony trichloride and α -phenyl ethyl chloride in nitrobenzene at given concentration of antimony trichloride

temp. °C	[SbCl ₃] mol/l	[C ₆ H ₅ CH(CH ₃)Cl] mol/l	rate × 10 ⁶ mol/l-s
27.5	0.126	0.0957	1.37
27.5	0.126	0.103	1.58
27.5	0.126	0.115	1.87
27.5	0.126	0.144	2.03
27.5	0.126	0.153	2.33
27.5	0.126	0.185	2.97

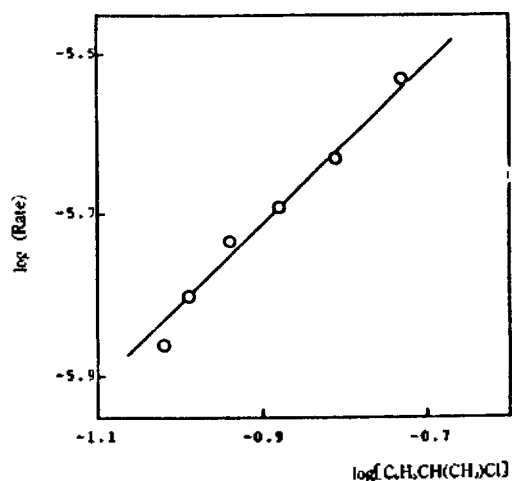


Fig. 3. The effect of organic chloride concentration on the rate of chlorine exchange between antimony trichloride and α -phenyl ethyl chloride in nitrobenzene at 27.5°C.

향을 알아보기 위하여 $\log[C_6H_5CH(CH_3)Cl]$ 에 따라서 $\log(\text{Rate})$ 를 도시한 결과가 Fig. 3에 나타나 있으며 기울기가 대략 1인 것을 알 수 있다. 따라서 염소 교환반응속도는 다음과 같이 표시할 수 있다(여기서 k 는 속도상수를 나타낸다).

$$\text{Rate} = k[\text{SbCl}_3]^m [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}] \quad (9)$$

또 염소 교환반응에 미치는 삼염화안티몬의 농도 효과를 알아보기 위하여 삼염화안티몬의 농도를 달리하여 염소 교환반응의 속도를 측정하였으며 (Table 4) 이 값들을 이용하여 식 (9)의 m 값을 도출하기 위하여 $\log[\text{SbCl}_3]$ 에 따라 $\log(R/[C_6H_5CH(CH_3)Cl])$ 를 도시하였다. 그 결과 Fig. 4를 얻었으며, 기울기는 약 2라고 할 수 있다. 따라서 식 (9)는 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

Table 4. Exchange rates of the chlorine exchange reaction between antimony trichloride and α -phenyl ethyl chloride in nitrobenzene

temp. °C	[SbCl ₃] mol/l	[C ₆ H ₅ CH(CH ₃)Cl] mol/l	rate × 10 ⁶ mol/l-s
27.5	0.120	0.0813	1.00
27.5	0.180	0.0813	2.49
27.5	0.110	0.113	1.30
27.5	0.146	0.113	2.24
27.5	0.183	0.113	3.45

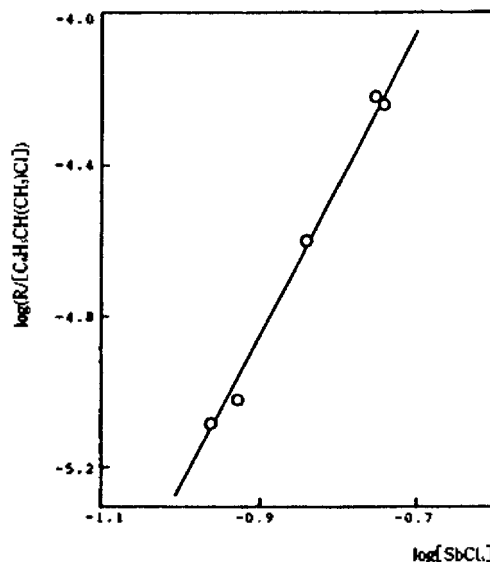


Fig. 4. The effect of antimony trichloride concentration on the rate of chlorine exchange between antimony trichloride and α -phenyl ethyl chloride in nitrobenzene at 27.5°C.

