

나의 연구 탐험기

- Adventure in Research -



Herbert C. Brown 박사
〈美 Purdue 대학교 명예교수〉

한국과학기술단체총연합회가 주최하고 과학기술처·문교부·산학협동재단이 후원한 '82년도 국제과학기술 강연회가 노벨화학상수상자 브라운박사를 초청, 지난 9월 4일 세종문화회관 소강당에서 개최됐다. 다음은 브라운박사의 일반강연 요지이다〈편집자註〉

◇ 학력 및 경력 ◇

- 1936년 Chicago대학교 졸업
- 1938년 Chicago대학교 이학박사
- 1939년 Chicago대학교 강사
- 1943년 Wayne대학교 조교수
- 1947년 Purdue대학교 교수
- 1960년 R.B.Wetherill석좌교수
- 1957년 National Academy of Science회원
- 1966년 American Academy of Arts Science회원

◇ 주요수상 ◇

- 1960년 The ACS Award
- 1969년 The Medal of Science
- 1979년 The Nobel Prize in Chemistry
- 1981년 The Priestly Medal

2년전, 그러니까 노벨상을 받은지 얼마 안돼서 퍼듀대학교 Hansen총장이 우등생들의 연례 모임에 나를 초대하였는데, 퍼듀에서는 이 모임이 우등생 2,000명에 학부형 4,000명 도합6,000명의 대단한 모임이었다.

나는 사양하였다. 화학지식을 별로 가지고 있지 않는 사람이 대부분인 이 일반 청중에게 내가 도대체 무슨 이야기를 하겠는가? Hansen 총

장은 나를 도와주려고 “당신 자신이 옛날 우등생이었지 않았소. 그리고 노벨상을 획득하는데 성공했으니 학생들에게 노벨상을 받으려면 어떻게 하면 되는지 말하면 될 것이오”라고 말하였다.

그러나 이것이 별로 도움이 안되는 제안임을 곧 알 수 있다. 이 세계에는 50억의 사람이 살고 있다. 노벨상이 생긴후 다 합해서 약500명밖에 이 상을 받지 못했으니 이 상을 수상할 확률은 1,000만 분지 1인 셈이다.

그러니 이런 청중 앞에서 어떻게 하면 노벨상을 획득할 수 있는가를 말하는 것은 시간낭비일 것이다. 더우기 이런 식의 생각은 평소의 나의 생각과 맞지 않는 생각이다. 사람은 언제나 어떤 상을 타려고 생각하지 말고 꾸준히 생산적으로 일해야 한다고 나는 항상 믿고 있다. 상이 따라오면 기쁜 일이지만 어떤 상 타는 목적으로 자신의 노력을 경주해서는 안될 것이다.

그러나 어떠한 Hansen총장의 지나간 여러가지 일을 회상케 하였다. 50년전 1932년에, 나는 대학에 들어갔다. 나는 훌륭한 학생이었고 공부

가 재미있었다. 이 50년 동안에 나는 많은 경험을 하였다. 내가 심각한 위기라고 생각한 일들도 여러번 일어났다.

그러나 그렇게 되지는 않았다. 내가 젊은 학생들에게 나의 경험을 이야기하면 그들이 인생을 살아가는데 도움이 될것을 몇가지 전하게 될런지도 모르겠다. 앞으로 나의 경험을 이야기하는데 화학 이야기를 좀 하겠지만 너무 신경을 쓰지 않았으면 한다. 여러분이 화학지식을 가지고 있거나 없거나 간에 내가 여러분께 전달하려는 “베틀지”는 전달될 것으로 나는 믿는다.

◇첫출발

내가 14살때 아버지가 돌아가셨다. 그래서 나는 어머니와 세자매를 부양하기 위해 일을 해야만 했고 따라서 나의 고등학교 교육은 순조롭지 못했다. 1930년에 나는 고등학교를 졸업했다.

그러나 그 경제공황때 젊은 사람이 살아가기란 대단히 힘들었다. 2년동안 적당한 일자리를 구했지만 허사였다. 1932년 나는 대학에 가기로 결정하고 시카고에 있는 Crane초급대학에 입학했다. 나는 전기공학과정에 등록했었는데 그것은 어떤 사람이 전기공학자가 월급을 많이 받는다고 나에게 알려주었기 때문이다. 그러나 나는 전기공학과 학생이었지만 일학년때 화학을 수강하여야 했다. 이 화학과목이 나를 매혹시켰다. 나는 화학과로 전과하였다. 내가 다니던 Crane 대학은 경제공황 때문에 1933년 6월 문을 닫았다. 우리는 갈데가 없었다. 그러나 다행하게도 교수중의 한 사람인 N. Cheronis 박사께서 자기집 뒷마당에 조그만 실험실을 가지고 있었는데, 우리들에게 일거리를 주기 위해 몇몇 학생들을 불러 연구를 하게 하였다. 거기서 나는 동료학생 Sarah Baylen을 만났는데 그녀가 나의 일생에서 가장 중요한 역할을 한 여성이었다. 다음 해에 시카고시는 3개의 초급대학을 개설했고 Sarah와 나는 Cheronis 박사가 화학과장으로 있는 Wright초급대학에 들어갔다. 우리들은 1935년에 졸업했는데 졸업생은 모두 9명이었다. 나는 운 좋게도 시카고 대학에서 장학금을 받게 되

어 1935년 가을에 입학하였다. 그 당시 총장이 R. Hutchins였는데, 그는 학생들에게 할수만 있으면 빨리 학업을 마치라고 권고하였다. 그래서 나도 열심히 해서 1936년에 졸업하기로 하였다. 학교를 졸업하고, 일자리를 얻고 나서 동급생인 Sarah Baylen과 결혼하는 것이 나의 계획이었다.

