

旋光性과 分子構造 (第1報~第2報)

(第1報) α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane 에 關하여

公 昌 洵* 金 舜 敬**

(1960. 2. 3. 受理)

Optical Rotatory Power and Molecular Structure. (Part 1~2)

(Part 1) α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane.

By Chang Lyoul Kong and Shoon Kyung Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Seoul National University.

A calculation of the optical activity of the α -1,2,3,4,5,6-Hexahalocyclohexane is presented based upon the Kirkwood's polarizability theory of optical rotatory power.

The calculated specific rotation of the compound are given in the following table.

α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane	$[\alpha]_D$ cal.	$[\alpha]_D$ obs.
e e e e a a (Cl)	-18.3	-14.6 in ether
e e e e a a (Br)	-19.8	-14.6 in ether-acetone
e e (Br) e e a a (Cl)	-18.6	-14.7 in ether
e e e e (Br) a a (Cl)	-17.5	-10.4 in ether
e (I) e e a a e (Cl)	-18.2	-19.0 in ether-acetone

The close agreements demonstrates the applicability of the polarizability theory to the compounds whose optical activity is due to steric interference.

The agreement in sign also confirms the validity of the absolute configuration of the α -1,2,3,4,5,6-Hexahalocyclohexane given by O. Hassel.

緒 論

光學의 活性物質이 나타내는 旋光性을 說明함에 있어서 그 物質의 分子內의 不齊 中心原子가 存在하여야 한다는 Le Bel, Van't Hoff의 經驗律은 일찌기 알려진 것 이지만 當時 그것에 對한 物理的 解明은 주어져지 못하였었다. Bern¹⁾과 Ossen²⁾ 등에 이르러서 光學活性은 光分散에 關한 古典的 振動子說로 說明되었다. 그後 Rosenfeld³⁾에 依하여 Born의 理論은 量子力學의 光

分散의 理論에 立脚하는 光學活性의 分極性理論으로 發展 되었는때 이들의 基本式에서 出發하여 Kirkwood⁴⁾와 Eyring⁵⁾ 등은 活性物質의 分子構造를 알고서 그 物質의 旋光度를 算出할 수 있는 近似的 理論式을 各各 提出하였다. 光學活性에 關한 Kirkwood의 理論^{4), 6)}에 依하면 溶液狀態에 있는 活性物質의 旋光性은 그 物質의 分子를 構成하는 原子團들의 空間的 配置와 分極性에 由因하는 것임을 알 수 있다. 우리는 Kirkwood의 分極性理論에 따라서 그것이 前提하는 假定과 近似에 해당하는 同時에 그 旋光度가 이미 實測되어 있는 物質인 α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane(以下 α -H

* Dept. of Chem. Washington Univ. Washington, U.S.A.

** 서울大學校 文理科大學 化學科

H.H.라 略稱)의 몇 가지에 대해 그 旋光度를 計算하여 이 理論의 適用의 限界를 再 檢査하고 이들 物質의 光學異性體에 對한 絕對空間構造의 究明과 確認을 試圖하였다. Cyclohexane의 誘導體에 對해서는 比較의 最近에 있어서 까지도 그 構造가 여러가지 論難된 바도^{7),8),9)} 있음으로 우리의 理論의 檢査는 分子構造論의 見地에서도 興味있는 것으로 생각된다. 分子構造의 類型上 좀더 多角의 範圍에서 더 많은 對象物質을 選擇하여 上記한 考察을 하려 하였으나 現在 그 實測值를 알 수 있는 限에서는 보다 適切하다고 생각되는 例가 發見되지 않아 α -H.H.H.의 몇가지 경우에만 局限하였는 바 이들의 경우 얻은 計算値는 모두 그 實測値와 大體로 良好한 一致를 보여주고 있다.

