

## 삼브롬화안티몬과 몇몇 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응

배영일 · 류석환

화학과

(1982. 10. 30 접수)

### 〈요약〉

니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매 중에서 삼브롬화안티몬과 몇몇 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응 속도가 방사성  $\text{Br}^{82}$ 로 표지된 삼브롬화안티몬을 사용하여 측정되었다. 연구 결과 삼브롬화안티몬에 관한 교환반응의 반응차수는 그 농도에 따라 달라졌다. 즉, 삼브롬화안티몬의 농도가 진할 때는 2차인 반응속도식을 따랐으며 삼브롬화안티몬의 농도가 비교적 낮을 때는 1차인 반응속도식을 따랐고 유기브롬화물에 대한 교환반응의 반응차수는 두 경우 모두 1차인 반응속도식을 따랐다.

니트로벤젠 용매 중에서 삼브롬화안티몬과 브롬화이소프로필 또는 브롬화이자부틸 사이의 브롬교환반응은 아주 느리거나 또는 일어나지 않는 것으로 관측되었다.

## Bromine Exchange Reaction of Antimonytribromide with Organicbromide

Young Il Pae. Sok Hwan Rhyu

Dept. of Chemistry, U.I.T.

(Received October 30, 1982)

### 〈Abstract〉

In nitrobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene, the rates of bromine exchange reaction of antimony tribromide with organic bromides has been measured, using  $\text{Br}^{82}$  labelled antimony tribromide. The result of the study indicates that the reaction order of bromine exchange with respect to antimony tribromide varies with its concentration. At high concentration of antimony tribromide, Second order kinetics with respect to antimony tribromide has been observed, and at lower concentration of antimony tribromide, first order kinetics. In any case of antimony tribromide concentration, first order kinetics with respect to organicbromide has been observed.

It was observed that the bromine exchange of antimony tribromide with iso-propylbromide or sec-butylbromide in nitrobenzene did not occur or quite slowly occurred.

### I. 서론

Friedel-Crafts 알킬화반응의 메카니즘을 규명하기 위한 뒷받침 연구로써 할로겐화알킬과 금속할로겐화물 사이의 할로겐교환반응에 대한 연구는 Sixma 등에 의하여 처음 연구되기 시작하였으며,<sup>1)</sup>

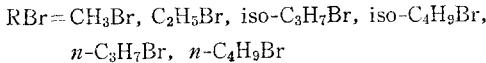
이황화탄소를 용매로 하여 브롬화안토미늄과 브롬화에칠 사이의 브롬교환반응 속도는  $\text{AlBr}_3$ 에 대하여 2차이며  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 에 대하여 1차인 3차반응속도식을 따랐다.

$$\text{Rate} = k_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br})^1(\text{AlBr}_3)^2$$

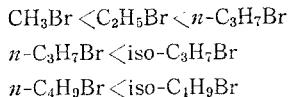
이러한 교환반응의 연구는 여러 가지 금속할로겐화물과 할로겐화알킬 사이의 할로겐 교환반응에 관

한 인구로 확장되었으며 특히 Friedel-Crafts 반응에 관하여 순한 촉매(mild catalyst)로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 브롬화간듐과 브롬화알킬사이의 브롬교환반응에 관하여 상세한 연구가 실시되었다.<sup>4~9)</sup> 이러한 인구들의 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

$$\text{Rate} = k_3(\text{RBr})^1 (\text{GaBr}_3)^2$$

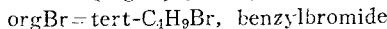


즉 여러 가지 브롬화알킬에 관하여 모두 1차이고 브롬화간듐에 관하여 모두 2차인 반응속도식을 따른다. 또한 여러 가지 브롬화알킬에 대하여 브롬화간듐과의 교환반응속도는 상대적으로 다음과 같이 증가하였다.