즉 니트로벤젠 용액에서 삼염화안티몬과 염화- α -페닐에틸 사이의 염소 교환반응속도는 삼염화안티몬에 관하여 2차이며 염화- α -페닐에틸에 관하여 1차인 반응속도식으로 나타난다고 할 수 있다.

$$\text{Rate} = k_1 [\text{SbCl}_3]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}] \quad (10)$$

이 계에 대하여 얻은 교환반응속도를 $[\text{SbCl}_3]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ 로 나누어 교환반응속도상수,

Table 5. Third order rate constants of the chloride exchange reaction between antimony trichloride and α -phenyl ethyl chloride in nitrobenzene at 27.5°C

[SbCl ₃] mol/l	[C ₆ H ₅ CH(CH ₃)Cl] mol/l	$k_3 \times 10^4$ l ² /mol ² ·s
0.126	0.0957	9.0
0.126	0.103	9.7
0.126	0.115	10.2
0.126	0.144	8.9
0.126	0.153	9.6
0.126	0.185	10.1
0.120	0.0813	8.6
0.180	0.0813	9.5
0.110	0.113	9.5
0.146	0.113	9.3
0.183	0.113	9.1

av. 9.4

Table 6. Exchange rate and third order rate constants of the chlorine exchange reaction between antimony trichloride and diphenyl methyl chloride in nitrobenzene

temp. °C	[SbCl ₃] mol/l	[(C ₆ H ₅) ₂ CHCl] mol/l	rate $\times 10^5$ mol/l·s	k_3 l ² /mol ² ·s
31.5	0.0114	0.0130	1.35	8.0
31.5	0.0114	0.0155	1.61	8.0
31.5	0.0114	0.0185	1.94	8.1
31.5	0.0114	0.0222	2.09	7.2

av. 7.8

k_3 를 얻었으며 이 값은 Table 5에 실려 있다. 니트로벤젠 용액에서 삼염화안티몬과 염화- α -페닐에틸 사이의 염소 교환반응속도를 비슷한 계인 삼브롬화안티몬과 브롬화- α -페닐에틸 사이의 브롬 교환반응속도와 비교할 수 있는데 염소 교환반응속도가 훨씬 느리게 일어나는 것을 볼 수 있다.

$$k_3(\text{Cl}) < k_3(\text{Br}) \\ 9.4 \times 10^{-4} \quad 1200 \times 10^{-4}$$

삼염화안티몬과 염화디페닐메틸 사이의 염소 교환반응. 니트로벤젠 용액 중에서 삼염화안티몬과 염화디페닐메틸 사이의 염소 교환반응속도를 측정하였다. 온도를 일정하게 유지한 반응조건에서 먼저 염소 교환반응에 영향을 주는 유기염화물 농도의 영향을 조사하기 위하여 삼염화안티몬의 농도를 일정하게 유지하고 염화디페닐메틸의 농도를

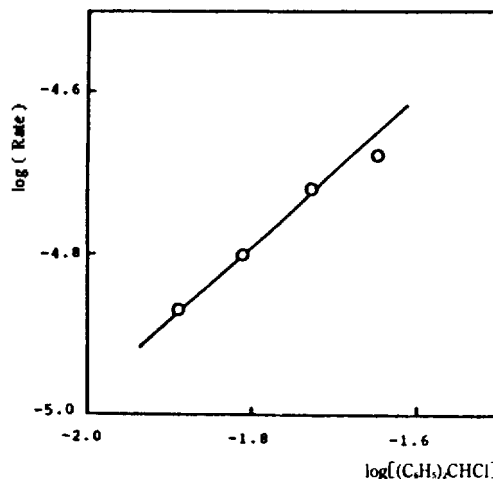


Fig. 5. The effect of diphenyl methyl chloride concentration on the rate of chlorine exchange reaction between antimony trichloride and diphenyl methyl chloride in nitrobenzene at 31.5°C.

