

니트로벤젠용액내에서의 브롬화갈륨과 *i*-브롬화부틸과의 착물형성에 관한 연구

權五干* · 南宮震姬 · 李煥勳
한양대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 12. 23 접수)

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

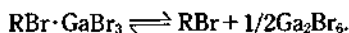
Oh Cheun Kwun*, Jinhi Namkung, and Young Hoon Lee
Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received December 23, 1993)

요 약. 니트로벤젠용액내에서의 *i*-브롬화부틸의 용해도를 19, 25, 40°C 에서 브롬화갈륨이 있을 때와 없을 때에 각각 측정하여 보았다. 브롬화갈륨이 존재할 때에는 용액내에서 *i*-브롬화부틸과 브롬화갈륨의 1:1 착물, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 가 형성된다. 이 착물형성의 instability constant K 는 다음 식으로 계산된다. $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3 \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} + 1/2\text{Ga}_2\text{Br}_6$. 따라서 브롬화갈륨과 각 브롬화알킬간의 착물형성의 안정도를 비교검토한 결과 이들 브롬화알킬의 carbonium ion의 안정도와 직접적인 관계가 있다고 본다.

ABSTRACT. The solubility of *i*-butyl bromide in nitrobenzene have been measured at 19, 25, and 40°C in the presence and absence of gallium bromide. In the presence of gallium bromide, 1:1 complex, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ is formed in the solution. The instability constant K of the complex formation was evaluated from the following equilibrium equation. $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3 \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} + 1/2\text{Ga}_2\text{Br}_6$. 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

브롬화갈륨과 브롬화알킬(브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필, *i*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸) 사이의 니트로벤젠 용액에서의 상호작용에 관한 연구결과 19°C 에서 다음과 같은 평형이 용액내에 존재함이 알려졌다¹⁻⁵.



(R: Alkyl Group)

브롬화갈륨과 브롬화알킬 사이의 상호작용을 더욱 상세히 규명하기 위하여 *i*-브롬화부틸에 대한 연장 확장실험을 하게 된 것이다. 즉, 문헌에 나타난 알킬 그룹의 carbonium ion의 안정도와 이들 계열의 브롬화갈륨에 대한 1:1 착물의 안정도와 비교한 결과

상대적인 관계가 있음을 알게 되었다. 따라서 CH_3 , C_2H_5 외에 *n*- C_3H_7 , *i*- C_3H_7 , *n*- C_4H_9 , *i*- C_4H_9 간의 carbonium ion의 안정도와 착물의 안정도를 비교검토하기 위하여 *i*-브롬화부틸에 대하여 연구하게 되었다.

본 연구는 이 목적을 위하여 우선 니트로벤젠에 대한 *i*-브롬화부틸의 용해도를 브롬화갈륨이 있을 때와 없을 때의 두 경우에 대하여 각 온도 19, 25, 40°C 에서 측정하였다. 이 실험결과로부터 이 착물의 instability constant K 를 구하였다. 이 값을 이미 연구된 다른 브롬화알킬 착물과 비교검토하였다.

실 험

물질의 정제. 브롬화갈륨은 금속갈륨과 액체브

를 고진공장치안에서 직접 반응시킴으로서 합성하였다⁶.

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

실험장치 및 용해도 측정방법. 본 연구에 사용한 진공실험 장치는 이미 발표된 논문에 기술되어 있는 바와 같다¹. 니트로벤젠에 대한 *i*-브롬화부틸의 용해도 측정방법도 이미 발표된 논문에 상술되어 있으므로 여기서는 생략한다.

결과 및 고찰

니트로벤젠에 대한 *i*-브롬화부틸의 용해도. 니트로벤젠에 대한 *i*-브롬화부틸의 용해도를 19, 25, 40 °C에서 측정하였다. 즉, 일정량의 용해에 *i*-브롬화부틸을 가하여 가면서 그 계의 압력을 측정하고 *i*-브롬화부틸의 압력을 용액 중의 *i*-브롬화부틸의 몰분율에 대하여 도시함으로써 Henry법칙 상수를 구하였다. 그 결과를 여러 온도에 대하여 Fig. 1~3에 나타내었다.

