

有機金屬化學序說

孫 晋 彦※

1. 緒 論

有機金屬化學(Organo metallic chemistry)은 최근 매우 진보되어 새로운 合成法이 알려지고 많은 수의 新化合物이 만들어져 새로운 반응성과 그 用途가 점차 넓혀져 가고 있다. 特히 이 몇몇은 構造化學과 原子價 이론의 研究에 가장 적합한 재료가 되었으며 더욱이 有機合成化學의 <올레핀> 重合부분에 크게 기여한 바는 지난 63년도 <노벨> 化學賞受賞者들인 K. Ziegler, G. Natta 兩博士에 의하여 더욱 뚜렷하게 되었고, 또한 宇宙개척의 선구인 인공위성이나 <로켓트>建造의 재료로서 그 耐熱性이 우수한 이 有機金屬化合物은 필수품이 되고 있다. 이와 같이 오늘날 先進제국에서 주목을 끌고 있는 이 유기금속화합물은 물론, 무기화학부문에 도 연관성을 띄워 화학계에 새롭고도 흥미깊은 학문으로 대두되었으며 이에 관한 연구는 수 없이 많은 논문과 잡지를 통하여 계속적으로 발표되고 있으며 최신 과학의 새로운 분과로서 뚜렷하게 그 위치를 차지하게 되었다.

本稿는 이와 같이 광범위하고 새로운 이 유기금속화학에 관한 序說的概觀을 논하여 앞으로 우리들의 관심사가 될 새로운 과제를 수 없이 남겨 줄 이 학문에 대한 예비적인 연구 자료로 삼을가 한다.

2. 有機金屬化合物의 定義

有機金屬化合物(Organo metallic compounds)이란 일반적으로 金屬-炭素와의 結合을 하고 있는 화합물을 뜻

한다. 그러나 여기서 말하는 (금속)의 定義가 아직까지 명확하지 않으며 또한 금속-탄소결합에 관하여도 오늘날 諸형식이 알려져 있기 때문에 上記 정의가 가장 적합하다고는 할 수 없다. 최근 소련에서는 元素유기화합물(Element Organic Compound)이라는 말이 사용되고 있으며 이것을 취급하는 연구소가 과학(아카데미) 下에 설치되어 소위 複素原子(Hetero atom)를 함유한 유기화합물은 모두 연구과제로 삼아 활발히 연구하고 있다. 또한 例로서 Eish, Gilman 諸氏는 최근 발표한 總說(註①)에서 말하기를 진정한 의미의 유기금속화합물이란 結合상태에 있어서 충분하지 못한 低에너지準位の p -軌道를 적어도 하나는 가진 陽性원소와 탄소가 σ (Sigma) 結合을 하고 있는 화합물이라고 정의하고 있다. 그러나 이것은 I ~ III 족원소의 <알킬>화합물과 σ 금속-탄소결합을 지닌 遷移금속의 <알킬>유도체에 한정되는 것이므로 오늘날 화학자들이 취급하고 있는 領域에 비해서 매우 좁고 당연한 정의라고는 할 수 없다. 그러나 보편적인 의미로 가장 타당하다고 볼 수 있는 例로 최근 발표된 문헌(註②)에서 熊田氏는 이때까지의 관습에 따라 전형적인 금속 이외의 metallate(B, Si, Ge, As, Se, Te 등) 혹은 燐과 같은 비금속까지 포함하여 즉 전기음성도가 탄소에 비하여 낮은 원소는 모두 금속에 속하며 이러한 원소와 탄소와의 結合을 하고 있는 화합물들을 유기금속화합물이라고 정의를 내렸다. 이러한 의미에서 보면 소련의 원소유기화합물에 매우 가까운 해석이며 가장 적합한 정의라고 생각된다.

註① J. Eisch, H. Gilman; Advances in inorganic Chemistry and radiochemistry Vol.2 p.61(1960) Academic press.