이상과 같은 한도적 교환반응의 인구와 비슷하게 삼브롬화안티몬과 브롬화삼부철 및 브롬화엔진 사이의 브롬교환반응에 관하여 인구가 니트로벤젠 및 1, 2, 4-트리클로로벤젠 용액중에서 실시되었다.<sup>10)</sup> 삼브롬화안티몬은 삼브롬화갈륨이나 삼브롬화안토미늄 치림 공기중의 수분과 쉽게 반응하지 않으므로 종래의 관련연구들에서 실시되었던 방법보다도 간단한 실리방법을 대할 수 있는 멋진 이 있으며 이 연구의 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

$$\text{Rate} = k[\text{orgBr}]^1 [\text{SbBr}_3]^{1.7}$$



즉 브롬교환반응 속도는 유기브롬화물에 관하여 1차이며 삼브롬화안티몬에 관하여 1.7차인 반응속도식을 따르며 이러한 결과는 종래의 관련연구들에서 나타난 결과들과는 다른 것이다. 이러한 예외적 결과는 다음과 같이 설명되었다. 즉 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응은 삼브롬화안티몬에 관하여 1차인 반응속도식을 따르게 하는 반응데카니즘과 삼브롬화안티몬에 관하여 2차식이 되는 반응속도식을 따르게 하는 반응데카니즘을 함께 거쳐서 일어난다고 설명되었으며 이러한 실험계에 대한 확장된 연구의 결과 위와 같은 설명을 더욱 입증할 수 있게 되었다.

본연구에서는 니트로벤젠 및 1, 2, 4-트리클로로벤젠 용액중에서 삼브롬화안티몬과 몇몇 유기브롬화물을 사이의 브롬교환반응에 대하여 이미 인구되어 발표된 결과 및 최근 수행된 인구결과들을 종합하여 비교하였으며 삼브롬화안티몬과 브롬교환반응을 일

으킬 가능성이 있는 서약인 고농다이스프로필과 산롭화이차부철을 선택하여 교환반응의 여부를 조사하였다.

## II. 실험방법

### 1. 방사성 삼브롬화안티몬의 제조

약 50mg의 브롬화암모늄을 친수에너지인 구소의 메가와트 원자로, TRIGA-III (Neutron Flux= ~10<sup>13</sup>neutrons/sec·cm<sup>2</sup>)에서 1일 8시간의 2~3일간 중성자를 조사하여 브론의 ( $n, \gamma$ ) 핵반응을 일으켜 방사성 Br<sup>82</sup>로 표지된 브롬화암모늄을 얻었다. 이렇게 얻어진 방사성 브롬화암모늄을 약 1gr의 비방사성 브롬화암모늄과 함께 혼합하여 약 30cc의 증류수에 용해시키고 약 20cc의 사ulfuric acid를加入하였다. 여기에 친환경산 1ml를 가하고 과정간 반응물을 세시히 가해주며 저어준다. 이때 브롬은 친화되어 유리된 브롬으로 사염화탄소 용액중으로 돌아온다. 이 사염화탄소 용액은 분리한 후 고체를 사용하여 수분을 제거한다. 전조된 브롬의 사염화탄소 용액은 50ml들이 둥근 플라스크에 옮겨 금속탈북분의 분말 약 1gr을 가하고 30분간 가열하면서 탈북하였다. 반응이 완결되는 것은 사염화탄소에 묻는 친화의 물질 색깔이 없어지는 것으로 알 수 있다. 반응이 끝난 후 사염화탄소 용액을 네각시리얼 삼브롬화안티몬의 부색결정이 얹어진다. 생성된 삼브롬화안티몬은 용액과 분리하여 진공건조한 후 전도기에 보관한다.

### 2. 브롬화이차부철 및 브롬화이스프로필

해당 알칼리를 갖는 알루(이차부철, 철 및 이소-1-로필 암모늄)은 둥근 플라스크에 넣고 믹서기를 장치한다. 믹서기의 옆쪽에서 PBr<sub>3</sub>를 조심히 가까이 용액을 자작갓체를 사용하여 세기 저어준다. 이때 많은 열이 발생하므로 반응용기는 앤드플로시 사용한다. 반응은 완결시킨 후에는 증류수를 이용하여 차생된 산을 셋어내고 Vigreux Column(40cm 길이)을 이용하여 분별증류한다. 비동전 굴리에서 증류되는 중간부분만은 모은 후 다시 증류하여 친소제(MgSO<sub>4</sub> anhydrous)를 넣은 채 보관하며 빛에 의하여 일어난지도 모를 불편요한 반응은 제거하기 위하여 암실에 보관한다.