本 論

Born¹⁾에 依하면 길이 的 單位로서 Å을 取하였을 때 어떤 溶液狀態에 있는 活性物質이 나타내는 比旋光度는

$$[\alpha]_D = 4.930 \times 10^5 (n^2 + 2)g / 3M \dots \dots (1)$$

로 주어지며 여기서 n 는 溶液의 屈折率, M 은 溶質의 分子量이고, g 는 어떤 주어진 狀態下에서 그 物質의 旋光性을 決定하는 分子固有의 旋光因子이다. Kirkwood의 分極性理論에 의해서 g 는 다음과 같은 式으로 그 近似값이 주어진다.

$$g^{(0)} = \frac{1}{6} \sum_{i>k=1}^N \alpha_i \alpha_k \beta_i \beta_k G_{ik} R_{ik} (b_i \times b_k) \dots \dots (2)$$

$$G_{ik} = \frac{1}{R_{ik}^3} \left[b_i \cdot b_k - 3 \frac{(b_i \cdot R_{ik})(b_k \cdot R_{ik})}{R_{ik}^2} \right]$$

$$R_{ik} = R_k - R_i$$

여기서 α_i 와 β_i 는 各各 i 번 次 構成原子團의 平均分極(mean polarizability)과 異方率(anisotropy ratio)이고 R_i 는 i 번 次 原子團의 重心의 位置 벡터 b_i , b_k 는 그 光學的 對稱軸方向의 單位 벡터이다. (2)式에서 G_{ik} 를 計算하려면 먼저 그 分子의 模型을 設定하여야 하는 것인데 Hexahalocyclohexane의 幾何異性體들中 光

Table 1. Configurations of some α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexanes

Configuration	m.p.
Cl (e) Cl (e) Cl (e) Cl (a) Cl (a) Cl (a)	158 *
Br (e) Br (e) Br (e) Br (a) Br (a) Br (a)	217 **
Br (e) Br (e) Cl (e) Cl (e) Cl (a) Cl (a)	178 **
Br (e) Br (e) Br (e) Br (e) Cl (a) Cl (a)	203 **
i (e) Cl (e) Cl (e) Cl (e) Cl (a) Cl (a)	132 **

* X-線回折法으로 그 構造가 確定되었다

** X-線回折法에 依한 構造研究는 되어 있지 않고 化學的方法에 의해 推定된 構造

學活性으로 期待되는 α -異性體의 몇 가지에 對해서는 그 光學異性體가 分離되었고 Cristol¹⁰⁾ O. Hassel⁹⁾ 및 Riemscheider^{11),12)} 등에 의하여 다음과 같은 Configuration이 推定 또는 確定되어 있다.

이제 上記 α -H.H.H.中에서 α -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane에 對해 그 旋光因子 g 의 算出過程을 詳論하기로 한다. Fig. 1.과 같은 分子模型을 생각하고(●은 C, ○은 H, ○은 Cl) 計算의 簡略을 위해서 各 炭素原子의 原子價角들이 正確한 四面體角을 維持하는 것으로 보기로 한다. 常溫에서는 이 物質의 分子들은 固定된 空間配置를 갖는 것임으로 다른 物質

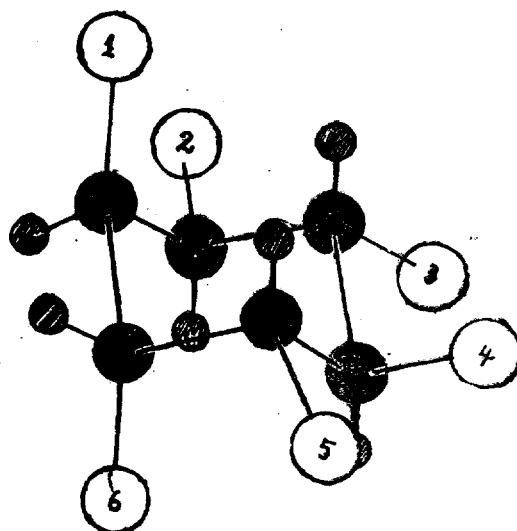


Fig. 1. Molecular Model of α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane

들에서 흔히 問題되는 分子內 廻轉異性體나 그 反轉幾何異性體를 考慮할 必要없이 그 結合間隔만 알면 곧 分子模型을 決定할 수 있다. 結合間隔은 O. Hassel 등의 實測値와 Pauling¹³⁾ 등의 값을 基準으로 하여 取하였다. 이제 Kirkwood의 式을 適用하려면 이 分子를 몇 個의 構成原子團으로 分割하여 考察할 必要가 있는데 우리는 α -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane의 分子를 다음과 같은 열 세개의 構成原子團으로 나누어 보기로 한다. 即 分子中心部의 六炭素環을 하나의 原子團(中心原子團)이라 보고 그것에 結合되어 있는 鹽素와 水素原子들을 모두 하나의 獨立된 原子團으로 看做한다. 그리고 各 原子團의 光學對稱軸으로서는 各기 그 結合軸方向과 一致하게 取하기로 한다.