熊② 田有, 有機合成化學協會誌註 Vol.20. 177(1962)

※ 東亞大學校 工科大學

3. 有機金屬化學의 發展

유기금속화학의 역사를 더듬어 보면 최초의 연구자는 <분젠·버너>로 유명한 Bunsen 씨이다. 同氏は Cadet 氏의 액체성분을 연구하여 cacodyl oxide의 구조를 결정하여 이것을 1839년에 보고하였다(註③). 그러나 Cadet 氏는 1760년에 백색 酸化砒素와 酢酸<카리>를 진류하여 所謂 "Cadet's Fuming arsenical liquid"를 얻었는데 이것이 문헌에 나타난 最古의 유기금속화합물이라고 믿어지고 있다(註④). Bunsen 氏의 연구에 뒤이어 Cahour, Riche 兩씨가 1854년에 다같이 Cadets liquid로부터 cacodyl을 분리하여 구조를 결정했으며 이 지음부터 탄소와 금속원자간에 共有結合을 가지는 새로운 화합물의 연구가 성하게 되었으며 1920년에 tetra ethyl lead의 발견으로부터 化學史上 드물게 볼 수 있는 공업적 이용을 하게 되기까지에 水銀, <카드미움>, 亞鉛, 錫, 鉛, <시리론>과 기타 천이금속을 제외한 諸 원소의 유기화합물이 차례로 합성되었다. 그 동안에 Ehrich 씨에 의한 Salvarsan 합성(1906년), Grignard 씨에 의한 RMgBr 試藥合成(1900)과 이것에 관한 Schlenk 父子의 광범한 연구(1917년)는 특히 현저하며 공헌은 多大하다. 그 후 1925년에 일어난 유기<리튬>화합물에 관한 연구와 그 합성, 1951년대의 Ziegler 씨에 의한 유기<알루미늄>화합물의 연구 등으로 유기금속화학은 半世紀를 지나는 동안에 25년을 한 주기로 하는 삼단계를 거쳐 成長하게 되었고 드디어 20世紀의 유기화학의 총아로 비약적인 발전을 하게 되었다(註⑤). 이와 같이 일약 새로운 학문의 연구대상으로 두각을 나타내게 된 유기금속화합물의 그 형태를 크게 나누어 보면 첫째 탄소와 금속원자간에 공유결합을 한 Organo metallics와 둘째로 염과 같은 이온결합을 한 metallo organics, 그리고 마지막으로 配位결합을 한 coordination compound로 분류할 수 있다(註⑥). 그러나 유기금속화합물에 대하여 엄밀히 규정지우면 metallo organics와 coordination compound는 이에 포함되지 않을 경향이 우세하다. 그러나 이 반면에 소위 配位化學에서는 그 尠大한 연구量으로 보아 아직까지는 국제 회의에 토론회에서 유기금속화학을 한 분과로 예속시켜 취급하고 있다. 또한 오늘날 이 유기금속화합물에 대한 명명은 아직도 요람시대를 벗어나지 못하고 있다. 즉 국제유기금속화합물명명위원회가 설립되어 있어 各國에서 대표를 보내어 年年 토의되고 있으나 무기화학자와 유기화학자 사이에 서로가 각각의 편리한 命名法을 주장하고 조금도 양보하지 않는고로 많은 경

우가 완전한 결정을 보지 못하고 있다. 이 理由는 아직까지 순수한 유기금속화학자가 없는 까닭일지도 모르지만 하여튼 앞날을 위하여서는 젊은 人才의 진출이 급선무로 되어있어 큰 課題인 동시에 아직까지는 여의치 못함을 痛感하고 있는 實情이다.

4. 有機金屬化合物의 結合

(1) 金屬-炭素結合의 樣式

금속-탄소결합은 그 결합양식에 따라 첫째 이온결합성(<알카리> 및 <알카리>토금속과 탄소와의 결합), 둘째 공유 결합성(III~VII族전형원소와 탄소와의 결합) 셋째 d-軌道에 의한 結合性(천이원소와 탄소와의 결합) 등 세가지로 나눈다. 이와 같은 결합양식을 지닌 유기금속화합물 중에 공유결합성이 큰 것은 휘발성이며 有機溶媒에도 可溶이지만, 이온결합성이 큰 것은 정반대의 성질을 가진다. 그러나 어떤 화합물은 이 두가지 결합성의 중간적인 성질을 지녀 일반적으로 주기율표의 族과 列에 따라서 그 結合性은 연속적으로 변한다.