이때 운명의 여신은 J. Stieglitz교수로 분장하여 나에게 손을 내밀었다. 그는 유명한 유기화학자이고 미국 화학회장을 지낸 분이였으며 화학과의 명예교수였다. 그는 나에게 왜 조교신청을 하지 않았느냐고 물었다. 조교가 되면 박사학위과정을 할 수 있게 되는 것이다. 나는 동급생과 결혼하려는데 결혼과 박사학위 둘을 할 수 없을 것 같아 그런다고 대답하였다. 그는 나에게 결혼을 미루고 공부를 계속해서 박사학위부터 하라고 권했다. 나는 Sarah와 의논해서 그의 충고에 따르기로 하였다. 나는 조교가 되었다. 그러나 조교가 되었다고 모든 일이 쉬워졌다고 생각하면 잘못이다. 나는 주에 20시간 일하고 일년에 400달러씩 받게 되었다. 이 중에서 한 학기에 100달러씩 3학기 등록금을 내야 했고 또 내 화학연구에 드는 비용도 물어야만 했다. 요즘 대학원 학생들은 그때에 비하면 많이 좋아진 셈이다.

◇박사학위

나는 그 당시 매우 낯선 분야인 수소화붕소에 관한 연구로 박사학위를 하기로 결심하였다. 주기율 표시에 중심원소는 탄소이고 탄소화합물은 생명의 근원이 되고 있다. 가장 간단한 탄소의 수소화합물은 CH_4 이고 한 탄소원자에 4개의 수소원자가 결합되어 있다. 이것이 메탄이고 자연가스라고도 부른다. 탄소오른쪽에 있는 원소는 질소이다. 질소의 가장 간단한 수소화합물은 NH_3 이고 한개의 질소원자가 3개의 수소원자와 결합되어 있다. 이것이 암모니아이다. 탄소 왼쪽에 있는 원소가 붕소이다. 붕소의 가장 간단한 수소화합물은 BH_3 이고 한개의 붕소원자가 3개의

수소원자와 결합되어 있다. 이것이 보란이다.

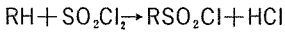
메탄과 암모니아는 자연에 존재하고 매년 수십억 파운드씩 연료와 비료로서 각각 사용되고 있지만, 보란은 자연에 존재하지 않는다. 보란은 매우 반응성이 크고 또 그 당시 온 세계에서 단지 2곳, 즉 독일 Karlsruhe대학의 A. Stock 교수 연구실과, 시카고대학의 H. I. Schlesinger 교수 연구실에서, 그것도 매우 힘든 방법으로 매우 소량씩 밖에 만들어지지 않고 있었다. 아마 온 세계에서 이 희귀한 물질을 만들거나 이것으로 연구한 경험이 있는 화학자는 10명 이내였을 것이다. 사람들은 가망성이 있는 연구분야를 매우 조심해서 선택해야 한다고 보통 믿고 있다. 왜 나는 이 낯선 “보란” 분야의 연구를 하기로 결정했는가? 그것은 나의 동급생 Sarah Baylen 때문이었다. 내가 1936년 대학을 졸업했을 때 그녀는 나에게 졸업선물로 Stock교수가 쓴 책 “붕소와 규소의 수소화물”을 한권 선사하였다. 나는 이 책을 읽었고 이 분야가 재미 있게 되어 박사학위 연구를 이 분야에서 하기로 결심하였다. 그런데 Sarah는 시카고대학 책방에 있는 수많은 책 가운데서 왜 이 책을 선택하였을까? 이때가 바로 경제공황 때여서 학생들의 사정은 무척 어려웠다. 그녀는 책방에 있는 가장 값싼 (\$2.00) 화학책을 고른것 같다. 그런데 이것이 풍요한 새로운 연구분야를 선택하는 방법이 되었다. 학사학위를 받은 같은 대학에서 박사학위를 하면 못쓴다고 일반적으로 믿어지고 있었으며, 박사학위를 받은 후에는 다른 곳아가서 박사수련생(Post doctorate)일을 하는 것이 바람직스럽다고 되어 있다. 그런데 불행하게도 나는 이 통상적인 생각에 개의치 않았다. 나는 학사학위, 박사학위 그 후의 박사수련생 과정을 모두 시카고 대학에서 하였으며 강사의 직위로 Schlesinger 교수의 조수로 시카고 대학에 머물렀다. 나는 내 박사학위 논문과 관련하여 그후 44년 동안 일을 계속해 왔고 아직 언제 끝이 날는지 알수가 없다. 내가 만일 통속적인 생각에 따를줄만 알았다면 과연 어떤 일을 성취할수 있었을지? Schlesinger 교수와 그의 연구조수 A. B.

