

系合成化學中間物 Alcohol 등이 있고 副產品으로서 重要한 것은 Sterin 이다. glycerin의 將來는 簡의 直接兩分法과 天然 gas合成法이 有力化할 것이며 Sterin 製品은 醫藥中間物原料로 重要하다.

(3) 經營 經營은 여러가지 複雜한 條件을 充足함에서 可能化하는것인데 近代의 經營 Model을 略舉하여 두겠다. 于先 企業의 決定인에 이는 工業化可能性이 그主眼이다. 그主要因了는 構想과 그檢證이며 本邦企業과 先進國企業과의 構想의 差는 거의없다고 생각하나 우리는 檢證없이 着手한다고 볼수밖에없고 그러므로 失敗率이 큰것이다. 企業構想은 製品의 需要豫想과 生産方式을 基本으로하여規模, 立地, 資金, 技術, 勞働, 設備, 販賣等이 計劃된다. 檢證은 附與된 社會情勢下에서 長期及短期觀測을하고 大企業, 又是 新發明에 對하여는 中間試驗을 行하는것인데 本邦企業面에서 留意한것은 特히 販賣에 있는줄안다. 製品이 高性能特殊需要品인 境遇, 又是 大衆需要인 境遇에 따라 正確한 分布面을 豫想하여 計劃하고 品位, 單位量, 包裝程度를 決定한뒤에 實際化에 着手한다. 企業의 公益性은 今日 世界的潮流이므로 이를 尊重함이 없이는 健全性을 喪失할것이다. 經營에 있어서 特히 留意할것은 合理化 技術向上 消費指導이다. 이러한 綜合的課題에 있어서 技術의 參與는 廣範한 接觸面을 갖게 되는데 工學教育 乃至 研究者의 이에 對한 閉却 乃至 無知로 因한 社會的 損失은

예수 큰것이다. 더 한결음나아가 純粹科學學徒에 있어서도 그努力이 社會的活動力의 一環임을 算入함으로써 그効用을 高度化하는 同時에 弊害를 除去함에 留意할 義務가 있는것이다.

附記

新製品, 表面活性劑, 油脂生化學, 乾燥機構等에 對하여는 後日 또 미루며 最近新刊을 紹介하고 擧筆한다.

1. Bloor: Biochemistry of the Fatty acids
1943(Reinhold)
2. Hilditch: Chemical Constitution of Natural Fats 1947(John Wiley)
3. Baily: Oil and Fat Products
1945(Interscience)
4. Dean: Utilization of Fats
1938(Chem. Pub.)
5. Ralston: Fatty Acids and their Derivatives
1948(John Wiley)
6. Bennet; Commercial Waxes
1944(Chem. Pub.)
7. Gardner: Physical and Chemical Examination 1937(Institute of P. & V. Res.)
8. Mattiols: Protective and Decorative Coatings 1945(government Pr. 現在第6卷發刊)
9. Jamieson; Vegetable Fats and Oils
1937(Chem. Pub.)

有機化學의 새로운 動向

國立 서울 大學校 理學博士 李 泰 圭
文理科 大學教授

차 례

(I) 序論

II. 置換基의 影響에 關한 理論

(1) 置換基의 陰電性

(2) 置換基의 作用과 化學結合에 依한 그의 傳達

(A) 置換基의 誘起效果

(B) 置換基의 共鳴効果

(C) 核置換基의 作用이 열사슬에 傳遞되는 모양

(a) meta-置換體

(b) para-置換體

(3) 置換基에 依한 分子內의 原子電荷

(III) 有機基礎反應의 機構

(1) 有機反應과 置換基의 影響

(2) 比較速度의 計算과 有機反應機構

(3) 基礎有機反應의 機構

(A) 會合性 複合物型

(a) Nitration 反應

(b) 알칼리鹼化反應

(B) 解離性複合物型

(a) 塩化物의 加水分解

(c) 塩化物의 알코올分解

(C) 反轉性複合物型

(a) Wurtz-Fittig 反應

(b) Walden 反轉

(IV) 結論

[1] 序 論

反應速度理論 卽 反應動力學은 原子 및 分子의 反應性과 反應의 機構를 研究하는 學問이라고 말할 수 있다. 왜냐 하면 美國 Eyring 教授를 中心으로 하는 絕對反應速度理論도 結局은 그의 基礎에 있어서 反應機構에 對한 假定을 하고 그 機構 밑에서 計算한 反應速度가 實測值과 一致하는가 않는가를 보는 것이기 때문이다. 그러므로 有機反應의 速度理論을 말하려면 有機化合物의 反應性의 原因과 反應過程을 자세히 考察하여야 할 것이다. 그러나 數十萬의 有機化合物과 複雜한 여러 有機反應에 對하여 생각하는 것은 그렇게 簡單지는 않으므로 著者は 有機合成反應 其他 여러 有機反應에서의 反應速度理論을 어떤 한 觀點에서 보려고 한다. 著者가 採한 이 觀點은 「置換基의 影響」이다. 이 觀點에서 보면 化合物의 反應性은 勿論이고 이질에는 檢査에 지나지 않았던 有機反應의 機構도 질 알 수 있기 때문이다. 그러므로

먼저 著者의 置換基의 影響에 關한 理論을 簡單히 紹介한 다음 有機化學에서 重要한 여러 反應에 對하여 考察하려고 한다. 그리고 有機反應의 理論에 興味를 가지신 분에게는 Watson, Hammett, Branch-Calvin, Gilman, Hueckel, 등의 著書를 推薦한다.

[1] 置換基의 影響에 關한 理論

(1) 置換基의 陰電性(Electronegativity)

一般으로 電氣의 中性인 原子끼리 例컨대 Na 와 Cl이 結合하여 化學結合이 생길 때에 이들 原子는 決코 電氣적으로 中性으로는 作用하지 않는다. Cl은 Na 보다도 더 陽電氣를 가지고 있는 것 처럼 作用하여 相對便의 Na 으로부터 電子를 뺏어서 陰電氣를 가지게 되고 反對로 Na는 陽電氣를 가지게 된다. 이와 같이 原子 및 基가 陰電氣를 가지려는 傾向을 陰電性이라고 한다. 그러면 이 陰電性이 나타나는 理由는 무엇일까? 그것은 原子 및 基의 電子構造에 基因된다. 例를 들면 Cl은 原子核의 周圍에 17개의 電子가 K-Shell에 2個, L-Shell에 8個, M-Shell에 7個로 配列되어서 電氣적으로 中性이 되어 있다. 그러나 外部에 對한 原子核의 陽電氣의 作用을 이들 電子가 없이하는 힘 즉 Screening power가 各 電子에 對하여 모두 똑 같은가하면 決코 그렇지 않다. 안에 있는 Shell의 電子일 수록 이 힘이 세고, 밖일 수록 작다.

그러므로 原子核의 陽電氣의 作用은 電子의 Shell을 끌고 밖으로 나가게 된다. 즉 Cl은 自身이 陽電氣를 가지고 있는 것 처럼 作用한다. 이것이 곧 陰電性의 本性이다. 그러므로 陰電性의 크기를 정하려면 各 原子 및 基가 가지고 있다고 생각되는 陽電氣(이것을 結構電荷(Structural charge)라고 부른다)의 量을 정하면 된다. 그러나 이것을 純理論적으로 정하는 것은 매우 힘드므로 著者는 다음에 말하는 結果를 利用하여 半經驗적으로 이를 決定하였다.

그 結果만을 보면 第 1表의 같다.