그림에서 실험치가 Henry법칙을 만족함을 볼 수

있다. 용매에 대한 *i*-브롬화부틸의 Henry법칙 상수 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*-브롬화부틸의 그 온도에서 갖는 증기압과 같다⁷. K_{obs}/K_{id} 의 비가 작을수록 *i*-브롬화부틸이 그 용매에 더 잘 녹는 것을 의미하며 따라서

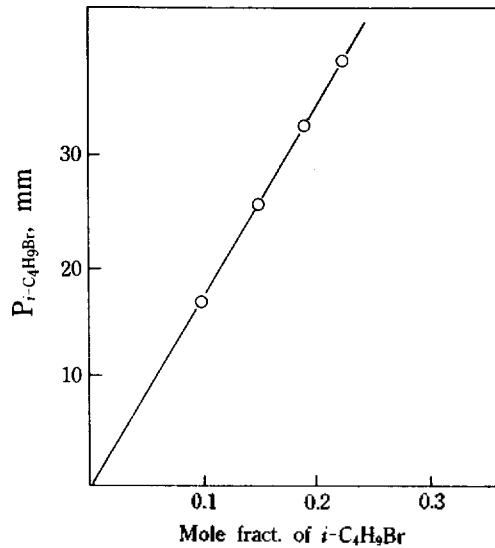


Fig. 2. Solubilities of *i*-butyl bromide in nitrobenzene at 25°C.

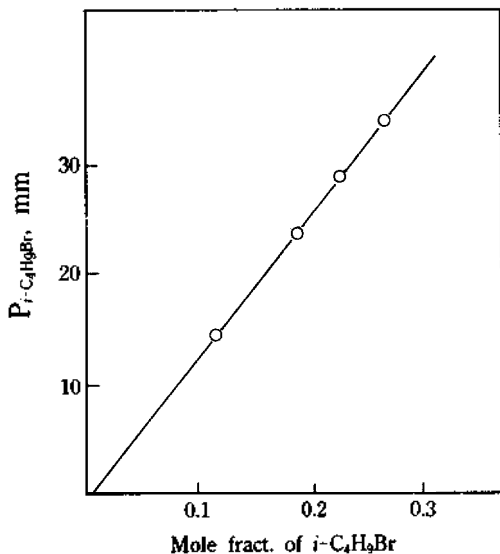


Fig. 1. Solubilities of *i*-butyl bromide in nitrobenzene at 19°C.

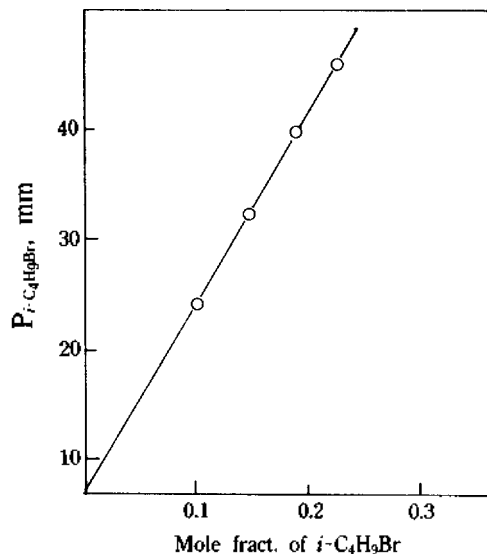


Fig. 3. Solubilities of *i*-butyl bromide in nitrobenzene at 25°C.

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

Solvent	Temp. °C	GaBr ₃ mole·l ⁻¹	Henry's law const. mm
C ₆ H ₅ NO ₂	19	0	130
			130
			129
			131
			av. 130
		0	132
			132
			131
			130
			av. 131 AV. 130±1
		0.240	117
			120
			120
			120
			av. 119
	0.312	118	
		119	
		118	
		117	
		av. 118	
	0.221	119	
		118	
		120	
		119	
		av. 119	
	0.179	120	
		119	
119			
118			
av. 119			
0.111	119		
	118		
	117		
	119		
	av. 118		
0.257	118		
	118		
	118		
	av. 118 AV. 118±1		
	25	0	173
172			
170			
170			
av. 171			
0	171		
	172		
	171		
	170		

Table 1. Continued

Solvent	Temp. °C	GaBr ₃ mole·l ⁻¹	Henry's law const. mm	
C ₆ H ₅ NO ₂	25	0.106	av. 171 AV. 171	
			149	
			150	
			149	
			152	
		0.142	av. 150	
			150	
			151	
			150	
			151	
		40	0	av. 150 AV. 150
				271
				270
				271
				271
	0	0	av. 271	
			270	
			271	
			269	
			270	
	0.179	0	av. 270 AV. 270±1	
			244	
			246	
			246	
			246	
	0.233	0	av. 246	
			245	
245				
246				
246				
		av. 245 AV. 245±1		

i-브롬화부틸과 그 용매 사이의 상호작용이 더 세다는 것을 의미한다.