Burg는 나에게 알데히드, 케톤 그리고 에스테르와 이보란과의 반응을 연구하도록 권하였다. 곧 이 반응은 이들 화합물을 간편하게 환원하는 일반적인 반응임이 확립되었다. 나의 박사학위논문은 1936년에 시작해서 1938년에 완성되었다. 그 연구는 1939년에 학회지에 발표되었다. 그 당시이 연구에 흥미를 가진 사람은 거의 없었다. 왜 그랬을까? 앞서 말한 바와 바와 같이 “이보란”은 그 당시 매우 귀한 물질이었다. 그렇게 희귀한 이보란을 유기화학자들이 어떻게 시약으로 사용할수 있겠는가? 만일 나나 나의 공동연구자가 선견지명이 있어서 이보란을 합성하는 실용적인 방법을 연구할 필요성을 그 당시 느꼈다고 여러분에게 말할 수 있으면 좋겠지만 그렇지 못했다. 그 당시 실용적 방법이 개발되었더라면 온 세계의 모든 유기 화학자들이 우리가 발견한 이 방법으로 알데히드와 케톤을 환원했을 것이다. 우리는 한참 후에 이것을 성취했지만 이것이 중요한 연구라고 깨달아서 한 것은 아니고 전쟁과 관련된 연구를 하는 과정에서 이루어진 것이다.

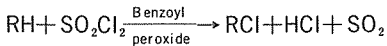
◇박사수련생 시절

나는 이제 박사학위도 받고 Sarah와 결혼도 하였다. 그러나 직장이 없었다. 나는 Sherwin-Williams페인트회사에 자리가 있다는 이야기를 들었지만 취직 할수 없었고 Universal Oil Products 회사 사람과 만났으나 이것 역시 실패하였다. 이처럼 일이 아주 가망없게 되는가 할 때에 Kharasch 교수가 나에게 박사수련생 자리를 제의하였다. 그는 일년에 \$1,200 주겠다고 했는데 나는 내가 \$2,000 가치가 있다고 생각했다. 우리는 \$1,600에 타협하였다. Kharasch 교수는 나에게 뇌하수체의 유효성분을 분리하는 일을 시키려고 하였다. 나는 무기화학자로 훈련을 받아왔지만 주저하지 않고 이 일을 하기로 하였다. 그 당시는 지금보다 전공분야가 훨씬 덜 세분화 돼 있었다. 그래서 어떤 화학분야 연구에도 적용할수 있을 것으로 기대되었었다. 그때에 Kharasch 교수는 뇌하수체를 기부받는 교섭을 하고 있는

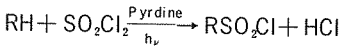
중이었다. 그래서 그는 뇌하수체를 얻어올때까지, 나에게 염화술포릴이 지방족탄화수소와 반응해서 염화술포닐을 생성하는 반응을 연구하라고 하였다.



나는 곧 시클로hex산과 염화술포릴의 혼합물에서 과산화벤조일을 가하면 염화시클로hex산이 신속히 생성됨을 발견하였다.



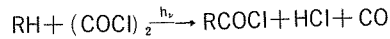
나는 이것을 Kharasch교수에게 보고하였고 그는 흥미 있어 했다. 우리는 이 반응을 자세히 시작했으며 뇌하수체 연구는 영영 판전으로 접어 두게 되었다. 우리들은 나중에 염화술포닐의 제법도 알아내었다.



나중에 안 일이지만 나보다 앞서 박사 수련생 몇사람이 이 과제를 연구했었다. 그들도 역시 알칸을 염소화할 때 과산화물이 촉매 작용하는 것을 관찰하였지만 이 발견을 Kharasch교수에게 보고하지 않았었다. 물론 얻고자 하는 것은 클로로술포닐화 반응이지 염소화반응은 아니었다. 그러나 나는 순진한 무기화학자였기 때문에 염소화반응도 나에게겐 재미있었다. 나 뿐만 아니라 참으로 위대한 화학자인 Kharasch교수 역시 새로운 화학이면 어떤 것이든 매료되었다. 자기목적을 성취하는데 너무 경직되어 있으면 성과가 적을 것 같다.

어느날 저녁 나는 F. Daniels교수가 지은 책 화학반응속도론(Cornell University Press, Ithaca, New York, 1938)을 읽고 있었다. 그는 염화옥자릴의 광화학반응이 COCl₂자유라디칼이 생겨 일어난다고 하였다. 그래서 나는 우리가 염화술포닐을 합성한 것과 비슷한 방법으로 알칸에서 산염화물을 합성할 수 있는지 알아보기로 하였다. 나는 시클로hex산과 염화옥자릴의 혼합물을 플라스크에 넣고, 큰 전구(300와트)를 가져다가 금속밖으로 둘러 싸서 반사하게 하여 플라

스크에 빛을 쬐었다. 기체가 발생했다. 이 기체를 수은위에 포집하였다. 몇시간 후에 반응을 멈추었다. 이 기체에 물을 가했더니 그 부피가 반으로 줄었는데 이것은 이 기체가 염화수소와 일산화탄소의 1:1 혼합물이라면 기대되는 성질이다. 반응 생성물을 증류했더니 시클로hex산카르복실산 염화물이 증류돼서 나올 온도에서 증류물을 얻었고 이 생성물 두서너 방울을 암모니아수에 가하였더니 고체가 생겼는데 시클로hex산카르복실산아미드와 녹는 점이 같았다. 나는 원하는 반응을 성취한 것이다.



이 모든 실험은 이들이 안절했다. 지금 만일 내가 같이 일하는 연구원에게 이와 비슷한 실험을 하자고 부탁했다면, 첫째 광화학반응기구를 주문하는데 3주일이 걸릴 것이고 그 다음에 산염화물을 개스크로마토그래프로 분석하는데 또 시간이 걸릴 것이다. 아마 6주일은 지나야 실험결과를 들을 수 있을 것이다. 우리들은 지금 매우 좋은 기구들을 가지고 있다. 그러나 때로는 간단한 방법으로 신속히 결과를 얻는 것이 좋다는 것을 명심해야 할 것이다.