第1表 置換基의 構造電荷 $\epsilon_s(X)$

置換基	$\epsilon_s(X)$ e.s.u.	置換基	$\epsilon_s(X)$ e.s.u.
F	1.12×10^{-18}	NH ₂	-0.820×10^{-18}
	0.770 "	NO ₂	1.92 "
Cl	0.947 "	CN	1.91 "
	0.949 "	COOH	0.915 "
Br	0.842 "	CH	0.330 "
	0.957 "	OH	0.483 "
I	0.687 "	OC ₂ H ₅	0.123 "
	0.750 "	OC ₂ H ₃	0.618 "
CH ₃	-0.106 "	C ₂ H ₅	0.168 "
	0.045 "		

(2) 置換基의 作用과 化學結合에 依한

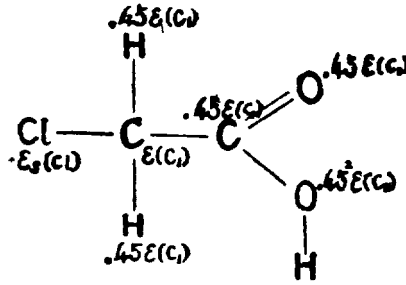
그의 傳達

(A) 置換基의 誘導效果(Inductive effect)

지금 置換基 X가 X-C-C-C...와 같이 飽和炭化水素의 炭素사슬의 한 끝에서 바뀌어 있을 때를 생각하여 보자. 萬一 X가 置換되지 않았으면 各炭素의 陰電性은 모두 같기 때문에 C-C結合은 無極性일 것이다. 實際에 飽和炭化水素에 Dipole moment 가 없는 것은 이 때문이다. 그러나 置換基 X가 있으면 X와 C의 陰電性의 差異로 이들 사이에 電子의 주고받음이 일어난다. X가 C로부터 電子를 얻었다면 이 C와 들것 C는 陰電性을 달리하게 되므로 첫것 C는 들것 C로부터 電子를 뺏겨 된다. 이와 마찬가지로 들것 C는 셋것 C로부터, 셋것 C는 넷것 C로부터... 電子를 뺏겨 된다. 이와 같은 理由로 置換된 炭化水素는 Dipole moment를 가지고 있다. 置換基의 위와 같은 作用을 誘導效果라고 한다.

위에 말한 바와 같이 飽和炭化水素의 한 끝에 置換된 置換基 X의 誘導效果는 炭素사슬을 통하여 다른 끝에 까지 傳達된다. 著者は 量子力學的計算으로 X에 依하여 各炭素原子에 생기게 되는 電氣量을 算出하였다. 그에 依하면 들것 C의 電氣量은 첫것 C의 0.45 배이고 셋것 C는 들것 C의 0.45 배...임을 알았다⁽¹⁾. 그러므로 著者は 置換基의 誘導效果는 化學結合에 依하여 0.45 배씩 점점 減小되면서 傳達되는 것으로 생각하였다. 다음에 2重結合에 依

한 傳達인데 2重結合은 電氣導體와 같이 作用함을 알았다. 卽 2重結合으로 結合된 原子에 생기게 되는 電氣量은 같다⁽²⁾. 그러므로 置換基 X에 依하여 各原子에 생기게 되는 電氣量을 알므로 構造分子에서 보면 第1圖

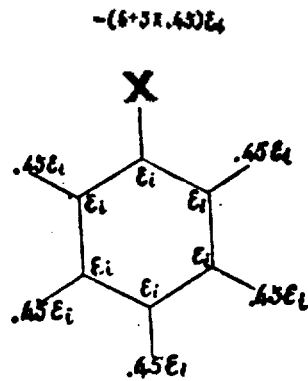


第1圖 Cl·CH₂·COOH 에서의 電荷分布

와 같다. 그림에서 Cl과 直接結合한 O의 電氣量을 $\epsilon_s(Cl)$ 이라고 하고 Cl의 構造電荷量 $\epsilon_s(Cl)$ 이라고 하면

$$\epsilon_s(Cl) = \epsilon(C_1) (1 + 4 \times 0.45 + 0.45^2)$$

와 같은 式이 成立된다⁽³⁾. 그리고 置換된 벤젠(Benzene)에서의 電荷分布를 보면 第2圖과 같다. 여기서 벤젠核의 各炭素의 電氣



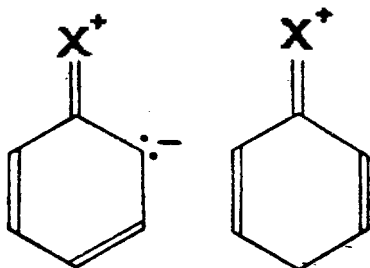
第2圖 誘導效果에 依한 電荷分布

量 ϵ_i 는 모두 같다고 하였다. 그것은 C₆H₅X의 2個의 Kekulé 構造 사이에 完全한 共鳴이 일어나므로 核의 C-C結合은 모두 2重結合의 性格을 가지고 있다는 것이 理論 및 實驗적으로 證明되었기 때문이다. 이 때에도

$$\epsilon_s(X) = (6 + 5 \times 0.45)\epsilon_i \text{이다.}$$

(B) 置換基의 共鳴效果(Resonance effect)

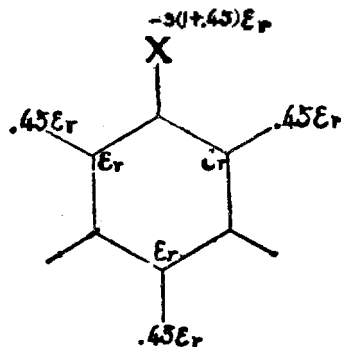
置換基X가 共軛 2重結合系(例컨대 벤젠核)에 붙어 있을 때에는 알기 또한 바와 같이 X의 陰電性에 의하여 分子內에서 電子의 移動이 일어나는 以外에 이와 다른 原因으로도 電子移動이 일어난다. 例를 들면 第2圖의 X가 할로겐元素이면 그가 가지고 있는 電子의 Lone-pair를 相對方인 C에 주어서 2重結合을 만들고 따라서 第3圖와 같이 ortho와 para



第3圖 共鳴效果

位置에 電子가 모이게 된다. 이러한 機構에 依한 電子의 分子內移動을 共鳴效果라고 한다. 할로겐元素는 Lone-pair의 電子를 結合相對에 供給하여 2重結合을 만들지만 置換基에 따라서는 (例컨대 NO₂, COOH, SO₃H들) 結合相對로부터 電子를 吸收하여 2重結合을 만드는 것도 있다. 이 때에는 正電氣가 그 位置에 모이게 된다. 이와 같이 共鳴效果에 依하여 電子의 分子內移動이 일어날 때에는 반드시 X와 그의 結合相對사이에 2重結合이 생긴다. 그러면 어떤 置換基는 電子를 供給하여 2重結合을 만들고 또 어떤 置換基는 電子를 吸收하여 2重結合을 만들까? 이것은 置換基의 電子構造에 關係되는 것이다. 一般으로 Lone-pair의 電子를 가지고 있는 것은 電子를 供給하고 2重結合 또는 3重結合을 包含하고 있는 置換基는 電子를 吸收하여 2重結合을 만든다. 著者は 量子力學的計算으로 그들 位置에 電氣分布이 모이는 理由를 밝히었다⁽¹⁾. 一般으로 共鳴效果에 依하여서는 共軛2重結合系의 原1에서 하나씩 떨어져서 電荷가 생기게 되고

그 電荷는 一次近似에서 모두 같다⁽²⁾. 一般으로 置換된 벤젠에서 共鳴效果에 依한 電荷分布을 보면 第4圖과 같다. 그림에서 같은 共



第4圖 共鳴效果에 依한 電荷分布

鳴效果에 依하여 核의 炭素에 생긴 電氣量을 表示한다. Er은 1/2電子單位보다 적은 量이다. 예나 하면 X와 C사이에 完全한 2重結合이 생기면 Er은 1/2電子單位이지만 第3圖와 같은 構造와 Kekulé 構造사이에 共鳴이 일어나므로 完全한 2重結合은 假定할 수 없기 때문이다. 이 Er을 純理論的으로 決定함은 매우 困難하므로 著者は 이것을 半經驗的으로 決定하였다⁽¹⁾. 그 結果만을 쓰면 第2表와 같다.