이 실험결과를 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필, *i*-브롬화프로필, *n*-브롬화부틸의 실험결과¹⁻⁵와 비교한 것을 Table 2에 실었다. Table 2에서 보는 바와 같이 나트로벤젠은 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필, *i*-브롬화프로필, 및 *n*-브롬화부틸 역순으로 상호작용을 함을 알 수 있다.

이 상호작용을 용매와 브롬화알킬간의 electron donor-acceptor interaction 즉 산-염기작용⁸⁻¹⁰으로 가정하면 나트로벤젠이 비교적 센 염라고 할 수 있다.

브롬화갈륨의 나트로벤젠 용액에 대한 *i*-브롬화부틸의 용해도. 브롬화갈륨을 나트로벤젠에 녹인 용액

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		<i>i</i> -C ₄ H ₉ Br ^f	
	<i>K</i> _{obs} mm	<i>K</i> _{obs} / <i>K</i> _{id}	<i>K</i> _{obs} mm	<i>K</i> _{obs} / <i>K</i> _{id}	<i>K</i> _{obs} mm	<i>K</i> _{obs} / <i>K</i> _{id}	<i>K</i> _{obs} mm	<i>K</i> _{obs} / <i>K</i> _{id}	<i>K</i> _{obs} mm	<i>K</i> _{obs} / <i>K</i> _{id}	<i>K</i> _{obs} mm	<i>K</i> _{obs} / <i>K</i> _{id}
C ₆ H ₅ NO ₂	1.76 × 10 ³	1.34	5.52	1.50	1.65	1.56	374	2.23	70.7	2.12	130	

^aRef. 1, ^bRef. 2, ^cRef. 4, ^dRef. 5, ^eRef. 3, ^fPresent study.

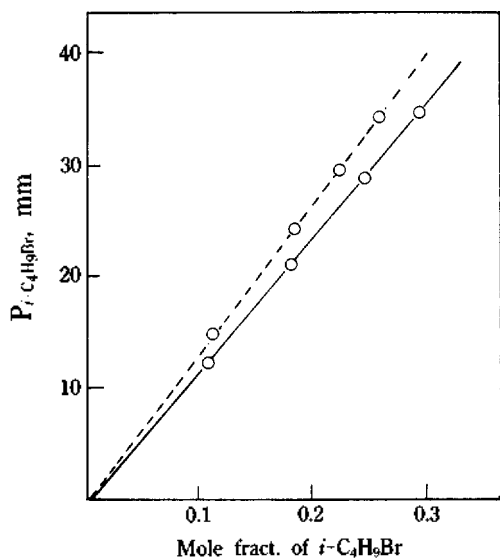


Fig. 4. Solubilities of *i*-butyl bromide in nitrobenzene at 19°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: *i*-C₄H₉Br-C₆H₅NO₂-GaBr₃ (ca. 0.111 mole/l), Broken line: *i*-C₄H₉Br-C₆H₅NO₂.

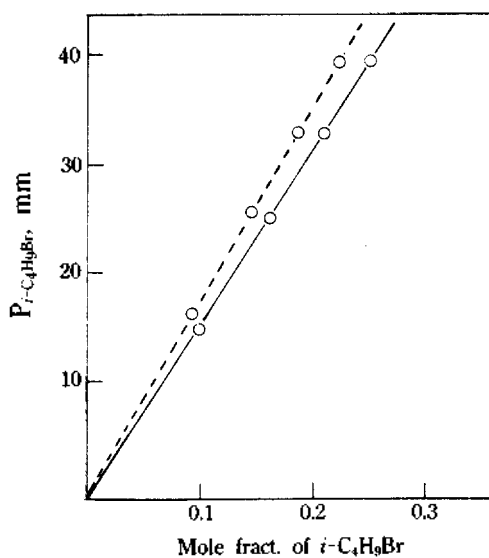


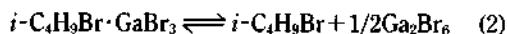
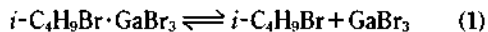
Fig. 5. Solubilities of *i*-butyl bromide in nitrobenzene at 25°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: *i*-C₄H₉Br-C₆H₅NO₂-GaBr₃ (ca. 0.14 mole/l), Broken line: *i*-C₄H₉Br-C₆H₅NO₂.

에 각 온도(19, 25, 40°C)에서 *i*-브롬화부틸을 가하여 그 용해도를 측정하였다. *i*-브롬화부틸을 가함에 따라 원래의 연황색 용액이 점차로 주황색을 띠게 됨을 보았다. 각각의 온도에서의 실험결과를 Fig. 4-6에 나타내었다.