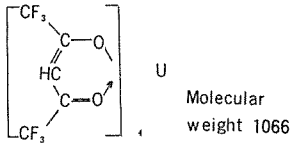
Kharasch교수는 내 실험에 매우 흥미를 가졌다. 그는 내실험실에 와서 내실험을 처음부터 끝까지 지켜 보았다. 그리고는 수표책을 꺼내더니 “네가 나와 같이 일하겠다고 했을때 너는 \$2,000을 요구했지만 나는 \$1,600만 지불할 수 있다고 했다. 그러나 너는 그 차액을 받을 자격이 있다고 생각한다”고 말하며 나에게 \$400 수표를 적어 주었다.

◇우라늄의 휘발성 화합물

그 해 1939년에 A. Burg박사가 남가수대학으로 갔다. Schlesinger교수는 나에게 강사의 직위를 가지고 자기 연구조수가 되지 않겠는가 물었다. 나는 이를 수락하였다. 수많은 사람들은 대학에 자리를 얻지 못해서 기업체에 취직하는데 나는 기업체에 자리를 얻지 못해서 대학에 있게 되었다.

1940년 후반에 Schlesinger 교수는 NDRC(National Defence Research Committee)로부터 우라늄의 새로운 휘발성 화합물에 관한 연구를 해달라는 부탁을 받았다. 그 물질은 부식성이 없고 (UF₆와 달리), 그 물질이 안정한 온도에서 적어도 0.1mm의 증기압을 가질 필요가 있었다. Schlesinger 교수는 나에게 이제까지 해 온 학문적인 연구를 중단하고 이 일에만 전념하도록 일렀다. 우리는 이 일을 하기 위해 매우 유능한 연구원들로 한팀을 만들었다.

당초 우리는 우라늄의 칼레이트 착물을 만들려고 하였으며, 결국 바람직스런 성질을 가진 우라늄(IV) 육플루오로아세틸아세톤을 만들 수 있었다.

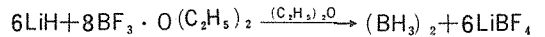


기꺼서 NDRC에 이 사실을 보고하였지만, 우리는 오히려 한대 얻어 맞았다. 그것은 그전에 우리에게 알려주지 않았던 중요한 조건을 알게 되었기 때문이다. 그것은 이 물질이 분자량이 적어야 하며 가능하면 238보다 크지 않아야 한다는 것이다. 분명히 새로운 방법이 필요하게 되었다. 1938년 R. T. Sanderson은 트리메틸알미늄을 이보란과 작용해서 끊는점이 45° 인 수소화붕소 알미늄을 합성하였다. 그 후 얼마 안 있어 A. Burg가 디메틸베리튬과 이보란으로부터 끊는점이 91° 인 수소화붕소베리튬을 합성하였다. 나는 이 계통의 연구를 따라 에틸리튬과 이보란으로부터 수소화붕소리튬을 만들었다. 그런데 수소화붕소 알미늄과 베리튬은 휘발성이 큰 데 반해서 수소화붕소리튬은 전형적인 이온성염임을 알게 되었다. 그래서 베리튬과 알미늄의 수소화붕소화물로 미루어 보아 수소화붕소우라늄, U(BH₄)₄이 휘발성일 것이라고 추측되었는데 우리는 결국 휘발성인 수소화붕소우라늄을 합성하는데 성공하였다. 이 물질은 분자량이 298이고 육플루오르화우라늄의 분자량보다도 작다. NDRC는 우리 그룹에 사람을 더 늘리고 이

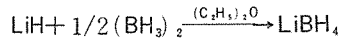
물질을 더 많이 만들도록 요청하였다.

◇수소화알카리로부터 이보란

그러는 동안에 진주만의 공격이 일어났고 우리는 세계제 2차대전에 들어서 있었다. 우리 그룹에는 25명이나 모여서 일하고 있었다. 곧 이보란의 제조과정에 심각한 애로점이 있음을 알게 되었다. 젊은사람 여섯이 이보란 발생기를 6대 조작하고 있었다. 일이 모두 잘되어도 한대의 발생기가 이보란 0.5g을 생산하니까 모두 합쳐서 하루에 3g이 된다. 그러니까 우리들의 전체 생산량은 1년에 1kg정도이다. 따라서 전쟁이 끝날때까지 U(BH₄)₄를 다량으로 공급하기는 힘들다는 이야기가 된다. 그래서 우리는 이보란의 새로운 합성법을 찾을 필요성이 있게 되었다. 우리는 곧 수소화리튬이 삼플루오르화보론을 이보란으로 만든다는 것을 발견하였다.



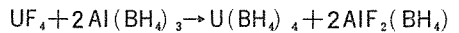
이보란은 수소화리튬을 수소화붕소화물로 변환하였고.



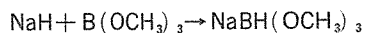
수소화붕소리튬은 수소화붕소알미늄으로 변환되었으며,



마지막으로 수소화붕소우라늄이 합성되었다.