第2表 共鳴電荷 Er

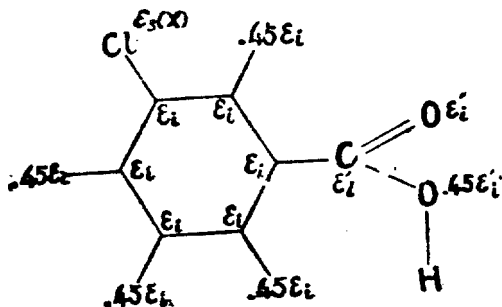
置換基	Er e.s.u.	置換基	Er e.s.u.
F	-0.141 × 10 ⁻¹⁸	NH ₂	-0.0121 × 10 ⁻¹⁸
	-0.0896 "	NO ₂	0.6129 "
Cl	-0.100 "		0.057 "
	-0.0879 "	CN	0.0715 "
Br	-0.0815 "	COOH	0.0149 "
	-0.0855 "		0.0450 "
I	-0.0775 "	OH	-0.276 "
	-0.0834 "	OCH ₃	-0.208 "
CH ₃	-0.0404 "	OC ₂ H ₅	-0.223 "

(C) 核置換基의 作用이 옆사슬(Side Chain)에 傳達되는 모양

다음에 置換基가 核炭素에 붙어 있을 때에 誘導效果 및 共鳴效果가 옆사슬에 어떻게 傳達되는가에 對하여 考察하여 보자. 便宜上 氯로벤조산(Chloro-benzoic acid)에 對하여 생각하자.

(A) meta-置換體

m-Cl·C₆H₄·COOH에서 Cl의 誘導効果에 依하여 생긴 電氣量은 第5圖과 같다.



第5圖

m-Cl·C₆H₄·COOH에서의 電荷分布

$$\epsilon_s(X) = \epsilon_i(6 + 5 \times 0.45)$$

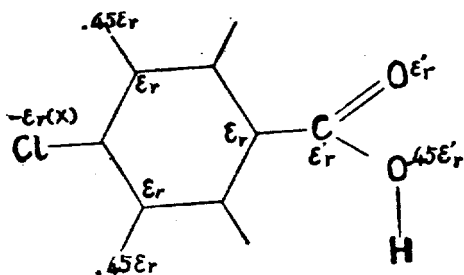
$$0.45\epsilon_i = \epsilon_i(2 + 0.45)$$

$$\epsilon_i(O) = 0.45\epsilon_i'$$

即 第2圖에서와 같이 $\epsilon_s(Cl) = 6 + 5 \times 0.45\epsilon_i$ 인데 $0.45\epsilon_i = (1 + 1 + 0.45)\epsilon_i'$ 를 假定하였다. 바꾸어 말하면 COOH 基에서의 總電氣量은 다른 核炭素에 結合한 水素의 그것과 같다. 即 鹽素는 全體로서 1個의 原子처럼 作用한다. 이에 對한 理論的意味은 아직 밝히지 못하였다.

(B) para-置換體

p-Cl·C₆H₄·COOH에서 共鳴效果에 依하여 생긴 電氣量은 第6圖과 같다. 이 때에도



第6圖

p-Cl·C₆H₄·COOH에서의 電荷分布

$$\epsilon_r(X) = \epsilon_r(3 + 3 \times 0.45)$$

$$0.45\epsilon_r = \epsilon_r(2 + 0.45)$$

$$\epsilon_r(O) = 0.45\epsilon_r'$$

(X)H는 1個의 原子처럼 作用한다고 假定하

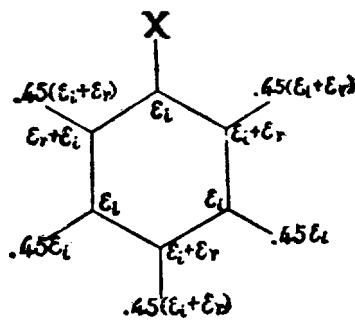
였다. 다만 이 때에 注意할 것은 2個의 置換基가 p-位置에 있으면 새로이 附加的共鳴效果가 생긴다는 것이다(7).

이 때문에 恰로 置換基의 共鳴電荷는 鹽素에 傳達될 때에 많이 減少되고 NO₂ 基의 그것은 커진다. 附加的共鳴效果가 어느程度로 생기는가를 理論的으로 定하는 것은 쉽므로 NO₂와 CN基에 對하여서는 共鳴電荷의 傳達가 約 1/2 커지고 기타의 置換基에 對하여서는 約 1/2 減少된다고 하였다.

이와 같이 理論的으로 아직 說明되지 않은 2個의 假定을 썼는데 이것은 그러한 假定이 合理的이고 또 뒤에 나오는 바와 같이 實驗結果를 잘 說明하기 때문이다.

(3) 置換基에 依한 分子內의 原子電荷

分子의 電子構造에 對한 置換基의 作用은 앞서 말한 誘導效果와 共鳴效果로 나눌 수 있다. (8) 그러므로 置換基에 依하여 分子內의 各原子에 생기게 되는 原子電荷는 이 둘을 합한 것으로 생각된다. 例를 들면 置換된 벤젠의 原子電荷는 第2圖과 第4圖로부터 第7圖과 같음을 알 수 있다. 即 meta-, para-의 炭素, 置



第7圖

C₆H₄X에서의 電荷分布

$$\epsilon_m(C) = \epsilon_i$$

$$\epsilon_p(O) = \epsilon_i(C) = \epsilon_i + \epsilon_r$$

$$\epsilon(X) = -(6 + 5 \times 0.45)\epsilon_i - 3(1 + 0.45)\epsilon_r$$

換基가 붙어 있는 炭素 및 置換基의 原子電荷를 各各 $\epsilon_m(C)$, $\epsilon_p(C)$, $\epsilon_i(C)$, $\epsilon(X)$ 라고 하면 그들은 다음 式으로 表示된다.

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_m(C) &= \epsilon_r(C) = \epsilon_i \\ \epsilon_p(C) &= \epsilon_o(C) = \epsilon_i + \epsilon_r \\ \epsilon(X) &= -(6 + 6 \times 0.45) \epsilon_i - 3(1 + 0.45) \epsilon_r \end{aligned} \right\} (1)$$

그러고 第7圖과 같은 電荷分布로 부터 置換된 環의 Dipole moment μ 는 다음 式에 依하여 計算된다.

$$\mu = \epsilon(X)(d_{CX} + d_r) - \epsilon_m(H)(d_b + d_{Hr}) \quad (2)$$

여기서 d_{CX} 는 置換基와 核炭素 C_1 사이의 距離, d_b 는 核炭素間의 距離, d_{Hr} 는 核炭素과 그에 結合한 水素사이의 距離, $\epsilon_m(H)$ 는 meta-炭素에 結合한 水素의 原子電荷이다.