변화시키며 염소 교환반응속도를 측정하였다. 그 결과 Table 6와 같은 데이터를 얻었으며 이를 이용하여 $\log[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}]$ 에 대하여 $\log(\text{Rate})$ 를 도식한 결과 Fig. 5를 얻었다. Fig. 5를 보면 곡선의 기울기가 대략 1이라고 볼 수 있으며 삼염화안티몬과 염화디페닐메틸 사이의 염소 교환반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = k [\text{SbCl}_3]^3 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}] \quad (11)$$

또한 삼염화안티몬과 염화디페닐메틸 사이의 염소 교환반응에 미치는 삼염화안티몬의 농도효과를 살펴 보기 위하여 염화디페닐메틸의 농도를 일정하게 유지하고 삼염화안티몬의 농도를 달리하며 염소 교환반응속도를 측정하였으며 Table 7과 같은 결과를 얻었다. Table 7의 결과를 이용하여 $\log[\text{SbCl}_3]$ 에 대하여 $\log(\text{Rate})$ 를 도식하여 Fig. 6를 얻었으며 기울기가 약 2로 나타났으므로 삼염화안티몬과 염화디페닐메틸 사이의 염소 교환반응속도는 다음과 같이 표시할 수 있으며

$$\text{Rate} = k_2 [\text{SbCl}_3]^2 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}] \quad (12)$$

실험된 반응물의 농도와 측정된 교환반응속도로부터 반응속도상수(k_3)를 구하여 Table 6과 7에 수

Table 7. Exchange rates and third order rate constants of the chlorine exchange reaction between antimony trichloride and diphenyl methyl chloride in nitrobenzene

temp. °C	[SbCl ₃] mol/l	[(C ₆ H ₅) ₂ CHCl] mol/l	rate × 10 ⁵ mol/l·s	k ₃ l ² /mol ² ·s
11.5	0.0117	0.0297	1.13	2.8
11.5	0.0146	0.0297	2.02	3.2
11.5	0.0161	0.0297	2.39	3.1
11.5	0.0219	0.0297	3.44	2.4
11.5	0.0292	0.0297	7.30	3.0
				av. 2.9
27.5	0.0141	0.0254	2.36	4.7
27.5	0.0176	0.0254	3.30	4.2
				av. 4.5

특하였다.

앞서 실험된 삼염화안티몬과 염화- α -페닐에틸 사이의 염소 교환반응의 경우에 얻어진 k_3 값과 이 실험에서 얻어진 k_3 를 비교하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_3 : 9.4 \times 10^{-4} (27.5^\circ\text{C}) \ll 4.4 (27.5^\circ\text{C})$$

염화- α -페닐에틸 염화디페닐메틸

삼염화안티몬과 염화벤질 사이의 염소 교환반응. 삼염화안티몬과 염화벤질 사이의 염소 교환반응에 대하여 앞에서 실시된 것과 같이 교환반응 속도를 측정하려 했으나 교환반응은 그 속도를 측정할 수 없을 정도로 느리게 진행되므로 이루지 못하였다. 즉 삼염화안티몬과 염화벤질의 농도를 약 0.2 M 정도로 하여 27.5°C에서 120시간 둔 상태에서도 교환반응의 현상을 알아 볼 수 없었다. 이러한 사실로부터 유기염소화물의 α -탄소에 덧붙여진 메틸기나 페닐기가 염소 교환반응속도에 매우 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