(2) 金屬-炭素結合의 強度

화학결합의 강도를 결합에너지, 결합해리에너지, 力의 定數(결합次數) 등으로 알아낼 수 있는 것과 같이 금속-탄소 결합도 이와 꼭 같은 조건으로서 그 강도를 알 수가 있다. 예를 들면 주기율표의 同族內에 있어서 금속의 원자량이 클수록 결합의 강도는 감소한다. 이러한 경향은 최근 Jaffe 氏에 의하여 결합계도의 파동함수의 重疊積分의 계산에도 지적되어 있다(註⑦). 또한 금속-탄소결합의 해리에너지는 有機基의 성질, 즉 첫째로 탄소원자의 混成狀態와 둘째로 π -전자의 공명에너지, 그리고 마지막으로 유리기의 재배열에너지 등에 의존한다. 탄소원자의 혼성계도에 있어서 S-성이 증가함에 따르는 중첩적분, 이온공명에너지, 탄소원자의 이온화 경향이 변화하여 그 결과 금속-탄소결합이 강하게 된다. 따라서 탄소원자의 혼성상태로부터 금속<아릴>결합은 금속<알킬>결합보다 안정함을 기대할 수 있고 한편 d-궤도를 가진 금속과 <아릴>基와의 結合에서

註③ R. Bunsen: Ann. 31. 175(1839).

註④ L.C. Cadet de Gassicourt, Memoires de methématique et Physique des Savants étrangers Vol.3 363 (1760).

註⑤ 日本化學會編, 實驗化學講座 Vol.20. p.93(1956) 丸善.

註⑥ 簡井, 有機合成化學協會誌 Vol.21, 101(1963).

註⑦ H.H. Jaffé, G.O. Doak, J. Chem. Phys, 21.196 (1953)

$d\pi\sim\rho\pi$ 결합성이 생겨 이것이 결합의 強度에 기여하게 된다. 또한 再配列에너지의 평가는 곤란하지만 <알킬>기에 있어서 보다는 <아릴>기에 있어서가 명백하게 적다. 이것으로부터 금속<아릴>결합은 금속<알킬>결합보다도 안정하다는 것이 결론적으로 얻어진다. 이와 같은 觀點으로 보아 금속<아세치렌>결합은 한번 더 안정한 것이라고 기대할 수 있지만 이것은 여러 가지의 다른 화학적 사실과도 일치하고 있다.

(3) 金屬—炭素結合의 性格

結合해리에너지의 構造, 즉 화학결합의 성격은 Mulliken氏의 magic formula(註⑧)에 의하여 알 수 있다. 마찬가지로 금속—탄소결합의 성격도 이 magic formula로부터 유도된 결과를 기초로 하여 주기율표에 따라 各金屬과 탄소와의 결합性格을 규명하고 있다. 예를 들면 I族과 II族전형 원소와의 결합은 이온결합이며 보통 MR , MR_2 型 화합물을 만들며, I_B 及 II_B 族원소와의 화합물은 상당히 불안정하고 또한 III族전형원소와의 결합은 공유결합성이며 MR_3 型 화합물을 만들고 또한 그 원자각중에 미충만케도를 가진 까닭에 電子受容體로서의 능력이 강하며 $[MR_4](\text{I})$ 型錯이온을 만들기 쉽다. 다음 IV族 전형원소는 sp^3 혼성케도를 만들어서 그 강한 指向性 때문에 탄소원자와의 사이에 큰 결합케도의 중첩이 일어난다. 이 결과, 正四面體型 MR_4 화합물을 만들어 매우 많은 안정한 화합물이 된다. 또 V族, IV전형원소는 MR_3 , MR_2 型 화합물을 만들며 이들 금속원자의 非結合電子對를 가진 까닭에 電子供與性을 나타낸다. 끝으로 철이원소와의 결합은 다음 네가지型으로 나누어 첫째 <알킬>及 <아릴>화합물, 둘째 <올레핀> 화합물(註⑨), 셋째 <샌드위치>型 화합물(註⑩), 넷째 금속<카르보닐>화합물(註⑪) 등을 만들며 이들 결합은 특수한 결합양식을 가지고 있어 새로운 연구과제가 되고 있다.

