

(第2報) 2-Chloro-1-Propanol 에 關하여

金 鎬 激\* 金 舜 敬\*\*

(1960. 2. 3. 受理)

(part 2) 2-Chloro-1-Propanol

By Ho Jing Kim and Shoon Kyung Kim

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

Assuming an intramolecular hydrogen-bonding, computation has been made on the optical rotatory power of 2-Chloro-1-Propanol.

The magnitude of the calculated rotation is in fair agreement with the measured value of Lucas (calculated value: 21.6, measured value: 17.39).

The agreement supports the validity of the assumption concerning the hydrogen-bonding between O atom and Cl atom. The agreement in sign confirms the validity the Fischer projection formula given by Lucas.

緒 論

2-Chloro-1-Propanol (以下 2C1P 로 略記)의 旋光度는 H.J. Lucas<sup>1)</sup> 등에 의하여 25°C 에서 17.39° 임이 報告되었다. 이 값은 構造上으로 보아 그와 類似한 다른 物質의 旋光度에 比하여 越等히 큰 것인데 그 原因은 不齊 炭素原子에 結合되어 있는 基가 結合軸에 對하여 圓筒 對稱성을 缺如하고 있기 때문이다<sup>2)</sup>.

事實 Mizushima<sup>3)</sup> 등은 Raman Spectrum 에 의한 研究로부터 Halogen-containing Alcohol 에서는 上記 非對稱性的 要因의 하나로서 分子內 水素結合이 存在한다는 것을 主張하고 있다. 우리는 이 主張을 2C1P 에 適用하여 이 物質의 類別히 큰 旋光度를 說明 하려한다. 우리들이 適用하려는 Kirkwood<sup>4), 5)</sup> 의 分極性理論에서는 旋光度의 算出에 있어 分子構造에 關한 正確한 知識이 要求되는 것인 바 아직 2C1P 에 對하여서는 그러한 實驗的인 研究가 되어 있지 않다. 그러나 上記한 Mizushima 등의 主張에 따라 2C1P 에서도 分子內 水素結合을 假定한다면 우리는 그 絕對空間構造를 推定할 수 있으며 또한 이것으로부터 出發하여 얻어진 旋光度

의 理論値와 實驗値의 合理的一致로부터 이 推定의 妥當성을 確認할 수 있는 것이다.

(旋光度의 算出)

本 研究報告(其一)<sup>6)</sup>에서 詳述한 바 Kirkwood의 光學活性에 關한 分極性理論에 依하면 活性物質의 旋光因子  $g$  는 다음式

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

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

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

로 주어지며 溶液의 比旋光度는

$$[\alpha]_D = 4.930 \times 10^8 (n^2 - 2) g / 3M \dots\dots\dots (2)$$

에 의하여 얻어진다. (여기서 芞芞한 記號에 對하여서는 本報其一을 參照)

이제  $g^{(0)}$ 의 算出을 위하여서는 2C1P의 Configuration에 關한 正確한 知識이 所要되는 바 그것은 電子回折法<sup>7)</sup>, Infrared Spectra와 Raman Spectra<sup>8)</sup> 또는 Dipole Moment의 溫度에 따른 變化等の 實驗結果에서 얻어질 수 있는 것인데 不幸히도 이 物質에 關하여서는 아직 이러한 報告들이 되어 있지 않다. 單只 그 Fischer formula 단이 Lucas에 의해 Fig. 1. 과 같이 提議되

\* Dept. of Chemistry, The Johns Hopkins Univ.

Maryland, U.S.A.

\*\* 서울大學校 文理科大學 化學科

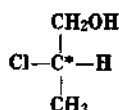
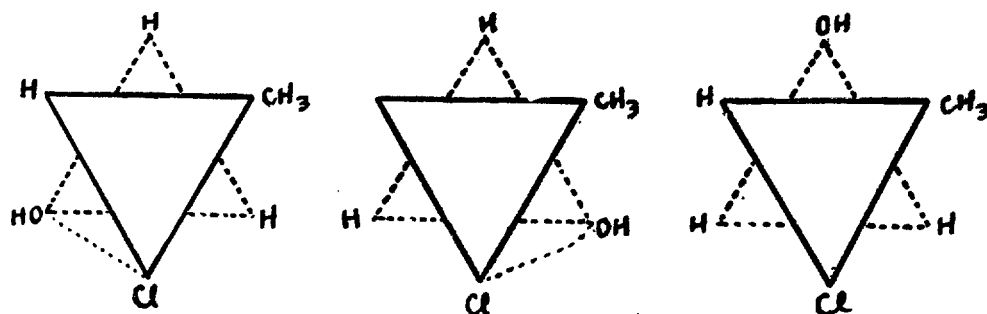