문제는 해결되었다. 그런데 이번에는 수소화리튬이 매우 부족해서 대규모 합성에는 사용할 수 없다는 통고를 받았다. 수소화나트륨은 사용할 수 있었다. 그러나 수소화나트륨은 반응하지 않았다. 다행히 우리는 수소화나트륨이 붕산메틸과 반응함을 발견하였다.



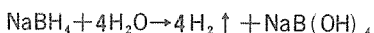
여기서 생긴 트리메톡시수소화붕소나트륨은 수소화리튬 대신에 사용할 수 있는 수소화물의 자원임을 밝혀졌다. 그래서 우리는 U(BH₄)₄를 다

량으로 만들 수 있게 되었다. 그러나 이때 우리는 UF₆를 사용할 때의 문제점이 해결되어 우라늄의 다른 휘발성화합물을 만들 필요가 없어졌다는 것을 알게 되었다.

◇ 수소화붕소 알칼리금속

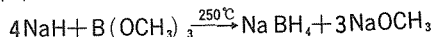
이 때에 (1943) 통신군단에서 우리를 찾아왔다. 그들은 일선에서 수소를 발생하는데 문제점이 있다고 하였다. 그들은 우리들이 만든 새로운 화학물질, 수소화붕소 나트륨이 그들의 문제점을 해결해 줄 것으로 생각하였다.

우리들은 무게로 따져서 수소화붕소나트륨이 현재 사용하고 있는 수산화나트륨과 페로실리콘보다 훨씬 더 효과적이라는 점을 지적하였고, 또 수소화붕소나트륨과의 반응에서는 페로실리콘 반응에 필요한 무거운 강철 실린더가 없어도 될 것이었다. 우리는, 수소화붕소나트륨으로부터 수소를 발생한다는 한 번도 없었지만, 물과 반응하면 쉽게 수소기체를 발생하는 이보란과 유사할 것이라고 믿어 조금도 의심치 않았었다.

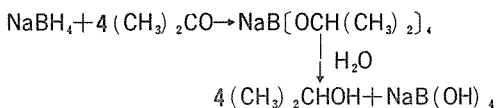


그들이 실지로 보여 달라고 하기에 나는 수소화붕소나트륨의 일정량을 따라 기체계량기가 달린 플라스크에 넣고 이 반응이 얼마나 격렬할지 잘 몰라서 나는 장치전체를 폭발방어망 뒤에 놓았다. Schlesinger 교수와 통신군단 대표들이 모두 안전한 거리에서 보고 있는 가운데, 나는 방어망 뒤로 조심스럽게 가서 마개를 열어 물이 수소화붕소나트륨 위에 흐르도록 하였다. 그런데 수소화붕소나트륨은 그대로 물에 녹았고 그 용액에서는 수소기체가 발생하지 않아 아무 일도 일어나지 않았다. 이것은 내 일생에서 가장 큰 충격이었지만, 그렇게 해서 우리는 수소화붕소나트륨이 물에서 이상하게 안정함을 발견하게 되었다. 그래도 통신군단이 수소화붕소나트륨의 개량된 합성법과 물과의 반응에서의 촉매를 찾아내는 연구를 도와주게 된 것은 다행한 일이었다. 우리는 곧 250°C에서 수소화나트륨에 붕산 메틸을 가하면 수소화붕소나트륨과 메톡시화나

트륨의 혼합물이 정량적으로 생성됨을 발견하였다.



우리는 이 두 생성물을 분리하는 선택적인 용매가 필요하게 되었다. 아세톤을 사용해 보았다. 수소화붕소나트륨은 녹았고 메톡시화물은 안 녹았다. 그래서 잘되어 가는 것 같았다. 그러나 우리는 그 용액에서 수소화붕소나트륨을 회수할 수 없었다. 가수분해 하였더니 수소화붕소나트륨 한몰당 4몰의 아소프로판올이 생겨 있었다.



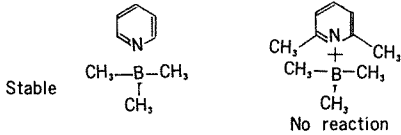
이렇게 해서 우리는 수소화붕소나트륨이 유기화학분자를 수소화하는 귀중한 시약임을 발견하였다. 우리들은 또 수소화붕소나트륨에 COCl₂를 2% 가하면 가수분해가 빨리 일어남을 발견하였다. 통신군단은 이 결과에 만족하여 에틸회사(Ethyl Corporation)으로 하여금 대량생산하도록 제안하였다. 그러나 이 때 전쟁이 끝난 것 같으니 새로운 공장은 짓지 말라는 지시가 워싱턴으로부터 내려 왔다.

◇ 분자부가화합물과 입체스트레인

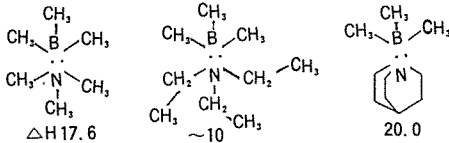
보통 경우 같으면 강사자격으로 박사학위 후보생을 지도할 수 없었을 것이다. 그러나 교수들은 그 당시 너무 바빠서 아직 대학원과정에 있는 몇몇 학생을 돌볼 수가 없었다. 그래서 내가 그들의 연구를 돌보게 되었는데 그들은 우리들이 하고 있던 이보란-수소화붕소화물 전쟁연구와 관련되지 않아야만 했다. 그래서 나는 입체효과 문제에 무슨 실마리가 얻어질까 해서 분자부가화합물의 연구를 시작하였다. 그 당시 입체효과는 인기가 좋지 않았다. 그 당시 흔히 사용되었던 F. E. Ray 박사가 지은 교과서 “유기화학”(Lippincott, New York, 1941, P, 522)에 보면 “.....입체장해란 유기화학자들이 어떻게

설명하기 힘든 문제에 당면했을 때의 마지막 피난처이다.” 나는 분자부가화합물의 해리연구를 하면 입체효과가 화학성질에 중요한 요인이 아닌지를 알 수 있을 것이라고 생각했다.