置換基에 依하여, 解離性水素와 結合한 酸素에 생기게 된 原子電荷를 해서 置換酸의 酸度を 規定할 수 있음은 著者가 이미 發表한 바이다. 지금 置換基로, m- 및 p-置換벤조산의 이 酸素의 電氣量을 各各 $\epsilon(O)$, $\epsilon_m(O)$ 및 $\epsilon_p(O)$ 라고 하면 이들은 第1圖, 第5圖, 第6圖에 依하여 다음과 같다.

$$\epsilon(O) = 0.45^2 \epsilon(X) (1 + 4 \times 0.45 + 0.45^2) \quad (3)$$

$$\epsilon_m(O) = \left\{ \epsilon(X) / 6 + 5 \times 0.45 \right\} \{ 0.45^2 \cdot 2 + 0.45 \} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_p(O) &= \epsilon_m(O) + (1 \pm \frac{1}{2}) \epsilon_r(O) \\ &= \epsilon_m(O) + (1 \pm \frac{1}{2}) \{ 0.45^2 \epsilon_r (2 + 0.45) \} \quad (5) \end{aligned}$$

(5)式에서 $\epsilon_r(O)$ 의 앞에 있는 $1 \pm \frac{1}{2}$ 의 Factor는 앞지 말한 理由로 붙인 것이다. +符號는 NO_2 , CN , $COOH$ 基 ($COOH$ 基인 때에는 $\epsilon_r(O)$ 의 Factor는 1)인 때에 適用하고, -符號는 其他의 置換基인 때에 適用한다.

[III] 有機基礎反應의 機構

(1) 有機反應과 置換基의 影響

有機反應에 對한 置換基의 影響은 2種類로 나눌 수 있다. 그의 하나는 反應速度만을 變化시키는 것이고 다른 하나는 反應自體가 變하는 것이다. 여기서는 주로 前者에 對하여 考察하기로 한다. 一見하여 簡單하게 보이는 反應이라도 事實은 여러 反應(素反應)의 階段的 進行에 依하여 일어나는 때가 많다. 이 때에 全體의 反應速度는 이들 一聯의 反應中 가장 느린 反應의 速度로 決定된다. Eyring教授의 絶對反應速度理論에 依하면 이 速度決定段

階의 反應速度恒數 K' 는 다음 式으로 나타낼 수 있다,

$$K' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^* / RT} \quad (6)$$

여기서 k 는 Boltzmann 恒數, T 는 反應系의 絶對溫度, R 는 氣體恒數, ΔF^* 는 Activation Free energy, h 는 Planck 恒數이다. ΔF^* 의 意味는 速度決定反應系가 活性化狀態(이것을 活性化複合物(Activated complex) 또는 遷移狀態라고 부른다)에 이르기 까지에 必要한 일(Work)이다. 置換基는 ΔF^* 를 變化시키므로 反應速度를 變化시키는 機擘을 (6)式에 依하면 곧 알 수 있다. 그러면 어떠한 機擘에 依하여 置換基가 ΔF^* 를 變化시킬까? 앞서 著者는 置換基가 分子의 電子構造를 變化시키는 것을 말하였다. 그러므로 置換基에 依한 ΔF^* 의 變化는 置換基에 依한 分子의 電子構造의 變化에 基因할 것으로 생각된다. 卽 電荷가 反應에 關係된다. 그러므로 置換基의 影響을 받는 反應은 大體 異온反應으로 생각된다. 예를 들어 C_6H_5I 의 H 代부에 R 이 바뀌어 들어가서 C_6H_4R 이 되는 置換反應에서 R 이 R^+ 라고 하자. (자세히는 위에서 말함) 그러고 C_6H_5 의 置換速度恒數를 K_H , 그의 Activation Free energy를 ΔF_H^* 라고 하고, C_6H_4X 의 그것을 各各 K_X , ΔF_X^* 라고 하면 다음 式이 成立된다.

$$\Delta F_X^* = \Delta F_H^* + \sum \epsilon_i \epsilon_{R^+} (r_i D_i) \quad (7)$$

여기서 ϵ_i 는 置換基X에 依하여 i 번째의 原子에 誘起되는 電氣量, r_i 는 i 번째 原子와 R^+ 사이의 距離, D_i 는 그間의 媒質의 有効透電恒數, ϵ_{R^+} 는 R^+ 의 電荷이다. (7)式이 成立되는 理由는 다음과 같다. 卽, C_6H_5X 에서는 X에 依하여 各 原子에 電荷가 誘起되므로 이들과 R^+ 사이에 생기게 되는 靜電氣的作用만큼 活性化複合物의 生成에 必要한 일이 增加 또는 減少하기 때문이다. (7)式에서 D_i 는 r_i 의 函數이다. 反應에 關與하는 核炭素과 R^+ 사이에는 媒質의 分子가 없다고 생각되므로 이 때에는 有効透電恒數는 眞空과 마찬가지로 1이라고 할 수 있다. 다른 D_i 는 r_i 가 클 수록 크며 10

以上으로부터 생각된다. 그러므로 (7)식은

$$\Delta F_{\ddagger}^* = \Delta F_{\text{합}}^* + e\rho E_{\text{R}}(e\Gamma\rho) \quad (8)$$

와 같이 간단히 할 수 있다. 여기서 E_{R} 는反應에 參與하는 原子의 誘起電荷, $\Gamma\rho$ 는 그 原子와 R^+ 사이의 距離, (普通 $\Gamma\rho$ 는 正常結合距離보다 約 10% 크다⁽¹⁾) e 는 1보다 작은 數이며 反應原子 以外의 原子電荷의 影響에 關한 補正 Factor이다. 普通 이 補正은 約 20% 內外이다. 그러므로 $E_{\text{R}}(e\Gamma\rho)$ 는 酸에서⁽¹⁾와 같다 1/1.3(電子單位 Å)로 생각할 수 있다.

(2) 比較速度的 計算과 有機反應機構

一般으로 置換體의 反應速度와 非置換體의 그것과의 比 卽 比較速度 $K_{\text{X}}/K_{\text{H}}$ 는 (6)식과 (8)式으로부터 다음과 같이 된다.

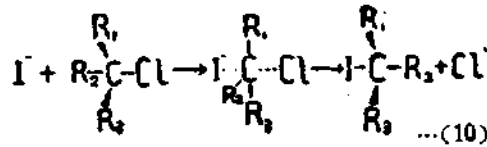
$$K_{\text{X}}/K_{\text{H}} = \pm e\rho E_{\text{R}}(e\Gamma\rho) \dots \dots \dots (9)$$

여기서 -符號는 置換反應과 같이 몇 개의 反應分子가 서로 가까이 와서 所謂 會合性 活性化複合體를 만들 때에, 그리고 +符號는 解離性複合體를 만들 때에 쓰인다. (9)式에서 E_{R} 는 第II章의 理論으로 計算할 수 있는 量이고 $E_{\text{R}}(e\Gamma\rho)$ 도 알 수 있는 量이므로 $K_{\text{X}}/K_{\text{H}}$ 는 計算된다. 이 計算에서는 活性化複合體에 關하여 適當한 假定을 하여야 한다. 그러므로 $K_{\text{X}}/K_{\text{H}}$ 의 計算值가 實測值와 一致하는가 않는가는 假定한 反應機構의 正當性을 決定하는 重要한 열쇠가 된다. 以下, 이 方法으로 有機化學의 여러 反應, 特히 定量的 計算이 可能한 反應에 對하여 그의 反應機構를 생각코져 한다.

(3) 基礎有機反應의 機構

有機化學에서 重要한 基礎反應을 크게 나누면 置換反應, 添加反應, 縮合反應, 重合反應, 其他反應 (Grignard反應, 加水分解等) 들로 된다. 그러나 이 中의 어떤 反應이라도 單一反應은 아니다. 그러므로 著者は 이들의 反應速度決定段階의 活性化複合體의 狀態에 依하여 이들 基礎反應을 會合性複合體型, 解離性複合體型 및 反轉性複合體型으로 分類하고, 그의 機構를 考察하고져 한다. 會合性複合體型은 反應分子가 서로 가까이 와서 活性化複合體를 만들 때이고, 解離性複合體型은 1分子가 解離

하여 活性化複合體를 만들 때이다. 反轉性複合體型은 反轉反應,



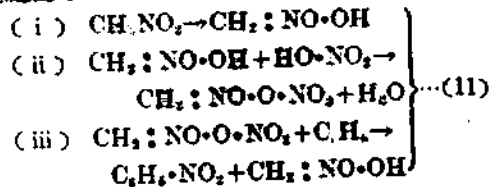
예서와 같이 한 反應物質이 다른 反應物質에 가까이 가면 後者에서 새로운 生成物質이 解離하여 나가는 때이며 이 때의 活性化複合體는 會合性과 解離性複合體의 둘을 다 包含하고 있는 때이다.