炭素環의 中心點에 直角座標系의 原點을 놓고 炭素

環이 가지는 三廻轉軸을 Z 軸으로 取하면 Fig. 2. 와 같은 平面圖를 얻을 수 있다. 여기서 大球은 Cl 原子를

小球은 H 原子를 表示하며 C 原子는 表示하지 않았다. 또한 黑球은 下面에 突出한 것을 意味한다.

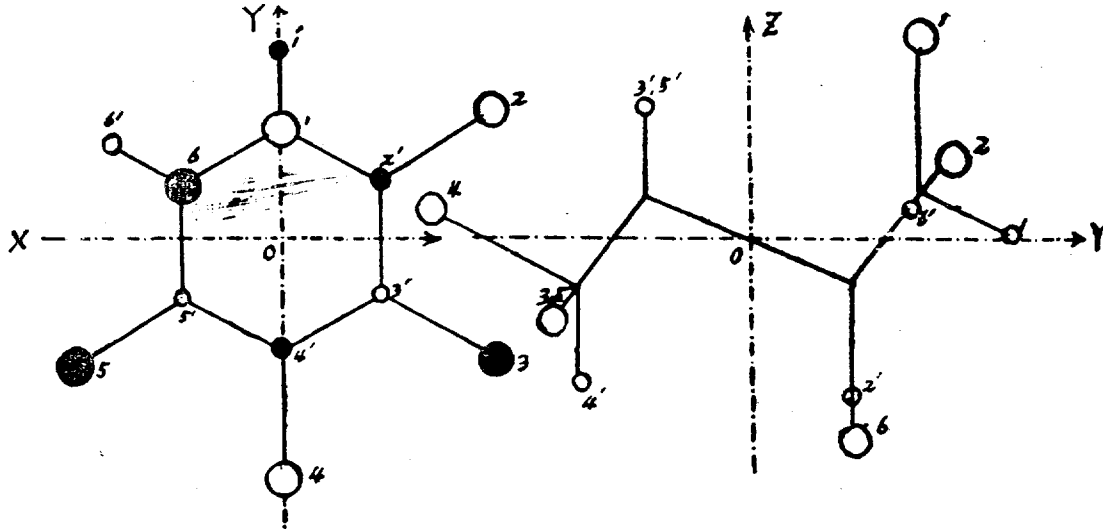


Fig. 2. Coordinates of Molecular Model in Fig. 1.

Table 2. Bond lengths of Hexahalocyclohexane

C-C	1.54 Å	C-Cl	1.78	C-I	2.10
C-H	1.09	C-Br	1.93		

(2) 式을 計算함에 있어서 이들 열두 개의 原子團 間에 都合 66 個의 組合이 可能한 것이지만 同一平面內에 存在하는 세 벡터量의 三重積 $R_{1k}(b_i \times b_k)$ 는 零이 되므로 다음의 項들만은 考慮하면 된다. 即 i 번째의 鹽素原子에는 i 를 i 번째의 水素原子에는 i' 라는 添字를 붙여 表示하기로 하고, $G_{ik} R_{1k} \cdot (b_i \times b_k) = F_{ik}$ 라는 式을 다룬 問題되는 項들은 다음과 같다.

$$F_{21}, F_{31}, F_{51}, F_{32}, F_{62}, F_{43}, F_{54}, F_{64}, F_{66}$$

$$F_{61}, F_{22}, F_{32}, F_{42}, F_{52}, F_{43}, F_{53}, F_{42},$$

$$F_{43}, F_{54}, F_{53}, F_{54}, F_{65}, F_{61},$$

$$F_{22}, F_{32}, F_{52}, F_{62}, F_{62}, F_{64}, F_{63},$$

그런데 다시 이 分子의 構造上 對稱에 留意하면 下列의 關係들이 證明된다.