(4) 有機金屬單量體

上記 금속—탄소결합에 관한 여러 가지 고찰을 기초로 하여 이 유기금속화합물의 分子骨骸面에서 보아 먼저 有機金屬單量體에 관하여 몇가지 論述할가 한다.

이 가운데서 가장 간단한 것은 R_nM^2 혹은 $R_nM^+X_{n-m}$ 로 표시되는 금속<알킬>화합물 혹은 금속<아릴>화합물들이다. 前者를 "Simple", 後者를 "Mixed"라 하여 구별하는데 R_nM^n 에 있어서 R가 모두 같은 것을 "Symmetrical" 그럴잖은 것을 "Unsymmetrical"이라 부른다.

R은 반드시 一價의 <알킬> 혹은 <아릴>이 아니라도 좋으며 또한 M은 반드시 한 분자에 대한 한 원자에 한하는 것은 아니다. 또한 R에는 그것이 만약 유기금속

自身과 반응하지 않는 것이면 反應性官能基를 지닌 것도 된다. 예를 들면, <카르보닐>基와 반응치 않는 유기水銀에는 $Hg(CH_2CHO)_2$ 와 같은 화합물이 가능하다. 또한 탄소와 비슷한 <시리콘>에는 多種多樣的 탄소관능성유기 <시리콘>화합물이 알려져 있다. 그러나 <알카리>금속, <알카리>토금속, 혹은 <알루미늄>과 같은 활성 금속에 대하여는 일반적으로 이러한 것은 불가능하다. $R_nM^+X_{n-m}$ 에서 X는 보통 음성원자 혹은 음성원자단이지만 M가 비교적 양성도가 낮은 원소의 경우에는 X가 다른 금속원자, 혹은 그것을 지닌 원자단인 경우도 있다.

(5) 有機金屬重合體

금속을 지닌 유기화합물에는 同種의 금속원자가 상호결합하여 主鎖를 형성하는 homo chain polymer와 금속—비금속 결합을 하여 主鎖를 형성하는 hetero chain polymer 그리고 금속 혹은 이를 지닌 원자단이 유기중합체에 치환기로서 결합된 金屬有機重合體等的의 세가지 형식이 있다. 물론 대개의 경우, 線狀, 環狀, 網狀重合體이며 가끔 梯狀과 三次元重合體가 될 가능성이 보이지만 各各의 경우에 대하여 이것들 모두가 포착되어 있지는 않다. 금속—금속결합을 골격으로 하는 重合體를 형성하는 금속의 종류는 그다지 많지는 않다. 이 결합이 열적으로도, 화학적으로도 불안정한 까닭인데 그러나 低重合度의 homo chain polymer를 만든다. 이와 반대로 금속—비금속결합은 열적으로 매우 안정하여 이것을 골격으로 하는 유기금속 중합체 혹은 공중합체에 대하여는 耐熱性樹脂라 하여 연구 대상이 되어 있는 것이 不知其數이다. 특히 <시리콘>化合物은 油, 樹脂, 고무等 여러 가지의 형태를 가지고 있어 중요한 공업용 재료가 되어 있는 것은 周知의 사실이다(註⑬). 그러나 금속—비금속결합은 이온성이 크기 때문에 때때로 화학적으로 특히 加水分解에 대하여 불안정한 것이어서 여러 가지 형식의 금속을 지닌 hetero chain polymer가 연구되어 있으나 실용면에 있어서 유기 <시리콘>화합물 뿐이며 이보다 더 우수한 것은 아직 알려지지 않고 있다. 또한 유기화합물중에 금속을 치환기로 결합시킨 것도 최근 여러 가지 報告되어 있다(註⑬). 이것은 불포화탄소—탄소결합, 즉 <비닐>금속,

註⑧ R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. 56. 295(1952)

註⑨ H. Zetiss; Organometallic Chemistry, Chapter 2 (1960) Reinhold

註⑩ F. A. Cotton; Progress in inorganic chemistry Vol. 1. p. 1~12 (1959) Interscience Publisher

註⑪ T. Moeller; Inorganic Chemistry, Chapter 16 (1952) John Wiley.