(A) 會合性複合體型

앞서 말한 置換反應은 勿論이고, 위의 基礎反應의 大部分이 이에 屬하는 것으로 생각되지만 여기서는 2, 3의 例에 對하여서만 생각코려 한다. 그리고 이 節 以後의 詳細한 事項은 著者가 이미 發表한 論文⁽¹⁾을 보아 주시기를 바란다.

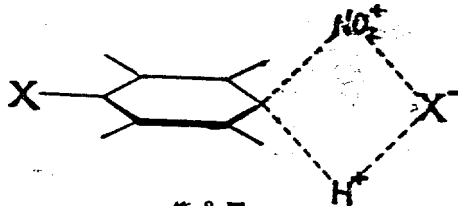
(a) Nitration 反應

먼저 置換反應의 한 例로서 벤젠 및 置換벤젠의 Nitration 反應을 생각하자. 有機化學者들은 經驗적으로 이 때에 쓰이는 眞한 結晶이 $HO\cdot NO_2 \rightarrow OH^- + NO_2^+$ 와 같이 解離하여 NO_2^+ 가 Nitration 反應에 關與하는 것을 알고 있다. 卽 Nitration 反應은 1種의 反應機構에 依하여 일어나는 것으로 생각하여 모든 境遇를 잘 說明하고 있다. 그러면 Nitration 反應이 이 反應機構에 依하여 일어난다는 것은 正當할까? Benfold 및 Ingold⁽²⁾는 C_6H_6 및 C_6H_5X 이 CH_3NO_2 溶液中에서 HNO_3 에 依하여 Nitration되는 反應을 反應速度 理論적으로 研究하여 이것이 0次反應임을 알았다. 그리고 이것을 다음과 같이 說明하였다. 卽 Nitration 反應은 다음의 一聯의 反應에 依하여 일어나고, 反應速度를 定하는 것은 (ii)反應이라고 하였다.



即 HNO_3 가 直接 Nitration 에 作用하는것이 아니고 溶媒와 作用하여 $\text{X} \cdot \text{NO}_2$ (위에서는 $\text{X} = \text{CH}_3, \text{NO} \cdot \text{O}$) 가 생기고 그것이 Nitration 의 作用을 한다고 생각된다. (溶媒가 없는 때에는 HNO_3 는 $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ 로 되어 作用한다). 그리고 그들은 溶媒로서의 질산 황산, 초산, 「니트로메탄」 등의 影響을 보아, 이들에게서 생긴다고 생각되는 $\text{X} \cdot \text{NO}_2$ (여기서는 X는 各々 $\text{SO}_3\text{H}, \text{CH}_2\text{COO}, \text{CH}_3, \text{NO} \cdot \text{O}$ 의 酸基) 의 X 가 親酸基일수록 Nitration 을 잘 일으킨다는 것을 指摘하였다. 이것은 親酸基는 $\text{X} \cdot \text{NO}_2$ 의 NO_2 에서 부러 電子를 뺏어서 $\text{X} \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{X}^- + \text{NO}_2^+$ 와 같은 이온화물 쉽게 하여 NO_2^+ 가 Nitration 反應에 關與하기 때문이라고 하였다. 이와 같은 間接的인 證據 以外에 Nitration 反應의 이온機構을 直接 證明하는 事實은 없는 것 같다. 著者は 다음과 같이 하여 Nitration 反應이 이온機構에 依함을 證明하였다.

먼저 反應機構로서 第8圖와 같은 活性化複



第 8 圖

$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 의 Nitration 에 서의 活性化複合物

合物을 假定한다⁽¹⁰⁾ 即 XNO_2 는 이온化하여 NO_2^+ 와 X^- 로 되어 NO_2^+ 는 核炭素에 가까이 있지만, X^- 는 멀리 떨어져 있다고 하고 한편 H原子는 NO_2^+ 가 가까이 음에 따라 H^+ 으로 되어 核에서 부러 떨어져 나가서 X^- 에 近接하게 된다고 하였다. 그러면 置換편편의 核炭素에서의 Nitration 의 速度와, 편편의 그것과의 비는 (9)式으로 나타낼 수 있다. (9)式에서 ϵ_{R} 은 NO_2^+ 의 電氣量이므로 4.80×10^{-10} e.s.u. 이고 ϵ_{X} 은 X^- 의 電氣量이라고 넣는다. 그리고 $K_{\text{X}}/K_{\text{H}}$ 는 Ingold⁽¹¹⁾ 의 C_6H_5 와 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 의 競争的 Nitration 으로 求한 Nitration 의 量의 비로부터 쉽게 求할 수 있는 量이다. 그러므로 (9)式에 依하여 各 核炭素의 電氣量 ϵ_0 을 알 수 있다. 그러면 (2)式에 依하여 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 의 dipole

moment, 을 計算할 수 있다. 著者が 얻은 結果⁽¹⁾는 第3表와 같다. 計算値와 實測値의 一

第 3 表 Nitration 의 速度로부터 求한 dipole moment, μ

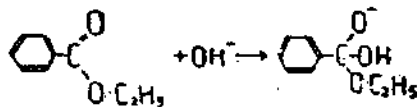
$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 의 X	μ calc	μ obs
CH_3	0.67	0.52
COOC_2H_5	-1.63	-1.92
Cl	-1.48	-1.73
Br	-1.56	-1.71
I	-1.17	-1.30
F	-0.93	-1.57
NO_2	-4.53	-4.19
COOH	-2.06	-1.78
COOCH_3	-1.93	-1.82
CH_2Cl	-1.51	-1.82
CHCl_2	-1.91	-2.05
OCl_2	-2.14	-2.15
CN	-2.80	-3.47

致는 늘릴만 한 것이라 아니 할 수 없다. 即 Nitration 反應은 이온反應임을 알 수 있다. 그리고 反應速度의 測定만으로는 到底히 알 수 없는 反應機構도 이러한 理論的推理로 究明할 수 있다. 그리고 著者は 이러한 反應機構에서 第1表의 構造電荷와 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 의 Dipole moment 에 依하여, $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 를 Nitration 할 때 얻은 o, m, p-置換體의 百分率을 求하는 데 成功하였으나⁽¹⁾ 여기서는 省略한다.