### 3. 교환반응속도의 측정

#### (1) 반응용액의 준비

화학저울로 정량된 삼보롬화안티몬은 소량의 용매에 대하여 녹인 후 용량플라스크에 옮기 끝까지 용매를 통하여 희석시킨다. 이 용액은 저장용액으로 그 농도가 약  $10^{-1}M/l$  가 되도록 한다. (용액 A) 같은 방법으로 유기브롬화물의 저장용액은 만들어 역시 그 농도는  $10^{-1}M/l$  가 되도록 한다(용액 B).

각각 구별될 수 있게 번호가 적힌 125ml들이 삼각플라스크 5개를 준비한다. 용액 A를 절은 양(예를 들어 5ml 씩) 쪼ヶ으로 취하여 각각의 삼각플라스크에 가하고 용액 B는 삼각플라스크마다 그 양이 다르도록, 예를 들어 2ml, 5ml, 8ml, 12ml, 15ml 씩 가하고 삼각플라스크의 용액 무리가 모두 같아지도록 용매를 가한다. 이렇게 만들어진 반응용액들은 삼보롬화안티몬에 편하여 그 농도가 모두 일정하게 되며 유기브롬화물의 농도는 점차 변하게 된다. 비슷한 방법으로 삼보롬화안티몬의 농도는 점차 변화하도록 하고 유기브롬화물의 농도를 일정하게 유지한 5개의 반응용액을 준비할 수 있으나 이를 용액들에 대하여 측정된 교환반응의 속도로부터 교환반응속도에 미치는 각 반응물의 농도영향을 알아낸다.

#### (2) 반응용액의 편성 및 방사능계수

준비된 반응용액들은 공기증기기에 강제하여 이온온도에 도달하게 하고 정해진 시각마다 반응용액을 측정하여 그 시각에서 교환된 방사능을 측정한다. 이것은 3~4ml의 반응용액은 반응용기로부터 쪼ヶ으로 취한 후 미터  $2M/l$  의 염산용액이 3ml씩 준비되어 있는 시리얼에 넣고 고무마개로 닫아 약 1분간 세차게 혼동다. 이때 유기용액에 녹아 있던 방사성 갈브롬화안티몬은 반응용액으로 빠져나오게 되며 교환반응은 중지된다. 된 접분리기를 이용하여 수용액층과 분리하여 수용액은 끓여 버리고 염산용액은 3ml 씩 다시 넣고 같은 조작을 되풀이한다. 유기용액층에 혹시 물이 있으면 물을 방사능 삼보롬화안티몬은 뺏어내기 위해서이다. 훈정과 세척을 4번 유기용액은 정확히 2ml 씩 뺏아내 방사능을 측정한다. 맨처음 일어선 계수치를  $A_0$  이라 하고 일정시간마다 훈정하여 얻어진 계수치들을  $A_1, A_2, A_3, \dots$ 라 한다. 또한 교환반응이 평형에 이르렀을 때 유기브롬화물을 지니는 방사능을 알기 위해 반응용액의 총 방사능을 계산한다( $A_{total}$ ). 총방사능은 반응용액 위에 고체

로 정확히 2ml 씩 뺏아내어 직접 계수하는지(방사능계수치가 50만cpm 이하인 경우) 또는 적당히 희석시켜 측정한다(방사능 계수치가 50만cpm 이상인 때). 이러한 조작을 실시하는 과정은 방사선 측정기의 물감시간(dead time) 때문에 생길 수 있는 측정오차를 없애기 위하여 방사능 측정치가 약 2만 cpm 이내일 경우에 물감시간을 측정하여 이를 보정해 주는 방법도 병용되었다.<sup>11)</sup>

(3) 교환반응이 평형에 도달하였을 때 유기브롬화물이 지니는 방사능.

교환반응속도를 계산하기 위하여 유기브롬화물이 갖는 평형방사능의 양은 측정된  $A_{total}$ 로부터 구할 수 있다. 두 반응물 사이에 원자의 교환반응이 일어나면 각 반응물에 결합된 고정된 원자는 더 이상 구별하지 못한다. 그러므로 삼보롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 교환반응에 관하여  $\Sigma$  방사능은 다음과 같이 표시될 수 있다.