Fig 1. Fischer's projection formula of L(+)-2-Chloro-Propanol

Fig 2. Rotational Isomer of 2C1P

여 (1)식을 適用하면

$$g_I = K_{31} \cdot F_{31} + K_{14} \cdot F_{14} \dots\dots\dots(5)$$

$$g_{II} = K_{14} \cdot F_{14} + K_{24} \cdot F_{24} \dots\dots\dots(6)$$

但  $K_{ik} = \frac{1}{6} \alpha_i \alpha_k \beta_i \beta_k \dots\dots\dots(7)$

$$F_{ik} = \frac{1}{R_{ik}^3} \left[ b_i b_k - 3 \frac{(b_i R_{ik})(b_k R_{ik})}{R_{ik}^2} \right] R_{ik} (b_i \times b_k) \dots\dots\dots(8)$$

이다. 여기 添字 1, 2, 3, 4, 는 各各 Cl, CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>2</sub>OH 를 表示하고 있다. α<sub>i</sub> 및 β<sub>i</sub>의 값은 Kirkwood의 值를 그대로 取하였다. b<sub>i</sub>는 各結合軸 方向의 單位 벡터를 取하여 ·CH<sub>2</sub>OH에서는 C—O間 結合軸 方向의 것을 取하고 그 重心의 位置 벡터 R<sub>ik</sub>는 C—O 結合軸上的 重心

Table 1. Mean Polarizabilities and Anisotropy Ratios of Some Groups.

	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> OH
α	2.35	2.25	0.4	3.2
β	0.35	0.35	0.35	0.35

點으로 하였다. 이제 炭素의 모든 原子價角을 正四面體角으로 보아 Fig. 2.에 表示한 바와 같이 座標軸을 取하고, 中心炭素原子로부터 Cl, CH<sub>3</sub>, H까지의 距離를 各各 d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>, C\*·CH<sub>2</sub>OH의 炭素間을 d<sub>2</sub>, C—O間을 d<sub>4</sub>라고 하면

$$b_1 = \frac{1}{3} (\sqrt{2}i + \sqrt{6}j + k)$$

$$b_2 = \frac{1}{3} (-2\sqrt{2}i + k)$$

$$b_3 = \frac{1}{3} (\sqrt{2}i - \sqrt{6}j + k)$$

있을 뿐이다. 一般적으로 Ethane의 置換體에는 주로 그 Exchange Repulsion Force<sup>2)</sup>에 基因하여 한 個의 trans型과 두 個의 gauche型에 該當하는 三個處에 Potential Minima가 있다는 것이 알려져 있다<sup>9), 10)</sup>. 그런데 halogenated 알콜에서는 이들 中에서 trans型이 gauche型보다 不安定하다는 것이 S. Mizushima<sup>3)</sup> 및 R. N. Haszeli<sup>11)</sup> 등의 研究에 依하여 밝혀지고 있으며 더욱이 그들은 그 原因으로서 할로젠原子와 OH基 사이의 分子內水素結合을 主張하고 있다. 이제 2C1P에서도 이와 같은 分子內水素結合을 假定하여 Fig. 2.에서 보는 trans型的 濃度を 無視할 수 있다고 보고 또한 두 gauche型的 相對比는 1對1이라고 假定키로 한다. 그러면

$$g^0 = \frac{1}{2} (g_I^0 - g_{II}^0) \dots\dots\dots(3)$$

따라서

$$[\alpha]_D = \frac{1}{2} ([\alpha]_D - [\alpha]_{II}^0) \dots\dots\dots(4)$$

여기서 g<sub>I</sub><sup>0</sup>, g<sub>II</sub><sup>0</sup> 및 [α]<sub>D</sub>, [α]<sub>II</sub><sup>0</sup>는 各各 Fig. 2.의 gauche-1.과 gauche-2가 가지는 旋光因子와 比旋光度이다. 이제 分子中心을 不齊炭素原子에 놓고 이에 結合된 4 個의 原子團들(Cl, CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>2</sub>OH)에 對하