고찰 및 결론

교환반응의 속도식. 본 연구에서는 니트로벤젠을 용매로 사용하여 삼염화안티몬과 염화벤질, 염화- α -페닐에틸, 염화디페닐메틸 등의 유기염소화합물 사이의 염소 교환반응을 반응속도론적으로 연구하였다. 염화벤질의 경우 삼염화안티몬과의 염소 교환반응속도가 너무 느려 교환반응속도의 측정이 이루어지지 않았으나 염화- α -페닐에틸 및

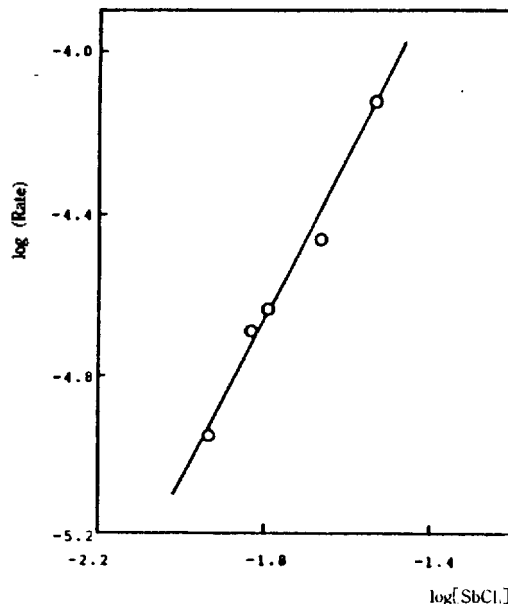


Fig. 6. The effect of antimony trichloride concentration on the chlorine exchange between antimony trichloride and diphenyl methyl chloride in nitrobenzene at 11.5°C.

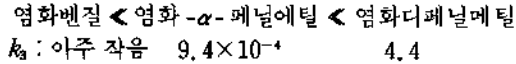
염화디페닐메틸에 대하여는 실험된 농도범위에서 유기염소화물에 대하여 1차이며 삼염화안티몬에 관하여 2차인 반응속도식으로 나타났다.

$$\text{Rate} = k_3 [\text{SbCl}_3]^2 [\text{RCl}] \quad (13)$$

이러한 반응속도식은 서론에서 언급한 여러가지의 경우, 즉 브롬화알루미늄과 브롬화에틸 사이의 브롬 교환반응, 브롬화갈륨과 여러가지 브롬화알킬들 사이의 브롬 교환반응, 삼브롬화안티몬과 여러가지 벤질브롬화물의 유도체들 사이의 브롬 교환반응에서 얻은 교환반응속도식과 일치하는 것이다. 다만, 삼브롬화안티몬과 벤질브롬화물의 유도체들 사이의 브롬 교환반응에서는 삼브롬화안티몬의 농도가 비교적 낮은 영역에서 전체 반응차수가 2차인 반응속도식을 얻은 반면 본 연구에서는 염소 교환반응속도가 비슷한 경우의 브롬 교환반응속도보다 느리게 이루어지며 또 표지된 유기염소화합물의 비방사능 준위가 낮아 실험상 교환반응속도를 측정하기 어려워 삼염화안티몬의 농도가 비교적 낮은 영역에서는 실험결과를 얻지 못하였다.

교환반응속도의 비교. 본 연구에서 실험된 염

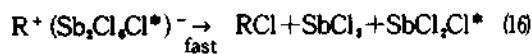
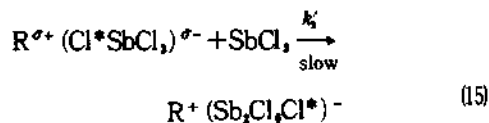
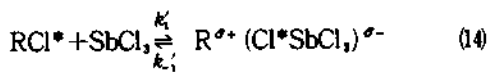
화벤질, 염화- α -페닐에틸 및 염화디페닐메틸 등의 유기염소화합물과 삼염화안티몬 사이의 염소교환 반응속도를 비교하면 다음과 같다.