(b) 알칼리 鹼化反應

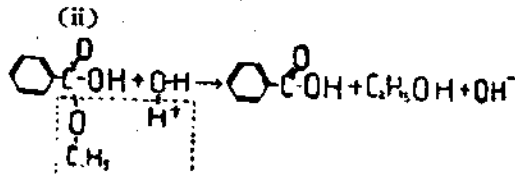
에스테르(Ester)를 加水分解할 때에 알칼리는 觸媒作用을 한다. 이것은 다음과 같은 機構에 依하는 것으로 생각된다. 例컨대 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ 와 加水分解에서는 이것이 OH^- 가 作用하여

(i)



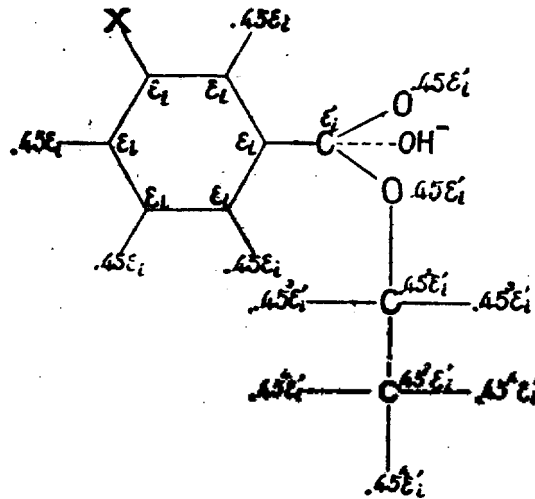
와 같은 附加物이 생기고, 다음에 觸媒 作用

하여



酸과 알코올로 分解되는 以外에 OH^- 이 (이것이 觸媒로서 作用한다) 再生하게 된다. (i) 의 反應은 從來에도 假定된 反應이지만⁽¹²⁾, 왜 이와 같은 機構에 依하면 OH^- 의 觸媒作用이 잘 說明되는가를 생각하여 보자. 위에 말한 附加物이 생기면 그것은 (ii)와 같이 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 를 分離하려는 傾向을 가지게 되어 따라서 불과 쉽게 反應할 수 있다. 卽 OH^- 가 카아보닐 (Carbonyl)의 炭素에 붙기 쉬운 것과 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 가 離脫되기 쉬운 것은 모두 $>\text{C}=\text{O}$ 와 $>\text{C}-\text{O}^-$ 사이에 共鳴이 있기 때문이라고 생각된다. 그러면 (i)式의 反應이 일어난다는 證據가 있는가? 여러 研究者들은 에스페르의 알칼리 鹼化反應을 研究하여, 이 反應은 에스페르 및 OH^- 에 對하여 2分子反應임을 밝히었다⁽¹³⁾ 이것이 (i)反應에 對한 證據의 하나이다. 또 다른 證據는 置換基의 影響에 對한 考察에 依하여 된 것이다. 그러나 그것은 從來 定性的인 範圍를 벗어나지 못한 것이었다. 그러나 第I章의 理論에 依하면 우리는 (i)反應에 對한 새로운 定量的인 證據를 얻을 수 있다. (i)反應에 對하여 著者が 假定한 活性化複合物은 第9圖와 같다. 여기서 카아보닐基의 結合은 單一結合으로 생각하였다. 그것은 OH^- 와 反應할 때 $>\text{C}=\text{O}$ 와 같이 되어 있기 때문이다. (2重結合으로 생각하여도 結果는 조금 밖에 다름이 없다) 第I章의 理論에 依하면 카아보닐基의 炭素의 誘起電荷는 m- 및 p-置換體에서 各各 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \epsilon_m(\text{C}) &= \{ \epsilon_s(\text{X}) / (6 + 5 \times 0.45) \} \\ & \{ 0.45 / (1 + 2 \times 0.45 + 0.45^2 + 3 \times 0.45^3 + 3 \times 0.45^4) \} \\ \epsilon_p(\text{C}) &= \epsilon_m(\text{C}) + (1 \pm \frac{1}{2}) \epsilon_r(\text{C}) \\ &= \epsilon_m(\text{C}) + (1 \pm \frac{1}{2}) \{ 0.45 \epsilon_r / (1 + 2 \times 0.45 + 0.45^2 + 3 \times 0.45^3 + 3 \times 0.45^4) \} \end{aligned}$$



第9圖

$m\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ 의 알칼리加水分解에서의 活性化複合物

이것을 (9)式의 ϵ_p 에 代入하고 第1表 및 第2表의 $\epsilon_s(\text{X})$ 와 ϵ_r 을 써서 比較速度 K_X/K_H 를 計算한다. 이 때에 ϵ_r 은 OH^- 의 電氣량이므로 -4.80×10^{-10} es.u라고 하고 $\text{C}\rho$ 는 1.3\AA 으로 하였다. 代表的인 實驗에 對하여 計算한 結果만을 쓰면 第4表와 같다. 이 때에도 實驗 第4表 $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ 의 알칼리鹼化(30°C)

X	meta		para	
	K_X/K_H calc.	K_X/K_H obs.	K_X/K_H calc.	K_X/K_H obs.
F	6.21	6.33	2.48	1.92
Cl	6.26	7.41	2.95	4.33
Br	5.68	8.06	2.93	4.94
I	4.88	7.82	2.58	5.08
CH_3	0.86	0.91	0.63	0.47
NH_2	0.21	0.41	0.19	0.02
NO_2	29.2	63.5	98.9	100.4
CH_3O	2.54	1.20	0.48	0.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	2.261	—	0.38	0.22
$-\text{C}_2\text{H}_5$	1.39	—	—	—

值와 計算値는 잘 一致한다. 그러므로 (i)反應은 實際로 일어난다는 反應임을 알 수 있다.

알칼리鹼化에서 C와 C₂H₅O의 결합은 (i)反應에서 벌써 相當히 길어졌을까 또는 (ii)反應에서 비로소 끊어지는 것일까 라는 疑問이 생긴다. 위에서 본 結果에 依하면 (i)反應에서는 그 결합은 正常結合인 것으로 想像되지만 CH₃COO·C₂H₅X의 알칼리鹼化의 結果도 더욱 確實히 할 수 있다. 예나 하면 C와 OC₂H₅X의 결합이 弛緩되어 있다면 置換基 X의 影響이 Phenoxy基에서 부러 초산基에 傳達될 때에는 벌써 0.45의 規則에는 따르지 않을 것이다. 그러나 正常結合에서와 같이 0.45의 規則에 따르는 것으로 생각하고 計算한 結果는 第5表와 같이 實驗値와 잘 一致한다. 卽 알칼리 第5表 CH₃·COOC₂H₅X의 알칼리鹼化(25°C)

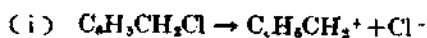
X	meta		para	
	K _x /K _H calc.	K _x /K _H obs.	K _x /K _H calc.	K _x /K _H obs.
CH ₃	0.925	0.705	0.975	0.594
NH ₂	0.919	—	0.869	0.524
NO ₂	7.33	10.22	11.9	14.9
COOH	2.67	1.45	3.47	1.75

鹼化는 確實히 階段反應에 依하여 일어난다는 것을 알 수 있다. 置換基의 影響은 活性化複合物的 좋은 診斷器를 이르게도 알 수 있다.

(B) 解離性複合物型

(a) 塩化物의 加水分解

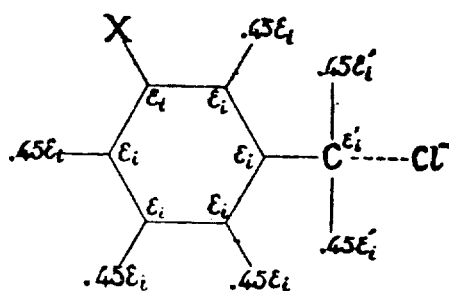
解離性複合物型의 例로서 C₆H₅CH₂Cl의 加水分解를 들 수 있다. 예나 하면 여러 사람(14)의 研究結果에 依하면 이 反應은 1次反應이기 때문이다. 그러므로 이 反應의 速度는 다음과 같은 階段反應 가운데서 (i)에 依하여 規定될 것이다.