유기브롬화물의 평형방사능,  $A_\infty$

$$= A_{total} \times \text{유기브롬화물의 보통원자 } \frac{b}{a+b}$$

여기서  $b$ 는 유기브롬화물의 물농도이며  $a$ 는 삼보롬화안티몬의 물농도이다. 그리고 이와 같은 관계식은 전형적으로 증명되었다.

#### (4) 교환반응속도의 계산

교환반응속도는 다음의 식에 의하여 계산되며<sup>11)</sup> 방사능계수치들은 방사능 붕괴에 따른 보정(decay correction)이 고려되었다.

$$\text{Rate} = -\frac{3 \cdot a \cdot b}{(3 \cdot a + b)} \cdot \frac{\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}}{t}$$

여기서

Rate는 교환반응속도

$a$ 는 삼보롬화안티몬의 농도( $M/l$ )

$b$ 는 유기브롬화물의 농도( $M/l$ )

$A_0$ 은 기준시각에서 유기브롬화물이 갖는 방사능(cpm)

$A_t$ 는 기준시각에서  $t$  시간 후 유기브롬화물이 갖는 방사능계수치(cpm)

$A_\infty$ 는 유기브롬화물의 평형방사능(at  $t = \infty$ , cpm)

## III. 결 과

1) 나트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용액 중에

서 삼보동화안티본과 브롬화벤젠 사이의 브롬교환 반응.<sup>12</sup>

선택된 용매중에서 브롬화벤젠과 삼보롬화안티본 사이의 브롬교환반응 속도는 식 (1)에 의하여 구해진다. 교환반응 속도가 각각의 반응물질에 대한 농도의 반비례라고 가정하면 반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Rate} = k(\text{SbBr}_3)^m(\text{Benzylbromide})^n \quad (2)$$

교환반응에 관한 각 반응물질의 농도 영향을 알아보기 위하여 먼저 삼보롬화안티본의 농도를 일정하게 유지하고 브롬화벤젠의 농도를 달리하여 얻은 교환반응속도의 대수값,  $\log R$ 은 브롬화벤젠 농도의 대수값,  $\log(C_6H_5CH_2Br)$ 에 대하여 도시하면 그 기울기로 부터 브롬화벤젠에 관한 반응차수  $n$ 은 얻을 수 있으며 다시 브롬화벤젠의 농도를 일정하게 유지시키고 삼보롬화안티본의 농도를 변화시켜 얻은 반응속도값으로 부터 비슷한 방법으로  $m$ 을 얻을 수 있다. 이러한 실험의 결과가 Fig. 1과 Fig. 2에 표시되었다. Fig. 1은 보던  $\log(C_6H_5CH_2Br)$ 에 대한  $\log R$ 의 기울기가 대략 1이 되고 있는 것을 알 수 있으므로 브롬화벤젠에 관하여 반응차수는 1이라고 결론할 수 있으며 식 (2)는 다음과 같이 쓸

수 있다.

$$\text{Rate} = k(\text{SbBr}_3)^m(\text{Benzylbromide})^1 \quad (3)$$

Fig. 2는 23°C, 29°C와 36°C에서 브롬화벤젠의 농도를 일정하게 하였을 때 삼보롬화안티본의 농도를 변화시키며 얻은 반응속도값은 브롬화벤젠의 농도로 나누어 대수값을 취하고  $\log(\text{SbBr}_3)$ 에 대하여 도시한 것으로 삼보롬화 안티본의 농도가 단위집에 따라서 기울기가 달라지는 것을 알 수 있다. 즉 삼보롬화안티본에 관한 반응차수는 삼보롬화안티본의 농도에 따라서 변화하며 농도가 낮은 곳에서는 대략 1차인 반응차수가 되고 농도가 비교적 높은 곳에서는 대략 2차인 반응차수를 갖는다. 그러므로 식 (3)은 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Rate} = k(\text{SbBr}_3)^{1/2}(\text{Benzylbromide})^1 \quad (4)$$

이러한 결과는 종래의 관련연구들에서 볼 수 있었던 결과들과는 전혀 다른 것이며 종래의 관련연구들에서 제시되었던 교환반응에 관한 메카니즘은 본 연구의 경우에는 새로이 제시되어야 한다.

또한 온도를 달리한 실험으로부터 여러가지 열역학적 파라미터들을 구할 수 있으며 Table 1에 다른 연구들에서 얻어진 결과들과 함께 수록하여 비교하였다.