얼마 안가서 우리는 트리메틸붕소는 피리딘과 안정한 부가화합물을 생성하지만 더 센 염기인 2,6-디메틸피리딘과는 반응하지 않음을 알아냈다.



트리메틸아민 및 키누크리딘과의 결과도 역시 입체적 작용이 있음을 보여 주었다.



이들 연구는 입체효과가 화학적 성질에 중요한 요인임을 다시 인정하는데 공헌하였다.

◇ Wayne대학으로 가다

그 당시, 종신재직권 (tenure)의 문제는 강사로서 10년간 봉직하기 전에는 거론되지 않을 때가 많았다. 나는 Burg박사를 위시해서 시카고 대학의 여러 강사들이 10년 지남후에 대학 당국으로부터 종신재직권을 못주겠다는 통보를 받는 것을 보았다. 나는 더 빨리 알아보기로 작정하고 1943년 Schlesinger교수에게 내가 장차 희망이 있겠는지 화학과로부터 보장을 받아 주길 부탁하였다. 회답이 부정적이어서 나는 더 오래 기다릴것 없이 다른 직장을 찾아보기로 하였다. 다행히 N. Gordon교수가 (골든회합의 창시자) 마침 Wayne대학 (그 당시는 시립대학)에 화학과과장으로 취임했었는데 그는 Kharasch 교수의 가까운 친구였다. Kharasch교수가 Gordon교수를 설득해서 나는 조교수로 취직되었다. Wayne대학은 큰 고등학교에서 초급대학으로, 그다음 4년제 대학으로 되었다가 결국 새로 석

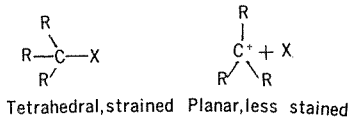
사학위 과정을 시작하면서 대학교로 승격되었다. 내가 거기 갔을 때는 공작실도 없고 유리세공하는 사람도 없고, 연구용 기구는 거의 없었다. 실망한 나머지 연구할 것을 단념하기 쉬웠을 것이다. 그러나 나는 내가 시카고 대학에 있을 때, S. Freed 박사가 나에게 한 G. N. Lewis박사에 관한 교훈적인 이야기를 회상하였다. 1900년도 초기에 Lewis박사는 필리핀에 있는 표준연구소에서 일하고 있었는데 그는 그때에도 열역학에 흥미가 있어 산화은의 해리반응을 연구하려고 하였다. 그러나 거기에는 높은 압력을 정확히 측정할 수 있는 기구가 없었다. 그는 벽이 두꺼운 유리모세관의 코일을 만들어 이 문제를 해결하였다. 산화은을 모세관 안에 밀폐하고 이 장치를 가열하니 압력이 증가해서 코일이 풀렸다. 코일이 풀린 정도를 측정해서 그는 압력을 확정하였다. 이 논문은 1906년 미국화학회지에 발표되었다 (Lewis, G. N., J. Am. Chem. Soc., 1906, 28, 139). 거의 20년 후에 MIT의 F. G. Keyes교수는 이 연구가 좀 더 정확하게 측정될 필요가 있다고 판단하여 많은 돈을 들여 높은 압력을 정확하게 잴수 있는 정밀 기계를 만들어 이 연구를 반복하였다. 결과는 이전과 마찬가지로였다. (Keyes F. G.; Hara, H J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 479).

이 이야기는 내가 연구를 포기하지 않고 이용할 수 있는 것을 사용해서 적합한 연구를 시작하도록 의욕을 북돋아 주었다.

◇ 가용매분해에서의 입체적도움

나는 가지가 많은 3차 할로젠화물의 가용매 분해에서 입체효과가 중요한 역할을 하는지 알아보기로 하였다. 결국 나는 간단한 그리니아반응을 해서 알코올들을 합성하고 이 알코올들을 염화수소와 반응시켜 염화물로 만들었다. 그리고 이들의 가용매분해반응 속도를 뷰렛, 표준염기 그리고 항온조를 사용해서 측정하였다. 우리가 알아보고 싶었던 것은, 중심탄소원자에 붙어있는 3개의 큰 알킬기들은 입체적으로 밀집

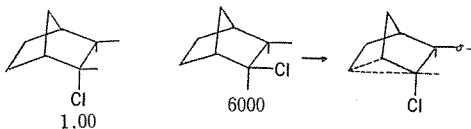
되어 있으니까 스트레인을 받고 있을 것이라는 생각이었다. 이런 스트레인은 이온화해서 스트레인이 적은 평면형인 카르보늄 이온을 생성할 때 없어질 것이라고 생각된다. 이렇게 된다면 가용분해반응 속도는 촉진될 것이다.



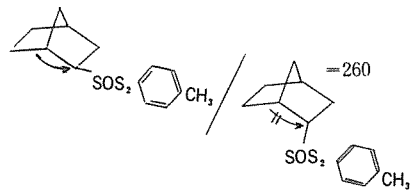
수많은 화합물에 대해 시험해본 결과 이 생각이 옳다는 것이 판명되었다. 이 개념은 이 방면에서 일하는 사람들에게 모두 받아들여졌다. 그래서 우리는 이 연구를 그만하고 다른 연구를 하게 되었다.