(ii) C₆H₅CH₂⁺ + H₂O → C₆H₅CH₂OH + H⁺
그러나 1次反應이라는 것만으로는 (i)과 (ii)와 같은 이온機構가 아니면 안 된다고 結論할 수는 없다. 卽 基反應(Radical reaction)이라고 할 것이다. 이 反應이 (i)과 (ii)와 같은

이온機構에 依하여 일어난은 置換基의 影響을 보아서 비로소 말할 수 있다. 그러나 從來에 置換基의 影響을 說明한 것은 定性的인 것이었다. 그러므로 반드시 이온機構를 假定해야만 하는 理由는 없다. 基反應으로도 充分히 置換基의 影響을 說明할 수 있다. 그러나 第1章의 理論에 依하면 이 反應이 이온機構에 依함을 定量的으로 結論할 수 있다.

C₆H₅CH₂Cl의 加水分解에 關하여 著者が 假定한 活性化複合物은 第10圖와 같다. Cl과



第10圖

m-X·C₆H₄·CH₂Cl의 加水分解에서의 活性化複合物

結合한 C의 誘起電荷 ε_m(C)는 第II章의 理論에 依하면 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_m(C) &= \{ \epsilon_s(x) \cdot (6+5 \times 0.45) \\ &\quad \{ 0.45(1+2 \times 0.45) \} \} \\ \epsilon_p(C) &= \epsilon_m(C) + (1 \pm \frac{1}{2}) \epsilon_r(C) \\ &= \epsilon_m(C) + (1 \pm \frac{1}{2}) \\ &\quad \{ 0.45 \epsilon_r / (1+2 \times 0.45) \} \end{aligned} \right\} \dots (13)$$

(13)式의 ε_m(C)와 ε_p(C)를 (9)式의 ε₀에 代入하여 앞서 計算한 바와 같이 K_x/K_H를 計算한다. 이 때에 ε_r은 Cl⁻의 電荷이므로 -4.80 × 10⁻¹⁰ e.s.u. 라고 하고, r₀ = 1.94 Å 이므로 20%의 補正을 考慮하여 CT₀ = 1.6 Å 으로 한다. 計算結果는 第6表와 같다. 이 때에도 計算結果는 實驗値와 잘 一致한다. 그러므로 이 反應이 이온機構에 依하여 일어난을 알 수 있다.

그러면 C₆H₅CH₂⁺라는 이온이 自由롭게 存在하느냐 하는 疑問이 생길 것이다. 이 이온은 C₆H₅CH₂Cl의 加水分解의 活性化複合物의

第8表 X·C₆H₄·CH₂Cl 의 加水分解(60°C)

X	meta		para	
	K _x /K _u calc.	K _x /K _u obs.	K _x /K _u calc.	K _x /K _u obs.
F	0.113	—	0.338	—
Cl	0.112	0.202	0.275	0.58
Br	0.124	0.202	0.278	0.51
I	0.149	0.193	0.323	0.467
CH ₃	1.19	1.20	1.75	8.7
NO ₂	0.912	0.111	0.00434	0.100
CN	0.912	0.135	0.00197	0.126
COOH	0.113	0.237	0.0854	0.187

狀態에서 만 存在하므로 活性化複合物的 平均壽命인 約 10⁻¹⁴秒의 時間 밖에 存在하지 않는다. Nitration 反應에서의 NO₂⁺ 에 對하여서도 이와 같이 말할 수 있다.

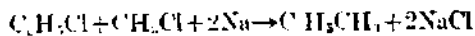
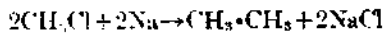
(b) 塩化物的 알코올분해

(C₆H₅)₂CHCl, (C₆H₅)₃CCl 의 알코올분해도 1次反應이고⁽⁹⁾ 著者の 置換基의 理論으로 잘 說明되지만 여기서는 省略한다.

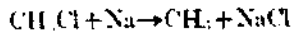
(c) 反轉性複合物型

(a) Wurtz-Fittig 反應

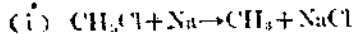
Wurtz-Fittig 反應, 即



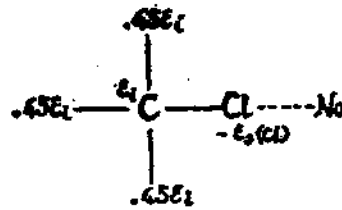
은 有機反應 가운데서 드문 基反應의 하나이다. 이것이 基反應에 屬하는 것은 金屬나트륨을 쓰는 點으로 미루어 보아 쉽게 想像되는 것이지만, Polanyi⁽¹⁰⁾ 는 實로 巧妙한 方法으로



의 反應速度를 測定하여, 이것은 所謂 置換型(Displacement type)의 反應임을 證明하였다. (著者は 이것을 反轉型 反應이라고 한다.) 그리고 CH₂(一般으로 Alkyl 基)가 遊離狀態로 存在하는 것도 밝히었다. 勿論 CH₂는 CH₂+CH₂→CH₃·CH₃와 같이 곧 重合한다. 그러므로 Wurtz-Fittig 反應은 다음의 機構에 依하여 일어나는 것이며 (i) 反應의 速度決定의 反應이다.



著者は (i)反應의 活性化複合물을 第11圖와 같이 생각하였다. 即 基反應을 생각하고,



第11圖

Wurtz-Fittig反應에서의 活性化複合物

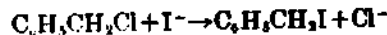
CH₂Cl의 Cl 쪽에 Na가 가까이 가면 CH₂가 떨어져 나가는 것이다. 이때 Na는 中性이므로 OH⁻가 에스테르에 가까이 가는 때와 달라서, 電荷를 가지고 있지 않다. 그러면 CH₂Cl과 RCl의 速度의 差는 무엇에 基因할까? 이것은 大略 C-Cl 結合의 세기에 依한 것으로 생각된다. 왜 그런가 하면 Na와 Cl의 作用은 어떠한 때라도 大概 같은 것으로 생각되므로 C-Cl 結合이 세고 약함에 따라 ΔF^{*}가 다른 것이기 때문이다. 그러면 C-Cl結合의 세기는 왜 다를까? 著者の 理論에 依하면 Cl은 -E_s(Cl)의 陰電氣를 吸收하므로 모두 E(Cl)의 電荷를 가지고 있으나, 이와 結合한 Cl은 R에 따라 다른 電荷 E(C_i)을 가지고 있다. 그러므로 C-Cl 사이에 作用하는 靜電氣的作用이 다르며, 따라서 그 結合이 끊어질 때 必要한 일(Work)에 差異가 생기게 된다. 그러므로 R'Cl과 RCl의 比較速度는 다음 式으로 計算된다.

$$k_{R'}/k_R = \exp\{E(\text{Cl})(E_{R'}(C_i) - E_R(C_i))/Cr_0RT\} \dots (14)$$

여기서 Cr₀는 前과 같이 1.6Å으로 하고, E_R(C_i)과 E_{R'}(C_i)은 앞서 말한 理論으로 求한 것을 썼다. 結果만을 들면 第7表와 같다. 實驗과 計算의 一致는 完全하다고 말할 수 있다.