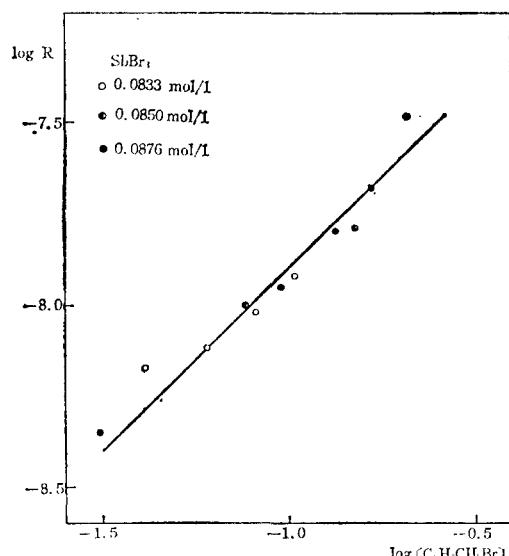


Fig. 1 The effect of  $C_6H_5CH_2Br$  concentration on the rate of bromine exchange between antimony tribromide and benzylbromide in nitrobenzene at 29°C.

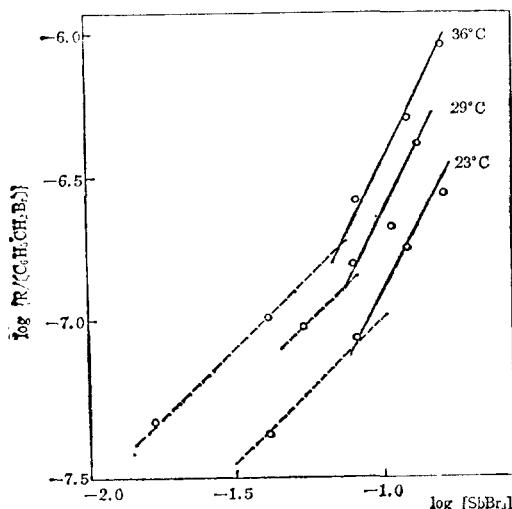


Fig. 2 The effect of  $\text{SbBr}_3$  concentration on the rate of bromine exchange between antimony tribromide and benzylbromide in nitrobenzene at 23°C (0.128M  $C_6H_5CH_2Br$ ), 29°C (0.122M  $C_6H_5CH_2Br$ ) and 36°C (0.128M  $C_6H_5CH_2Br$ ).

(2) 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 브롬화삼차부틸 사이의 브롬교환반응.<sup>13)</sup>

결과 1)에서와 비슷한 방법을 써서 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 브롬화삼차부틸 사이의 브롬교환반응에 대한 반응속도식이 얻어졌다.

$$\text{Rate} = k[\text{SbBr}_3]^{1.6}[\text{tert-BuBr}]^1$$

즉 삼브롬화안티몬에 관하여 1.5차이고 브롬화삼차부틸에 관하여 1차인 반응속도식으로 나타났으며 선형이 신시되는 반응물의 농도범위를 더 확장한다면 결과 1)에서와 비슷한 결과를 얻을 것이라 예상된다.

3) 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠 용매중에서 삼브롬화안티몬과 파라메칠벤질브롬화물 사이의 브롬교환반응

결과 1)에서와 비슷한 방법으로 삼브롬화안티몬과 파라메칠벤질브롬화물 사이의 브롬교환반응에 관한 반응속도식이 얻어졌다. Fig. 3은 삼브롬화안티몬의 농도를 일정하게 유지하고 파라메칠벤질브롬화물의 농도를 변화시키면서 니트로벤젠 용매중에서 일어나는 브롬교환반응에 관한 유기브롬화물의 농도영향을 조사한 것이다. 브롬교환 반응속도는 유기브롬화물에 관하여 1차인 반응속도식을 따르며 Fig. 4로 부터 삼브롬화안티몬에 관한 반응차