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

그러므로, 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필, *i*-브롬화프로필, 및 *n*-브롬화부틸의 경우¹⁻³와 비슷하게 생각하여 용액내에 1:1 착물, *i*-C₄H₉Br·GaBr₃가 생기고 그것이 다음 두 식 중의 어느 하나에 의하여 해리한다고 가정하고 그 각각에 대한 comp-

lex의 instability constant *K*₁ 및 *K*₂를 전 연구자가 쓴 방법으로 계산하였다.



계산 결과를 Table 3에 종합하였다. 그 밖에 다른 조성을 가진 착물을 가정하고 그의 instability constant도 계산하였으나 *K*값이 일정하지 않고 넓은 범위에 퍼져있음을 보았다(표에는 기재하지 않았음).

*K*₁ 및 *K*₂의 표준편차를 계산하여 본 결과 *K*₂가 *K*₁보다 작은 표준편차 값을 가지므로 상기 (2)식에 의해서 해리된다고 볼 수 있다. 즉, 위에 말한 가정이 타당함을 알 수 있다. 1:1 착물, *i*-C₄H₉Br·GaBr₃가 생성한다는 가정은 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필, *i*-브롬화프로필, *n*-브롬화부틸과 브롬화갈륨

의 사이에 형성되는 1:1 착물¹⁻⁵와 같을 뿐만 아니라 브롬화알킬과 브롬화알루미늄 사이의 1:1 착물¹¹ 및 염화알킬과 3염화갈륨간의 1:1 complex^{12,13}와도 일

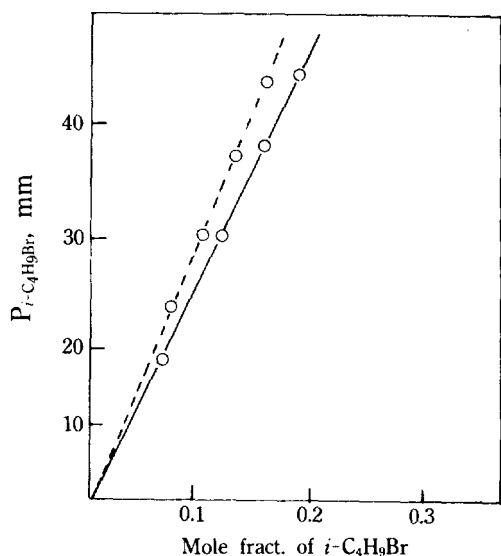


Fig. 6. Solubilities of *i*-butyl bromide in nitrobenzene at 40°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: *i*-C₄H₉Br-C₆H₅NO₂-GaBr₃ (ca. 0.18 mole/l), Broken line: *i*-C₄H₉Br-C₆H₅NO₂.

Table 3. Instability constants of *i*-C₄H₉Br·GaBr₃ in nitrobenzene at 19°C (Eqns. 1 and 2)

GaBr ₃ initial mole/l	<i>P</i> _{<i>i</i>-C₄H₉Br} , mm	<i>i</i> -C ₄ H ₉ Br ^a	Mole fract. of <i>i</i> -C ₄ H ₉ Br × 100	<i>i</i> -C ₄ H ₉ Br ^b free mole/l	1:1 complex mole/l	<i>K</i> ₁ mole/l	<i>K</i> ₂ mole ^{1/2} /l ^{1/2}
0.111	12.5	1.156	10.50	1.063	0.093	0.21	1.10
0.321	18.5	1.849	15.53	1.710	0.093	0.38	1.50
0.179	20.0	2.005	16.82	1.853	0.152	0.33	1.22
0.257	27.5	3.026	23.24	2.803	0.223	0.31	1.39
0.221	30.5	3.374	25.31	3.175	0.199	0.35	1.68
0.240	31.5	3.559	26.27	3.340	0.219	0.48	1.58
						av. 0.34 (± 7%)	av. 1.41 (± 4%)

^a*i*-C₄H₉Br, total in liquid phase, ^b*i*-C₄H₉Br free, total in liquid phase-*i*-C₄H₉Br, complexed.

Table 4. Comparison of instability constants of CH₃Br·GaBr₃, C₂H₅Br·GaBr₃, *n*-C₃H₇Br·GaBr₃, *i*-C₃H₇Br·GaBr₃, *n*-C₄H₉Br·GaBr₃ and *i*-C₄H₉Br·GaBr₃ at 19°C

Solvent	<i>K</i> , mole ^{1/2} /l ^{1/2}					
	CH ₃ Br·GaBr ₃ ^a	C ₂ H ₅ Br·GaBr ₃ ^b	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br·GaBr ₃ ^c	<i>i</i> -C ₃ H ₇ Br·GaBr ₃ ^d	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br·GaBr ₃ ^e	<i>i</i> -C ₄ H ₉ Br·GaBr ₃ ^f
C ₆ H ₅ NO ₂	6.5	10.9	4.5	3.6	4.0	1.4

^aRef. 1, ^bRef. 2, ^cRef. 4, ^dRef. 5, ^eRef. 3, ^fPresent study.