(b) Walden 反轉

塩化物的 요오도化反應, 例컨대



은 一種의 反轉反應이다. 왜 그런가 하면 Cl과 結合한 C가 非對稱炭素(Asymmetric carbon)

第7表 RCl+Na→R+NaCl의 反應速度

(A) 사슬의 길이의 增加

R	$\left(\frac{K_{RCl}}{K_{CH_3Cl}}\right)_{calc.}$	$\left(\frac{K_{RCl}}{K_{CH_3Cl}}\right)_{obs.}$
CH ₃	1	1
C ₂ H ₅	1.75	1.43
n-C ₃ H ₇	2.08	2.27
n-C ₄ H ₉	2.28	3.03
n-C ₅ H ₁₁	2.33	4.55

(B) 第1級, 第2級, 第3級

R	$\left(\frac{K_{RCl}}{K_{CH_3Cl}}\right)_{calc.}$	$\left(\frac{K_{RCl}}{K_{CH_3Cl}}\right)_{obs.}$
CH ₃ CH ₂ -	1	1
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}- \end{array}$	2.50	2.13
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}- \end{array}$	3.33	4.76

(C) 2重結合

R	$\left(\frac{K_{RCl}}{K_{CH_3Cl}}\right)_{calc.}$	$\left(\frac{K_{RCl}}{K_{CH_3Cl}}\right)_{obs.}$
CH ₃ CH ₂ -	1	1
CH ₂ =CH-	1.28	1.59

이런 光學的 反轉이 일어나기 때문이다. ((10)式 參照) 이 때에 活性化複合物은 (10)式에 表示한 바와 같이, C의 原子價가 四面體의 構造로부터 平面構造로 變하고 I⁻과 Cl⁻는 이 平面의 양쪽에 놓인다고 생각하였다.⁽¹⁷⁾ 그러면 이러한 過程을 確實히 알을까? 卽, Cl은 完全히 이온化하였을까? 그리고 C-I의 距離와 C-Cl의 距離는 같은가? 이와 같은 疑問에 對한 解答은, 置換基의 影響을 보아야만 할 수 있다. 著者는 (10)式과 같은 反轉型 機構를 생각하였으나, Cl 原子는 完全히 이온化한 것이 아니고 約 1/2 程度로 이온化한 것으로 생각하고, C-I와 C-Cl의 距離는 普通 때와 같이 正常結合의 約 10% 延長된 것으로 하여 X·C₂H₅·CH₂Cl의 요오드化反應에 關한 計算을 하였다.

$$K_X/K_H = \exp\left[-\frac{E(C)^{e_1}}{C_{r_1}RT} + \frac{E(C)^{e_2}}{C_{r_2}RT}\right]$$

여기서 E(C)는 Cl과 結合한 C의 電荷이며 위 에 對한 理論으로 計算할 수 있는 量이다. 그리고 E₁는 I의 電荷이므로 -4.80×10^{-10} esu E₂은 $1/2 \times 4.80 \times 10^{-10}$ esu. r₁은 2.3Å, r₂은 1.9Å이다. 그리고 C는 앞서 말한 바와 같이 20%의 補正을 意味하는 Factor이다. 計算 結果는 第8表와 같다.

第8表 X·C₂H₅·CH₂Cl의 요오드化反應의 速度

X	meta		para	
	$\frac{K_X/K_H}{calc.}$	$\frac{K_X/K_H}{obs.}$	$\frac{K_X/K_H}{calc.}$	$\frac{K_X/K_H}{obs.}$
F	2.30	1.39	1.51	1.44
Cl	2.02	1.64	1.50	2.12
Br	1.87	1.87	1.46	2.36
I	1.66	1.77	1.32	2.26
CH ₃	0.456	—	0.404	—
NO ₂	4.15	3.66	4.64	6.19

第6表의 實驗値와 第8表의 그것을 比較하면 前者가 X·C₂H₅·CH₂Cl의 加水分解이고 後者가 요오드化反應이며, 모두 X·C₂H₅·C₂H₅Cl의 反應이지만 置換基의 影響은 正 反對이다. 이것은 두 反應의 機構가 서로 다를을 意味한다. 그리고 計算結果로 보아서도 이 요오드化反應은 Walden反轉型의 機構임을 알 수 있다.

[IV] 結論

著者는 本稿에서 「置換基의 影響」이라는 觀點에서 有機反應의 機構를 考察하려고 하였다. 그러므로 著者의 置換基에 關한 理論을 簡單히 紹介하고 定量的 計算이 可能한 가운데서 몇 가지 例에 對한 解説을 하였다. 이와 같이 하면 從來에는 定性的인 說明 밖에 되지 않았던 置換基의 影響도 定量的으로 說明되고, 또 從來 憶測에 지나지 않았던 여러 有機反應의 機構도 正確하게 알 수 있게 되는 것이다. 有機反應의 機構에 關한 이러한 研究法은 더욱 複雜한 많은 有機反應解明에 寄與할 바 크다고 믿는다.

文獻及注

- (1) 李慕圭 物理化學의 進歩 17, 3, 16, 32 (1943)
- (2) (a) Watson, Modern Theory of Organic Chemistry (Oxford) P. 33 80, 99-112(1937)
- (b) Hammett, Physical Organic Chemistry (McGraw-Hill) Chapter V-III (1940)
- (c) Branch and Calvin, The Theory of Organic Chemistry(Prentice Hall) Chapter VII-Y(1941)
- (d) Gilman, Organic Chemistry P. 802, 1850, (1938)
- (e) Hueckel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie 1Bd S. 507-567 ; 2Bd. S. 394-537(1940)
- (3) 電子의 Screening effect 에 對하여는 다음 文獻을 參照하시기를 바란다.
- (a) Pauling, Proc. Roy. Soc. A114, 181, (1927)
- (b) Paulig & Sherman, Z. Kryst. 81, 1,(1932)
- (c) Slater, Phys. Rev. 36, 57. (1930)
- (4) 離電性의 크기를 나타내는 尺度로서 Pauling (The Nature of the Chemical Bonds P. 58-75 (1935)), Mulliken (J. Chem. phys., 8, 782, (1934) ; 3, 573(1935)) 등이 提議한 것이 있으나 모두 完全치 못하다.
- (5) 正確히는 CH_3 基의 離電性이라고 하여야 한다.
- (6) 離電性 H 에는 電氣雲은 거의 없다고 하였다. O H結合은 다른 結合에 比하여 離電되어 있으므로 $\sigma(\text{H}) \ll 0.45\sigma(\text{Cl})$ 으로 생각되기 때문이다.
- (7) Bennett and Glasstone, Proc. Roy. Soc., 145 A 71, (1934)
- (8) 이 밖에도 芳香族化合物에서는 所謂 Ortho 効果도 考證의 餘지가 無지만 여기서는 省略하지 않기로 한다.
- (9) Eufold and Ingold, J. Chem. Soc., 929(1938)
- (10) Nitration 反應에서 速度決定反應은 (11) 式의 (ii)反應이므로 여기서 假定한 活性化複合體은 速度決定의 活性化複合體이 아니다. 이러한 意味에서 Nitration反應은 會合性複合體型에 屬하는 것은 不可한 것으로 생각된다. 그러나 眞正한 Nitration 複合體을 考察하려면 第8圖外 같은 機構을 假定하지 않을 수가 없다. 著者が 反應을 分類한 것은 이러한 意味의 活性化複合體型에 依한 것이다.
- (11) Ingold, Lapworth, Bothstein and Ward, J. Chem. Soc, 1959(1931) ; Bird and Ingold, ibid., 918 (1938) ; Ingold and Smith, ibid., 905(1939)
- (12) 文獻(2)-(a). P. 53.
- (13) Kindler, Ann., 450, 1, (1926), 452, 90(1927), 464, 278(1928) ; Ber. 69, 2792(1936) ; Ingold and Nathan, J. Chem, Soc, 222(1936) ; Evans, Gordon and Watson, ibid., 1430(1937) ; Newling and Hinshelwood, ibid., 1357(1937) ; Tommila and Hinshelwood, ibid., 1801(1938)
- (14) Olivier, Rec. Trav, Chim., 49, 996, (1930)
- (15) Norris and Banta, J. A. C. S. 50, 1804(1928) ; Norris and Blake, ibid., 50, 1808(1928) ; Nixon and Branch, ibid., 58, 492, (1936)
- (16) Polanyi, Atomic Reactions(1932)
- (17) Glasstone, Laidler and Eyring, The Theory of Rate Processes (Mc. Graw-Hill) P. 256 (1941)