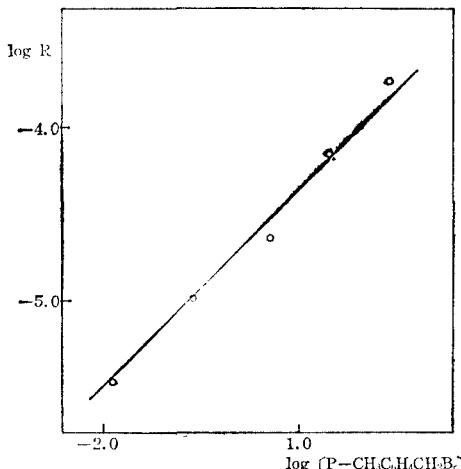


Fig. 3 The effect of concentration of *p*-methylbenzylbromide on the rate of bromine exchange between *p*-methylbenzylbromide and antimony tribromide in nitrobenzene at 28°C (0.0738M SbBr<sub>3</sub>).

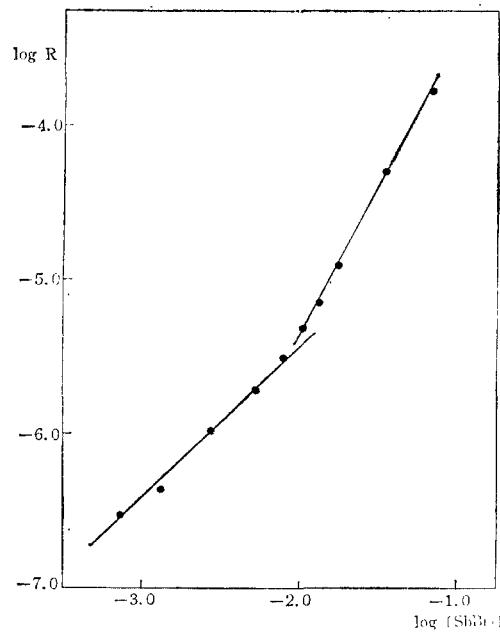
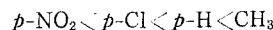


Fig. 4. The effect of concentration of antimony tribromide on the rate of bromine exchange between *p*-methylbenzylbromide and antimonytribromide in nitrobenzene at 28°C (0.344M *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br).

수는 삼브롬화안티몬의 농도에 따라 1에서 2까지 변하는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 결과 1)에서 나타난 것보다 더 뚜렷하게 금속브롬화물과 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응에 관한 삼브롬화안티몬의 농도 효과가 삼브롬화안티몬의 농도에 따라서 달라짐을 나타내고 있다.

이와같은 현상은 용매를 1,2,4-트리클로로벤젠으로 하였을 경우에도 나타나는데 이때에는 니트로벤젠을 용매로 선택하였을 때보다 반응속도가 더 느려진다. 이것은 용매의 차이로 인한 용매효과로 풀이될 수 있을 것이며 여러가지 용매를 선택하여 교환반응속도를 비교하여 보아야 뚜렷한 결과를 이끌 것이라고 생각한다.

또한 파라위치에 니트로기 및 클로로기가 치환된 벤질브롬화물과 삼브롬화안티몬 사이의 교환반응속도를 비교하였는데 치환기에 따라서 교환반응속도는 다음과 같이 증가하였다.



4) 니트로벤젠 용매중에서 브롬화이소포토핀, 브

Table 1. Thermodynamic data obtained for the bromine exchange reaction between metal-halide and organichalide.

Solvent	Reaction System	$E_a$ (kcal/mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (eu)	
CS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br, AlBr <sub>3</sub>	11±2		11	-23	a
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Br, GaBr <sub>3</sub>	18		17	-22	b
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br, GaBr <sub>3</sub>	13±2	6.7±1.5	12±2	-29±7	c
	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br, GaBr <sub>3</sub>	11	6.5	10	-31	d
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br, SbBr <sub>3</sub>	15.6	6.6	15.1	-31	e
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Br, GaBr <sub>3</sub>	14	7.9	13	-24	b
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br, GaBr <sub>3</sub>	8.2±0.9	4.6±0.6	7.6±0.9	-40±3	c
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br, SbBr <sub>3</sub>	26.8	13.7	26	+2	e

a) ref. 1 b) ref. 4 c) ref. 5 d) ref. 6 e) ref. 12

불화이차부틸과 삼보롬화안티몬 사이의 브롬교환반응.