치한다.

브롬화알킬과 브롬화갈륨 사이에 형성된 착물의 안정도. 이 착물의 안정도는 19, 25, 40°C 순으로 감소해 간다고 생각된다. 또한 본 연구 결과와 브롬화메틸, 브롬화에틸, *n*-브롬화프로필, *i*-브롬화프로필 및 *n*-브롬화부틸에 대한 전 연구자의 실험결과¹⁻⁵와 비교하여 보면 Table 4와 같다.

따라서 이들 브롬화알킬과 브롬화갈륨의 착물의 안정도가 C₂H₅Br < CH₃Br < *n*-C₃H₇Br < *n*-C₄H₉Br < *i*-C₃H₇Br < *i*-C₄H₉Br의 순으로 되어 있다. 브롬화알킬과 브롬화갈륨 사이에 형성되는 1:1 착물, RBr·GaBr₃의 구조는 브롬화알킬과 브롬화알루미늄 사이의 1:1 착물 및 염화알킬과 3염화갈륨간의 1:1 착물^{12,13}와 비슷하다고 생각되어진다. 또한 Table 4에서 보는 바와 같이 브롬화알킬의 착물의 안정도는 니트로벤젠용액내에서 C₂H₅Br·GaBr₃ < CH₃Br·GaBr₃ < *n*-C₃H₇Br·GaBr₃ < *n*-C₄H₉Br·GaBr₃ < *i*-C₃H₇Br·GaBr₃ < *i*-C₄H₉Br·GaBr₃의 순으로 되어있다.

전 연구자²는 브롬화메틸과 브롬화에틸 두 경우에 대한 착물의 안정도에 대하여 carbonium ion의 안정도가 이들 1:1 착물의 안정도에 영향을 미치지 않는다고 생각하였으나 본 연구의 이들 계열의 계통

연구 결과, 브롬화알킬의 착물의 instability constant가 $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} < i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} < n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} < \text{CH}_3\text{Br} < \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 순으로 되어있어 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 을 제외한 브롬화알킬은 이들 carbonium ion의 안정도^{14,15}, $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < n\text{-C}_3\text{H}_7 < n\text{-C}_4\text{H}_9 < i\text{-C}_3\text{H}_7 < i\text{-C}_4\text{H}_9$ 과 일치하고 있다. 따라서, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 및 $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 이 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 또는 CH_3Br 보다 안정한 GaBr_3 -착물을 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 이 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 보다, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 이 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 보다 안정한 착물을 형성하는 경향의 본 실험 결과로 보아 carbonium ion의 안정도 이외에 다른 factor도 착물의 안정도에 대하여 기여하는 것으로 해석되지만 알킬 이온의 안정도가 이들 착물의 안정도에 대하여 중요한 역할을 한다고 생각되어진다.

인 용 문 헌

1. Choi, S. U. *This Journal* 1962, 6, 77.
2. Choi, S. U. *ibid.* 1963, 7, 65.
3. Kwun, O. C. and Kim, Y. K. *ibid.* 1971, 15, 228.
4. Kwun, O. C.; Kim, Y. C.; Lee, D. S. *ibid.* 1980, 24, 302.
5. Kwun, O. C.; Lee, D. S.; Lee, Y. H. *ibid.* 1985, 29, 9.
6. Johnson, W. C.; Parson, J. B. *J. Phys. Chem.* 1930, 34, 1210.
7. Stull, C. R. *Ind. Eng. Chem.* 1949, 39, 517.
8. Andrew, L. J. *Chem. Revs.* 1954, 54, 713.
9. Briegleb, G. *Electronen Donator-Acceptor Komplexe*, Springer; Verlag, Berlin, 1961.
10. Mullinken, R. S.; Person, W. B. *Rev. Phys. Chem.* 1962, 13, 107.
11. Brown, H. C.; Wallace, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 6279.
12. Brown, H. C.; Eddy, L. P.; Wong, R. *ibid.* 1953, 75, 6275.
13. Wong, R.; Brown, H. C. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1955, 1, 402.
14. Pine, S. H. *et al. Organic Chemistry*, 4th Ed.; McGraw-Hill: New York, 1980; p 233.
15. Sykes, P. A. *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 4th Ed.; Longman Group Ltd.: London, 1975; p 83.