◇ 비교전적 이온문제

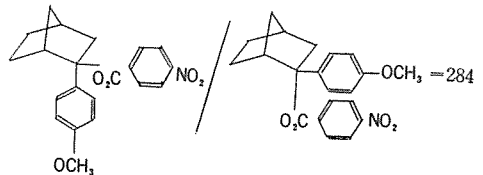
여러해 뒤에 가용분해가 빨리 일어나는 화합물이 입체적 스트레인이 감소해서가 아니고 새로운 현상 즉, σ -다리걸침에 의한 전이상태의 안정화에 의해서 일어난다는 논문이 잡지에 많이 실리게 되었다.



이 σ -다리걸친 전이상태는 비교전적 양이온이라고 부르는 σ -다리걸친 양이온을 초래하게 하였다. 이 현상이 제창된 경우는 모두 가지가 많고 밀집된 화합물이고 입체적 스트레인의 감소가 빠른 가용분해반응 속도의 요인일 것이라고 생각되는 화합물들이었기 때문에 나를 당황하게 하였다. 나는 이 새로운 해석을 시험해보기로 하였다. 2-노르보르닐계가 이 새로운 현상이 가장 적합한 예라고 일반적으로 알려져 있었다. 이 계는 엑소/엔도 속도비가 280이고 이것은 σ -다리걸침이 엑소-이성질체에서는 일어나고 엔도-이성질체에서는 일어나지 않기 때문이라고 하였다.



매우 안정화된 3차 양이온은 탄소-탄소 σ -결합에 의해 지배될 수 없다. 그러니까 그런 계에서는 엑소/엔도 비율이 1에 접근해야만 한다. 그러나 P-니트로벤조산 2-p-아니실 2-노르보르닐은 엑소/엔도 반응속도 비율이 284였다.



이 결과, 그리고 수많은 비슷한 실험 결과를 보면 σ -다리걸침은 원래 예상되었던 것 보다는 훨씬 드문 현상이라고 나와 여러화학자들이 믿게 되었다.

◇ 선택환원

1947년에 H. B. Hass교수가 나를 Purdue 대학교에 초청하였다. Purdue에서는 대학의 지원으로 연구하기가 쉬워져서 나는 다시 수소화붕소화물회화학연구에 돌아가기로 하였다. 그 당시 수소화붕소나트륨과 수소화알루미늄리튬 두 시약이 알려져 있었다. 이 둘은 양극단이어서 수소화붕소나트륨은 매우 온화한 환원제이고 수소화알루미늄리튬은 매우 강력한 환원제이다. 나는 조직적으로 수소화붕소나트륨의 환원력을 증가하고 또 수소화알루미늄리튬의 환원력을 감소하는 방법을 탐구하기로 결정하였다. 우리는 이 두 가지를 모두 성공하였다. 그리고 NaBH₄와 LiAlH₄와 같은 "염기성" 환원제와, BH₃와 AlH₃와 같은 "산성" 환원제 사이에 중요한 차이가 있음을 발견하였다. 대부분의 경우 작용기 B의 존재하에 작용기 A를 환원할 수 있고, 또 A가 있

는데서 B를 환원할 수 있게 되었다. (Brown, H. C. "수소화물환원 : 유기화학에서 40년혁명" Chem. Engr News 1979. 57, March 5, pp. 24-29)

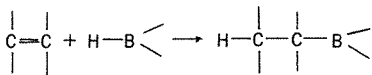
◇ 수소화붕소화반응

환원제를 조직적으로 연구해서 얻은 가장 귀중한 성과는 수소화붕소화반응의 발견이라 할 수 있다. 우리는 수소화붕소나트륨의 환원성이 염화알루미늄에 의해 활발해짐을 연구하고 있었다. 아세트산에틸과 스테아르산에틸과 같은 에스테르는 표준상태 (25°C에서 1시간)에서 에스테르 한 몰당 수소화물 2.0몰을 소모하는데 올레산에틸을 수소화물을 2.37몰 소모하였다.

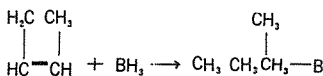
우리는 이 사소한 어긋남을 쉽게 무시할 수도 있었겠지만, 우리는 그렇게 하지 않고 이 어긋남을 추궁하였다. 반응시간을 길게 하니가 소화화물 소모량이 3.0몰로 증가하고 그 값에 머물렀다. 올레산에틸에 있는 탄소-탄소 이중결합이 시약으로부터 1몰 당량의 수소 붕소 결합을 부가한다는 것이 연구결과 밝혀졌다. (이 이야기는 특히 학생들에게 교훈적이라고 생각된다.

Brown, H. C., "Hydroboration" 2nd Printing, with Nobel Lecture, Benjamin/Cummings, Reading, Ma, 1980, pp, 277-278)

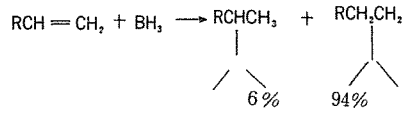
이보란은 에테르 용매에서 알켄 및 알킨과 쉽게 반응한다는 것이 연구결과 밝혀졌다.