註⑫ 熊田, 大河原, 有機ケイ素化學 (1959)

註⑬ D. Braun, Angew. Chem. 73. 197(1961)

〈알릴〉(allyl)금속, 〈스타이릴〉금속, 〈아크릴 옥시〉금속, 〈메타아크릴 옥시〉금속 등, 혹은 縮合官能基를 가진 유기금속단량체의 중합 혹은 共重合에 의하여 合成되며, 또한 既製의 유기중합물에 대하여 metallation 을 시키면 금속-〈할로젠〉相互交換反應을 일으켜 쉽게 합성할 수도 있다.

5. 有機金屬化合物의 合成

유기금속화합물의 합성법을 분류하면 30 餘種 이상이나 되지만 이 가운데는 유기금속화합물의 합성에 적용되는 매우 일반적인 방법도 있지만 어떤 것은 특정한 금속 이외에는 사용되지 않는 방법도 있다. 그러므로 오늘날 편의상 Jones, Gilman 兩氏의 분류에 의하여 첫째 遊離금속을 사용하는 합성, 둘째 金屬鹽에 의한 合成 등으로 크게 나누어지고 있는데 이 세가지 합성법도 또한 각각의 反應樣式에 따라 細分된 여러 가지의 合成法을 보여 주고 있다(註⑭). 그러므로 上記 合成法에서 각각 代表的인 것만을 하나씩 論하기로 한다.

(1) 〈할로젠〉化炭化水素와 金屬 혹은 合金과의 反應

$2M+RX \rightarrow RM+MX$, $M+RX \rightarrow RMX$, $2M+2RX \rightarrow R_2M+MX_2$ 등인데 이 반응은 첫째로 적당한 용매를 사용하는 것과, 둘째로 용매를 사용하지 않고 더우기 液相에서 하는 方法, 셋째로 高溫氣相(혹매 존재下)에서 행하는 方法 등이 있다. 최근 tetrahydrofuran 과 같은 환상(에틸), ethylene glycol dimethyl ether 와 같은 polyether 가 우수한 용매로 등장하여 종래 만들지 못한(혹은 겨우 얻을 수 있었던) vinyl grignard 시약의 합성을 필두로 하여 여러 가지의 할성금속유도체가 용이하게 만들어지게 되었다(註⑮). 또한 유기 〈나트륨〉은 不活性溶媒中에 分散한 微粒子狀 〈나트륨〉을 사용하므로써 직접 〈할로젠〉化炭化水素로부터 높은 收率로 얻어지므로, 合成化學에 큰 進歩를 가지고 왔다. 高氣相反應은 organochloro silane 의 工業적 製법으로서 매우 중요하지만 그 외에 Al, Ge, Sn, P, As, Sb 등의 〈메틸〉유도체가 이 방법에 의하여 얻어진다.

(2) 有機金屬과 金屬鹽과의 反應

$RM+M'X \rightleftharpoons RM'+MX$ ($X=$ halogen, alkoxy) 와 같은 이 반응은 RM 가 RM' 보다도 반응이 큰 경우 右邊으로 진행한다. RM 로서는 grignard 시약, 유기 〈리튬〉 및 유기 〈나트륨〉이 가장 널리 사용되지만 최근 유기 〈알루미늄〉도 盛히 사용하게 되었다. 그러나 유기 〈알미

늄〉의 반응은 때때로 특이한 경우도 있다. 예를 들면, 亞磷酸 〈에스텔〉과의 반응에서, grignard 시약 혹은 유기 〈리튬〉에 의한 치환 반응과는 다르게 異性化가 일어나며, 또한 alkyl aluminum sesqui-halogenide 는 이산화 〈시리론〉과 各種의 無機珪酸과 반응하여 tetralkyl silane 혹은 Alkyl halogen silane 을 매우 높은 收率로 얻게 된다(註⑯). 물론 이때 grignard 시약 혹은 유기 〈리튬〉으로는 이와 같이 되지 않는다.