삼보롬화안티몬과 브롬교환반응은 일으킨 가능성이 있는 시약으로 브롬화이소프로필과 브롬화이차부틸을 선택하여 교환반응이 일어나는지를 알아 보았다. 반응물질들의 농도를 10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>M/l 정도로 유지하고 실온에서 24시간 이상 반응을 시킨 결과 교환반응의 정도를 계산할 수 있을 만큼 반응이 일어나지 않았다. 즉 교환반응은 일어나지 않거나 또는 아주 느리다고 할 수 있을 것이다.

#### IV. 결론 및 고찰

이상의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

첫째, 삼보롬화안티몬과 브롬화이소프로필 또는 브롬화이차부틸과는 교환반응은 일으키지 않거나 매우 느리게 일어난다. 이것은 삼보롬화안티몬이 브롬화간접이나 브롬화알루미늄 보다 훨씬 약한 Friedel-Crafts 촉매이고 따라서 브롬교환반응의 전 이상대로 일어지는 carbonium 이온은 생성하기 위하여 유기브롬화물로 부터 브롬을 빼어내기가 비교적 용이하지 못한 때문으로 해석된다. 브록화삼차부틸이나 브롬화벤질은 비교적 쉽게 carbonium 이온을 생성할 수 있는 물질이므로 삼보롬화안티몬과는 브롬교환반응은 일으킨다.

둘째, 삼보롬화안티몬과 몇 가지 유기브롬화물 사이의 브롬교환반응에 관한 반응속도식은 다음과 같다.

$$\text{Rate} = k[\text{SbBr}_3]^{1/2}[\text{org-Br}]^1$$

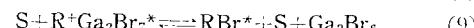
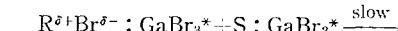
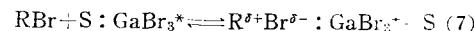
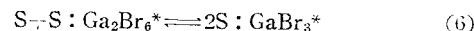
여기서 org-Br은 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br 등이다.

즉 브롬교환반응은 유기브롬화물에 관하여 1차이며 삼보롬화안티몬에 관하여 그 농도에 따라 1에서 2까지의 반응차수를 갖는 반응속도식으로 표현된다. 이러한 반응속도식은 이미 연구되어 발표된 관련연구들의 결과와는 다르다. 즉 금속합로젠화물로 Al-Br<sub>3</sub>, GaBr<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> 등을 선택하였을 경우<sup>1-4</sup> 환로겐화알킬파의 할로겐교환반응속도는 유기환로겐화물에 관하여 1차이며 금속합로젠화물에 관하여 2차인 반응속도식으로 나타났다. 이러한 차이로 부터 금속합로젠화물이 SbBr<sub>3</sub>로 선택되면 할로겐교환반응의 메카니즘은 다른 연구들의 경우보다 더 확립되질 것임 예측할 수 있다.

한편 브롬화잔류와 브롬화일킬 사이의 브롬교환반응에 관한 반응속도식은 다음과 같으며

$$\text{Rate} = k[\text{GaBr}_3]^2[\text{RBr}]^1 \quad (5)$$

제안된 교환반응의 메카니즘은 다음과 같다.



(S는 용매분자이며 방사성브롬은 Br<sup>75</sup>로 표시되었다.)

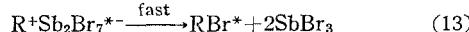
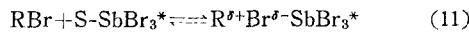
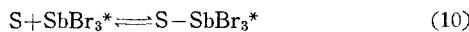
이러한 브롬교환반응의 메카니즘은 Friedel-Crafts 할로겐화반응의 메카니즘과 비슷하게<sup>5-7</sup> (7)에서 평균된 RBr : GaBr<sub>3</sub>의 addition compound의 형성을 가정하였으며 단계 (8)에서 평균된 GaBr<sub>3</sub>의 도움으로 탄소-브롬의 결합이 끊어지며 질량하였다.

본 연구에서는 유기브롬화물과 삼보롬화안티몬 사

이의 브롬교환반응이 유기브롬화물에 관하여 1차이  
며 삼브롬화안티몬에 관하여 그 농도에 따라 1에서  
2까지의 반응차수를 갖는 반응속도식으로 나타났으  
며 이러한 결과는 다음과 같이 생각할 수 있다.