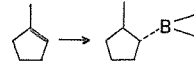
이 반응은 정량적이고 순식간에 진행되며 많은 알켄은 트리알킬보란을 생성한다.



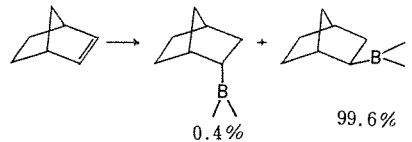
이 부가반응은 주로 안티-말꼬우니코우 방향으로 일어난다.



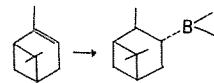
이 부가반응은 시스이다.



이 부가반응은 이중결합의 입체적으로 덜 방해되는 쪽에서 일어난다.



탄소골격의 자리바꿈은 관찰되지 않았다. α-피벤과 같이 불안정한 분자까지도 이 일반원칙에 따라 단순한 수소화붕소화 반응을 한다.



◇ 유기붕소화합물

수소화붕소화 반응이 발견된 것은 1956년이고 그 후 10년동안 우리는 이 반응을 체계적으로 연구해서 만족스럽게 잘 이해하게 되었다. 많은 친구들이 나에게 그렇게 많은 노력을 이 반응에 쏟을 필요가 없지 않겠느냐고 충고하였다. 그들 이야기는 이 반응이 아주 명료한 반응이긴 하지만 결국 유기붕소화합물을 만드는데 지나지 않는 것이었다. 유기붕소화합물은 1862년에 E. C. Erankland가 발견했지만 그 후에 별로 연구된 것이 없었다. 그래서 그들은 유기붕소화합물이 흥미로운 것이 될 수 없다고 결론지었던 것이다.

우리는 때가 오기를 기다리고 있었다. 그 다음에 유기붕소화합물 화학으로 연구방향을 바꾸었다. 여기서 우리는 상상할 수 없을 정도로 풍

부한 금광이 우리 손에 들어왔음을 발견하였다. 유기붕소화합물은 우리가 원하는 거의 모든 일을 해 주었다. 유기붕소화합물은 현재 유기화학자가 사용할 수 있는 중간체중 가장 여러모로 사용될 수 있는 중간체이다. (유기붕소화합물에 관해서는 다음 책을 보실것. Brown, H. C., "Borane in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York. 1972).

◇ 결 론

내 제자들 그리고 나의 공동연구자들은 이보란, 수소화붕소화물 그리고 유기붕소화합물 등 낯선 화합물들을 연구해서, 흥미없고 알려지지 않은 물질을 대단히 중요한 화학시약으로 바꾸어 놓았다. 우리는 이들의 합성법 및 공업적인 제법을 개발했으며 또 생리학과 의학에 필요한 복잡한 유기화학 구조를 합성하는데 꼭 필요한 중요한 새반응을 발견하였다. 우리가 합성한 몇몇 화합물은 중요한 생태학적 문제를 해결하기도 하였다.

나는 이제 내 노벨강연에서 몇마디를 인용함으로써 이 강연을 마치고자 한다. "1963년 내가 학사학위를 받았을때 나는 유기화학이, 중요한 반응과 구조가 사실상 모두 알려진 비교적 성숙한 학문인줄 알았다. 반응 메카니즘을 연구하는가 반응수율을 개량하는 따위의 일 이외에는 별로 새롭게 할 일이 없어 보였다. 지금 나는 그때 내가 잘못 생각한 것을 알고 있다. 그동안에 중요한 새로운 반응들이 발견되었고, 수많은 시약이 사용할 수 있게 되고, 수많은 새로운 화합

물이 알려졌고, 새로운 연구방법이 많이 개발되었다. 나는 오늘날 많은 학생들이 내가 1936년에 느꼈던 것과 마찬가지로 느끼고 있음을 알고 있다. 그러나 나는 앞으로 올 40년동안의 성과가 지나간 40년동안의 성과보다 못하리라고 믿을 아무런 이유도 없다. 내가 저술한 책 "수소화붕소화반응"에서 나는 "거대한 참나무도 조그만 도토리가 자라서"라는 시를 인용하였다. 그러나 이 강연에서 나는 도토리가 아주 작은 화분일 때부터 이야기를 시작했다. 나는 그 화분이 어떻게 자라서 도토리가 되었는지 말하였다. 도토리는 큰 참나무가 되었고 참나무는 큰 삼림을 이루었다. 우리는 지금 거대한 새로운 대륙의 윤곽을 알아보기 시작하고 있다.

우리는 지금 중요한 산맥, 계곡, 호수 및 해안등을 살피며 이 대륙으로 빨리 이동하고 있다. 그러나 우리는 지금 표면을 좀 극적거린 것에 불과하다. 다음 세대의 화학자들이 이 대륙에 정착하고 인류의 복지를 위해 이 대륙을 이용할 것이 기대된다. 그러나 이것이 화학에서 발견될 최후의 대륙이라고 믿어야 할 까닭이 있겠는가? 절대로 아니다. 우리들 모두 주위에는 열성적이고 낙관적인 탐험가에 의해서 발견되기를 기다리고 있는 이와 비슷한 대륙이 얼마든지 있을 가능성이 있다. 나는 젊은 화학자들(그리고 다른 학문을 공부하고 있는 젊은이들)이 이 강연을 듣고 고무되어 이런 새 대륙을 찾아나서기를 진정으로 바라마지 않는다.

가서 신대륙을 발견하시오.
행운을 빕니다!!

성실한 자 불만없고 안일한 자 만족없다.