$$F_{31} = -F_{51}, F_{32} = -F_{43}, F_{62} = -F_{61},$$

$$F_{21} = F_{63} = F_{54}$$

$$F_{42} = -F_{42}, F_{32} = -F_{43}, F_{53} = -F_{53},$$

$$F_{43} = -F_{54}, F_{15} = F_{62} = F_{53} = F_{22} = F_{63}$$

$$F_{22} = -F_{52}, F_{62} = -F_{62}$$

$$F_{22} = F_{53} = F_{62}$$

이 둘 關係로부터 結局 g 는 다음과 같이 簡略된다.

$$g = \frac{1}{6} \left[a^2 \beta^2 \times 3F_{21} + \alpha \alpha' \beta \beta' \times 6F_{61} + \alpha'^2 \beta'^2 \times 3F_{21} \right] \dots \dots \dots (3)$$

여기 R_i 와 $R_{i'}$ 및 b_i 와 $b_{i'}$ 는 다음과 같이 取하였다

$$R_1 = 0 + \frac{2\sqrt{2}}{3}aj + \left(b + \frac{1}{6}a\right)k$$

$$R_2 = \frac{\sqrt{6}}{3}(a+b)i + \frac{\sqrt{2}}{3}(a+b)j + \frac{1}{3}\left(b - \frac{1}{2}a\right)k$$

$$R_{1'} = 0 + \frac{2\sqrt{2}}{3}(a+c)j - \frac{1}{3}\left(c - \frac{1}{2}a\right)k$$

$$R_{2'} = \frac{\sqrt{6}}{3}ai + \frac{\sqrt{2}}{3}aj - \left(c + \frac{1}{6}a\right)k$$

$$R_3 = -\frac{\sqrt{6}}{3}(a+c)i + \frac{\sqrt{2}}{3}(a+c)j + \frac{1}{3}\left(c - \frac{1}{2}a\right)k$$

$$b_1 = 0 + 0 + 1k$$

$$b_2 = \frac{\sqrt{6}}{3}i + \frac{\sqrt{2}}{3}j + \frac{1}{3}k$$

$$b_{1'} = 0 + \frac{2\sqrt{2}}{3}j - \frac{1}{3}k$$

$$b_{2'} = 0 + 0 - 1k$$

$$b_{3'} = -\frac{\sqrt{6}}{3}i + \frac{\sqrt{2}}{3}j + \frac{1}{3}k$$

但 a : c-c 結合間隔 b : c-cl 結合間隔

c : c-H 結合間隔

그런데 Kirkwood 에 依하면 α 의 값은 $\alpha = 3/4\pi N^2 \Sigma A_i$

에 의해서 各原子團을 構成하고 있는 原子들의 原子屈折, A_i , 로 부터 算出된다. 異方率 β 는 어떤 原子團 R의 異方率 R-R' 型이나 R-R'' 型의 分子를 構成할 때에 相對 原子團 (R' 或은 R'')의 種類에 無關係하게 大差없이 같다는 近似的 假定下에서 그 原子團을 포함하는 適當한 分子들의 Depolarization Degree⁽¹³⁾ (D) 로부터 $\beta = (45.1 / (6-7.4))^{1/2}$ 에 의해 求해진 값이다. 이 β 의 近似的 計算은 그 原子團이 結合軸方向에 하나의 對稱軸을 가질 때에 適用할 수 있는 것인데 單一原子로 된 原子團들을 생각하고 있는 지금의 경우 適當한 것으로 본다.

Table 3. Mean Polarizability and Anisotropy Ratio of Some Groups

	H	Cl	Br	I
Mean Polarizability α	0.43	2.35	3.51	5.51
Anisotropy Ratio β	0.35	0.34	0.35	0.48

Table 2, Table 3 및 (3)式으로 부터 $g = -0.00847$ 를 얻을 수 있으며 이것과 $n=1.35$, $M=290.85$ 를 (1)式에 代入하여 比旋光度 $[\alpha]_D = -18.3^\circ$ 의 값을 얻게 된다. 한편 S.J. Cristol 에 의한 實測値는 $[\alpha]_D = -14.6^\circ$ 로 報告되어 있다.