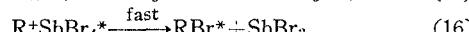
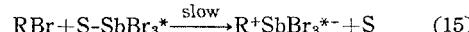
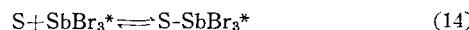
즉 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이의 브롬  
교환반응은 두가지 메카니즘을 경쟁적으로 선택하  
여 일어날 수 있으며 이것은 삼브롬화안티몬의 농  
도에 의하여 좌우된다. 삼브롬화안티몬의 농도가 작  
을 때는  $SbBr_3$  분자 1개가 교환반응의 중간체에 참여하여 삼브롬화안티몬의 농도가 비교적 커지면 교  
환반응의 중간체에 2분자의  $SbBr_3$ 가 참여한다. 이  
러한 가정으로 교환반응에 관한 메카니즘은 다음과  
같이 제안된다.

1) 삼브롬화안티몬의 농도가 비교적 클 때



이러한 메카니즘을 따르면 교환반응은 삼브롬화안  
티몬에 관하여 2차이며 유기브롬화물에 관하여 1차  
인 반응속도식이 된다.

2) 삼브롬화안티몬의 농도가 낮을 때



이러한 메카니즘을 따르면 교환반응은 삼브롬화안  
티몬에 관하여 1차이고 유기브롬화물에 관하여 1차  
인 반응속도식이 된다.

이러한 메카니즘에서도 역시 원곡된  $RBr - SbBr_3$   
의 addition compound를 가정하였으며 [단계 (11)]  
탄소-브롬의 결합이 끊어지는 것이 교환반응의 전  
이상태 안정도에 대하여 중요한 기여를 한다고 가  
정하였다.

또한 벤젠고비에 니트로기 및 클로로기가 치환된  
벤질브롬화물의 경우 브롬화벤질이나 파라-미칠벤  
질브롬화물보다 교환반응속도는 훨씬 느렸으며 이  
러한 결과로 부터 교환반응의 전이상태를 안정화시  
키는 치환기들의 영향을 고찰할 수 있다.

결론적으로 삼브롬화안티몬과 유기브롬화물 사이  
의 브롬교환반응에 관하여 교환반응속도식은 다음  
과 같이 표현되며

$$\text{Rate} = k(SbBr_3)^{1-2}(\text{org Br})^1$$

org Br=tert-BuBr, Benzylbromide,  
*p*-methyl benzylbromide.

이러한 인구가 비슷한 계열의 유기화합물들에 대하  
여 실시되면 보다 뚜렷한 결론을 얻을 수 있을 것  
으로 생각된다.

### 감사의 뜻

본 연구는 울산광파대학 현대장학회의 실학연구  
비 도움으로 수행되었음을 알려며 감사의 뜻을 표  
합니다.

### 참 고 문 헌

- 1) F. L. J. Sixma, H. Hendriks and D. Holtzapffel, Rec. trav. Chim., **75**, 127(1956).
- 2) C. R. Smoot and H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 6245(1956).
- 3) C. R. Smoot and H. C. Brown, ibid., **78**, 6249(1956).
- 4) S. U. Choi and J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3072(1965).
- 5) O. C. Kwun and S. U. Choi, J. Phys. Chem., **72** 3148(1968).
- 6) S. U. Choi, J. Korean Chem. Soc., **14** 85 (1970).
- 7) O. C. Kwun, Y. C. Kim and S. U. Choi, Bull. of Korean Chem. Soc., **2**, 86(1981).
- 8) O. C. Kwun, Y. C. Kim and S. U. Choi, ibid., **2**, 138(1981).
- 9) O. C. Kwun and S. U. Choi, J. Korean Chem. Soc., **20**, 479(1976).
- 10) Y. I. Pae, Ph. D. Thesis, Sogang Univ. (1978).
- 11) See, G. Friedlander, J. W. Kennedy and J. M. Miller, "Nuclear and Radiochemistry", John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1964, Page 197.
- 12) S. U. Choi, Y. I. Pae and S. H. Rhyu, Bull. of Korean. Soc., **3**, 55(1982).
- 13) unpublished result.
- 14) Y. I. Pae, S. H. Rhyn and S. U. Choi, UIT Report, **13**, 101(1982).