(3) 金屬-金屬相互交換反應과 再分配反應

금속-금속 상호 교환 반응이라는 것은 두개의 다른 유기금속 사이에서 금속을 교환하는 어떤 複分解反應 ($RM+R'M' \rightleftharpoons R'M+RM'$)을 말한다. 일반적으로 상대적인 음성유기기가 양성 금속을 향하여 이동하므로써 반응은 진행되지만 생성물의 하나가 反應系外로 이탈하는 경우에는 평형은 그 방향으로 기울어진다. 최근 이 方法에 의하여 다른 合成法으로는 매우 얻기 어려운 Vinyl, allyl, benzyl lithium 이 각각의 錫화합물과 phenyl lithium 으로부터 高收率로 얻어졌다(註⑰). 同種 금속을 지닌 두 종류의 對稱置換有機金屬이 〈알킬〉基를 교환하여 몇개의 非對稱置換유기금속을 생성하며, 逆으로 非對稱화합물 사이의 상호 작용으로 對稱化合物을 生成하는 반응(再分配反應, redistribution reaction 혹은 不均化 disproportionation 이라 칭함)도 여기에 속하는 반응이다. 이러한 반응의 한 예로서 非對稱置換 〈트라이알킬〉硼素는 매우 불안정하여서 室溫에서도 용이하게 不均化하여 對稱化合物을 만든다. 이러한 IV族 非遷移金屬화합물의 경우는 열에 의해서도 반응이 진행하지만 특히 Lewis 산의 촉매적 존재에 의하여도 잘 촉진된다. Russell 氏에 의하면(註⑱) 이 반응은 四中心遷移狀態를 거쳐 진행되며 금속-탄소결합의 분극의 증가에 관여하고 이것에 의하여 〈알킬〉基의 금속에 대한 求核의 공격과 금속의 〈알킬〉탄소에 대한 求電子의 공격이 촉진되는 것이다.

註⑭ 村橋, 有機金屬の化學と應用 p.52 (1962) 朝倉.

註⑮ H. Normant; Advanced in organic chemistry, Vol.2, p.1 (1960) Academic press.

註⑯ R.C. Anderbon, G. J. Sleddon, Chemistry and industry, (1960) 1335.

註⑰ H. Gilman, S.D. Rosenberg, J. Org. Chem. 24, 2063(1959).

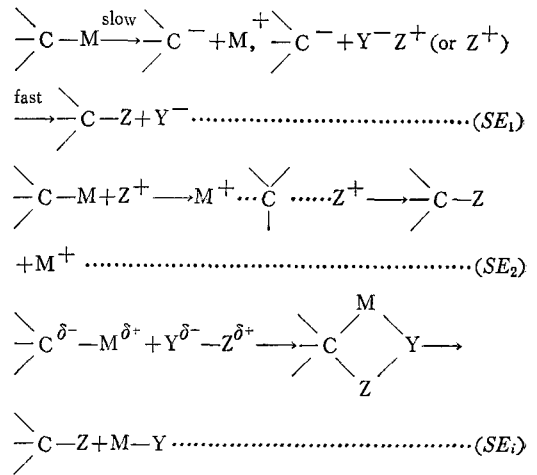
註⑱ G.A. Russell, J. Am. Chem. Soc. 81 4825, 4831 (1959).