이제 다른 α -H.H.H. 들에 대해서도 上述한바와 類似的 分子模型을 設定하고 同一한 過程에 따라서 그 旋光度가 算出되는데 그 結果는 아래 表에서 볼 수 있는 바와같이 그 實測値들과 대체로 良好한 一致를 보여주고 있다.

Table 4. Specific Rotations of α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane

α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane	$[\alpha]_D$ cal.	$[\alpha]_D$ obs.
1 e e e e a a (Cl)	- 18.3	-14.6 in ether
2 e e e e a a (Br)	- 19.8	-14.6* in ether-aceton
3 ee(Br)eeaa(Cl)	- 18.6	-14.7 in ether
4 eeee(Br)aa(Cl)	- 17.5	-10.4 in ether
5 e (I) e e e a e (Cl)	- 18.1	-19** in ether-aceton

* 物質 2의 旋光度는 物質 1의 旋光度와 同一한 것으로 報告되어 있음.

** 이 값은 最小值로 생각되고 그 實驗結果로 보아 보다 큰 값이 일어날 것도 期待된다.

總 論

얻은 計算値들은 Kirkwood의 理論이 前提하는 近似範圍와 우리가 設定했던 分子模型上의 一部 難點에 비추어 適當한 結果라고 생각된다. (이點 各分子에 있어서 正確한 原子價角과 結合間隔을 取한 分子模型을 設定하여 計算한다면 좀더 좋은 結果가 일어날 것이 期待됨)

이 結果로 보아 Kirkwood의 理論式은 分子內에 한 個의 不齊 中心原子를 갖는 物質에 對해서 뿐만 아니라 α -H.H.H. 와 같이 分子內의 環形成에 의해서 固定된 空間配置를 갖으면서 分子 全體로서의 非對稱性 때문에 活性을 띠게 되는 많은 物質들에 對해서도 널리 適用可能할 것으로 생각된다. 그러므로 비단 六炭素環만이 아닌 여러 環狀 炭素化合物의 各種 變換體들에 對해서도 比等한 近似範圍의 計算結果가 일어날 것으로 期待된다. 또한 上記 計算値들과 實測値들 間에 符號가 一致하는 것으로 보아 Fig. 1.에 提示한 바와 같은 構造를 갖는 變이 左旋性을 나타내는 Levo- α -1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexahalocyclohexane의 光學異性體임도 確認되며 Riemschneider 등에 의하여 推定된 Configuration이 옳은 것임을 알 수 있다.

引 用 文 獻

- (1) Born: *Physik Zeits.*, 16, 251(1915)
Optik (Springer Berlin 1930)
- (2) Ossen: *Ann. d. Physik*, 48, 1(1915)
- (3) Rosenfeld: *Zeits. f. Physik*, 52, 161(1924)
- (4) John G. Kirkwood: *J. Chem. Phys.*, 5, 473(1937)
- (5) Condon Alter & Eyring: *J. Chem. phys.*, 5, 753, (1937)
- (6) W.Wood & J.G. Kirkwood: *J. Chem. phys.*, 20, 561(1952)
- (7) O.Bastiansen & O. Hassel: *Tids. Kjemi. Bergvensen Met.*, 8, 96(1946)
- (8) K.S pitzer: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2488(1947)
- (9) O.Bastiansen & O.Hassel: *Reserch*, 2, 248(1949)
- (10) Stanley & Cristol: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1394 (1949)
- (11) R. Riemschneider: *Z. Naturforsch.*, 8b, 701(1953)
- (12) R.Riemschneider: *Chem Ber.*, 90, 2713(1957)
- (13) Pauling & Huggins: *Zeits. f. Krist.*, 87, 205(1934)
- (14) Landolt-Börnstein: *Phys-Chem. Table* Eg. IIa, 23, Eg III, 1204.