즉 염소가 결합되어 있는 유기염소화합물의 α -탄소에 메틸이나 페닐과 같은 치환기가 덧붙여진 경우에 있어서 그렇지 않은 경우보다 염소 교환반응속도가 빨라지며 특히 염화디페닐메틸의 경우 삼염화안티몬과의 염소 교환반응속도가 염화- α -페닐에틸보다 훨씬 빨라지는 사실이 주목된다. 이러한 실험결과가 제시하는 것은 염소 교환반응의 중간체는 염소가 결합되었던 α -탄소에 양전하가 생성된 화학종이며 따라서 교환반응의 중간체를 안정화시킬 수 있는 전자주계의 치환체나 공명구조로써 양전하를 안정화시킬 수 있는 치환기가 있는 유기염소화합물의 경우 삼염화안티몬과의 염소 교환반응속도가 빨라지게 됨을 추론할 수 있다.

이와 같은 추론은 앞서 연구된 여러가지의 할로젠 교환반응의 연구에서 했던 것과 비슷하다.

교환반응의 메카니즘 추정. 본 연구에서 얻어진 반응속도식과 몇몇 유기염소화합물의 경우에 얻어진 반응속도상수값 등을 살필 때 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬 교환반응에서 얻은 결과와 비슷한 경향이 나타남을 알 수 있으며 따라서 교환반응의 반응메카니즘은 브롬교환반응의 경우와 비슷할 것으로 예측된다. 그러므로 다음의 몇 가지 단계를 거쳐서 염소 교환반응이 일어난다고 제안했다.



즉, 단계 (14)에서는 삼염화안티몬과 유기염소화합물 사이에 부가화합물, $\text{R}^{\sigma+} (\text{Cl}^* \text{SbCl}_2)^{\sigma-}$ 가 형성되

며 단계 (15)에서 이 부가화합물이 또다른 삼염화안티몬 분자의 도움으로 $\text{R}^+ (\text{Sb}_2\text{Cl}_6\text{Cl}^*)^-$ 의 이온쌍이 형성되며 교환반응이 일어난다고 가정하며, 여러 반응단계 중에서 탄소-염소의 결합이 끊어지는 단계 (15)가 가장 느리게 진행된다면 교환반응 속도식은 다음과 같이 유도된다.

정류상태의 근사로부터

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1' (\text{RCl}^*) (\text{SbCl}_3) - k_{-1}' [\text{C}] - k_2' [\text{C}] (\text{SbCl}_3) = 0$$

이 되며(여기서는 $\text{R}^{\sigma+} (\text{Cl}^* \text{SbCl}_2)^{\sigma-}$ 를 뜻한다), [C]에 대하여 정리하면

$$[\text{C}] = \frac{k_1'}{k_{-1}' + k_2' (\text{SbCl}_3)} (\text{RCl}^*) (\text{SbCl}_3)$$

가 된다. 여러 반응단계 중에서 단계 (15)가 가장 느리다고 가정하였으므로

$$k_2' (\text{SbCl}_3) \ll k_{-1}'$$

이라고 할 수 있으며 다시 [C]에 대하여 정리하면

$$[\text{C}] = \frac{k_1'}{k_{-1}'} (\text{RCl}^*) (\text{SbCl}_3) = \frac{k_1'}{k_{-1}'} \{(\text{RCl}^*)_0 - [\text{C}]\} \{(\text{SbCl}_3)_0 - [\text{C}]\}$$