6. 有機金屬化合物的反應

유기금속의 반응은 보통 유기반응과 同樣으로 homolysis와 heterolysis로 구별된다. Homolysis는 금속-탄소결합이 열 혹은 光에 의하여 等極의으로 분해하는 반응으로, 금속-탄소결합에너지가 적은 화합물에서 보통 볼 수 있지만, 물론 反應原因에서 생긴 遊離 <라디칼>에 의한 誘發分解도 있다. 熱 혹은 光에 대해서 특히 약한 것은 천이금속의 <일킬>화합물로서 최근 겨우 몇개의 화합물이 單離되고 있지만 이들은 氷點以下の 저온에 대해서도 불안정한 것이 허다하다. 수은과 납의 <알킬>화합물은 합성과 單離가 용이하고 室溫 혹은 그 이상의 온도에 있어서 비교적 안정하기 때문에 가열하면 용이하게 homolysis를 일으키는 것으로서 이러한 화합물을 이용한 연구를 오래전부터 성하게 행하고 있다. 금속-탄소결합의 heterolysis는 보통 비천이금속의 <알킬>유도체가 여러 가지의 無機 및 有機화합물과의 반응하는 求電子의置換(SE)에 지나지 않는다. 이 금속-탄소결합이 酸性試藥에 의하여 切斷되는 반응만이 所謂 "electrophilic substitution on carbon"이라 하여 현재 취급되고 있는 것이다. 이 求電子의 置換反應은 速度論의으로는 오래전부터 연구되어 있다. 그러나 비약적인 발전을 보게 된 것은 금속과 결합하는 탄소가 不整中心인 光學活性有機水銀화합물의 합성과 분할이 성공하여 이것을 사용한 반응의 입체화학적 연구가 행하여지게 된 지금부터 근 2,3년 전의 일인 것이다.

포화탄소상에서 일어나는 求電子의 치환 반응은 求核的 치환반응의 경우와 同樣으로 용질의 구조, 공격시약의 종류 및 반응매체의 透電恒數 등의 여러 가지 因子에 따라서 SE_1SE_2 , SE_i 등 세가지 다른 機構로 일어난다. 첫째 Unimolecular electrophilic substitution (SE_1)은 이온화하기 쉬운 금속-탄소결합이 이온화를 촉진하는 분위기 중에서 치환을 하는 경우에 일어나는 것으로서 二段階機構로 진행된다. 속도론적으로는 용질에 대하여 一次이며, 입체화학적으로는 적게 남아 있을 정도의 <라세미>화를 동반한다. 둘째로 bimolecular electrophilic substitution (SE_2)機構는 비교적 이온화하기 어려운 금속-탄소결합에 대하여 생각되어지는 것으로 속도론적으로 二次인 천이상태를 경과해서 진행되는 一단계기구이다. 셋째로 internal electrophilic substitution (SE_i)기구는 속도론적으로는 二次로서 立體配臈을 가지면서 진행되는 求電子의 치환반응으로서 이것은 시약도, 용질도 함께 결합의 이온화가 매우 쉽지 않는 경우에 일어나는 기구로서 四中心환상천이상태의 과정을 지나는 반응이다. 上記 세가지 機構를 方程式

으로 表示하면 다음과 같다.



7. 有機金屬化合物的消費量

년년 연구가 盛해 가는 이 유기금속화학은 그 응용 부문에 있어서 主로 π -錫體鼓型화합물, 金屬 <카르보닐> <올레핀>의 변성반응, 금속水素化合物, 유기 <알카리>화합물, 유기금속 중합체, <올레핀>중합촉매 등의 多種多樣한 응용분야를 지니고 있어 오늘날 이 유기금속화합물의 消費는 막대한 量을 나타내고 있다. 이미 1959년도 미국에서 消耗된 유기금속화합물의 소비액을(註⑧) 참고로 하여 이 유기금속 화학의 現狀과 趨勢를 豫測함에 얼마만한 도움이 될 것으로 믿는다.

유기금속 소비액(\$)

Pb	300,000,000
Si	36,000,000
Sn	6,000,000
Mn	6,000,000
Zn	6,000,000
Al	5,000,000
Fe	3,000,000
Hg	2,000,000
Na	1,000,000
Mg	1,000,000
Ti	500,000
As	250,000

8. 結 論

이와 같이 넓은 응용분야를 시현하여 주는 유기금속 화학을 서설적으로 논하였으나 끝내 그 構造 및 耐熱性에 관한 考察을 보기에 할애하여 論하지 못한 채로 넘기게 되어 자못 허전한 감이나 앞으로 특히 유기공업 화학에 크게 응용되는 化學的 性狀 및 그 分子構造에 관하여 좀 더 광범위한 문헌 조사와 忠실한 금속 결합에 대한 기초 지식을 지니므로써 좀 더 실용성이 있는 실험보고를 발표할 기회를 만들기로 작정한다. 끝으로 이 유기금속 화학은 우리들의 뇌리에

※ 31 page 에 繼續