(여기서 $[\text{RCl}]_0$ 와 $[\text{SbCl}_3]_0$ 는 각각 RCl^* 와 SbCl_3 의 초기 농도이다)라고 쓸 수 있다. 여기서 $[\text{RCl}]_0 > [\text{C}]$ 이고 $[\text{SbCl}_3]_0 > [\text{C}]$ 라고 생각할 수 있으므로

$$[\text{C}] \approx \frac{k_1'}{k_{-1}'} (\text{RCl}^*)_0 (\text{SbCl}_3)_0$$

와 같이 근사할 수 있다. 또 단계 (15)가 교환반응의 속도결정단계이므로 교환반응속도는

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k_2' (\text{SbCl}_3) [\text{C}] \\ &= k_2' \{(\text{SbCl}_3)_0 - [\text{C}]\} [\text{C}] \\ &\approx k_2' (\text{SbCl}_3)_0 [\text{C}] \end{aligned}$$

라고 쓸 수 있으며, 여기에 [C]를 대입하면

$$\text{Rate} = \frac{k_2' k_1'}{k_{-1}'} (\text{SbCl}_3)_0^2 (\text{RCl}^*)_0$$

$$= k_3 (\text{SbCl}_5)_2^+ (\text{RCI}^*),$$

가 된다. 이와 같이 하여 얻어진 교환반응속도식은 실험적으로 구한 교환반응속도식인 식 (10) 및 (12)와 일치한다.

염소 교환반응과 브롬 교환반응속도의 비교.
본 연구에서 얻어진 삼염화안티몬과 유기염소화물 사이의 염소 교환반응속도와 앞서 연구된 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬 교환반응속도를 비교하면 다음과 같다.

SbCl_5 와 염화벤질 < SbBr_3 와 브롬화벤질

k_3 : 매우 작음 0.21×10^{-4} (29°C)

SbCl_5 와 염화- α -페닐에틸 < SbBr_3 와 브롬화- α -페닐에틸

k_3 : 9.4×10^{-4} (27.5°C) 1200×10^{-4} (28°C)

SbCl_5 와 염화디페닐메틸 < SbBr_3 와 브롬화디페닐메틸

k_3 : 4.4 (27.5°C) 매우 빠름

유사한 반응체인 경우 브롬 교환반응속도가 염소 교환반응속도보다 빠른 것을 알 수 있다.

결론적으로 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 삼염화안티몬과 유기염소화합물 사이의 염소 교환반응속도는 염소가 결합된 α -탄소에 양전하를 안정화시킬 수 있는 치환기가 결합된 경우 더 빠르게 일어난다.

(2) 유사한 계의 브롬 교환반응속도와 비교할 때 염소 교환반응속도가 느리게 진행된다.

(3) 염소 교환반응의 반응속도식은 기타의 할로겐 교환반응에서 얻어진 결과와 같다.

감사의 뜻

본 연구는 한국학술진흥재단의 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 깊이 감사드린다. 또 본 연구의 수행에 있어서 실험상의 편의를 제공한 한국에너지연구소 관계자들에게 감사의 뜻을 표한다.

인 용 문 헌

1. F. L. J. Sixma, H. Hendriks, and D. Holtzapffel, *Rec. Trav. Chem.*, **75**, 127 (1956).
2. S. U. Choi and J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3072 (1965).
3. O. C. Kwun and S. U. Choi, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3148 (1968).
4. S. U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 85 (1970).
5. O. C. Kwun and S. U. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 479 (1976).
6. O. C. Kwun, Y. C. Kim, and S. U. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 86 (1981).
7. O. C. Kwun, Y. C. Kim, and S. U. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 138 (1981).
8. S. U. Choi, Y. I. Pae, and S. H. Rhyu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **3**, 55 (1982).
9. S. U. Choi and S. H. Rhyu, *J. National Acad. Sci. Korea, Natu. Sci. Series*, **23**, 97 (1984).
10. S. U. Choi and S. H. Rhyu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**, 231 (1984).
11. S. U. Choi, Y. I. Pae, and S. H. Rhyu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 124 (1985).
12. S. U. Choi and S. H. Rhyu, *J. National Acad. Sci. Korea Natu. Sci. Series*, **25**, 1 (1986).
13. S. H. Rhyu and S. U. Choi, *Bull. of Korean Chem. Soc.*, **8**, 408 (1987).