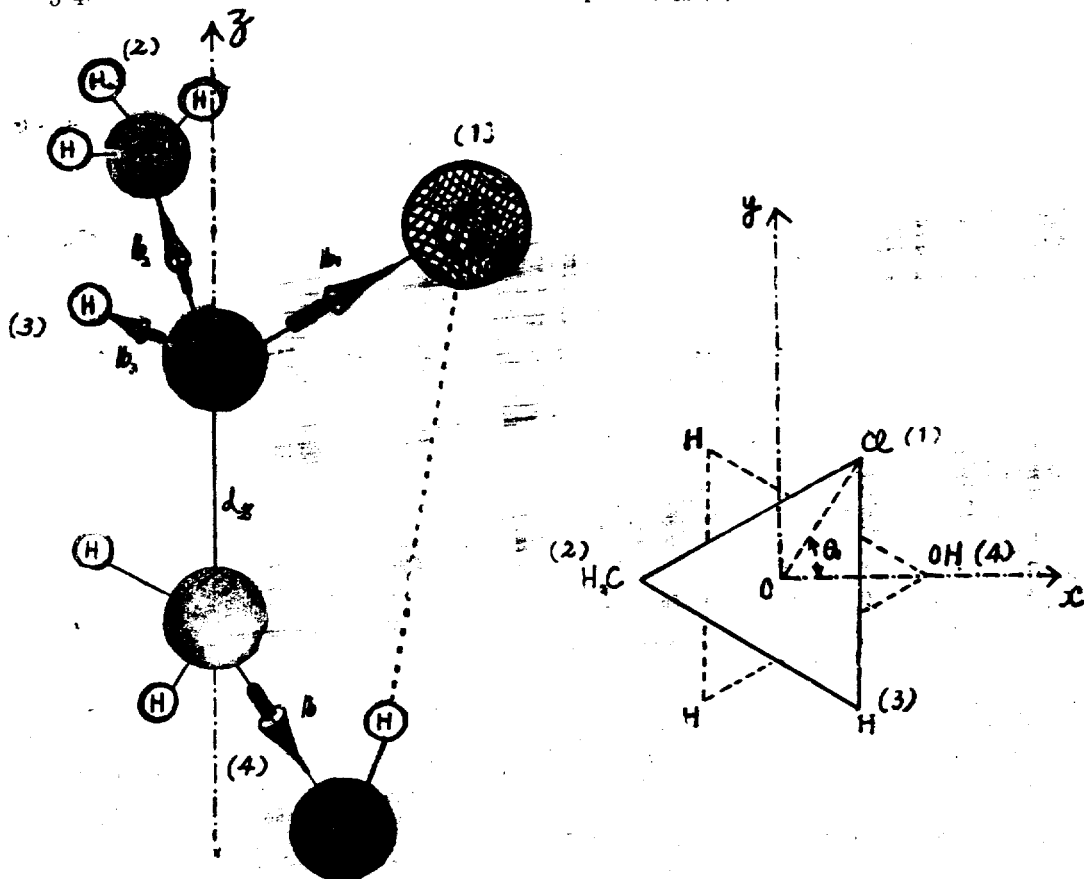


Fig 3. Molecula Model of 2C1P & Its Coordinates

$$b_1 = \frac{1}{3}(2\sqrt{2}i - A) \quad \text{gauche-1에서}$$

$$b_1 = \frac{1}{3}(-\sqrt{2}i + \sqrt{6}j - A) \quad \text{gauche-2에서}$$

$$R_1 = d_1 b_1$$

$$R_2 = d_2 b_2$$

$$R_3 = d_3 b_3$$

$$R_4 = -d_4 A + d_4 b_4$$

가 되며 이를 (8)식에 넣어 정리하면

$$F_{14} = \pm \frac{8d}{3} \frac{3(d_1^2 - d_2^2 - d_3^2) + 14d_1d_2 + 4d_1d_3 + 4d_2d_3}{3[(d_1^2 + d_2^2 + d_3^2) + 2(-d_1d_2 + d_1d_3 + d_2d_3)]^{1/2}}$$

但  $i=1, 2, 3$ .

가 된다. 여기서 正號는  $\theta_1 - \theta_2 > 0$  인데 負號는  $-\theta_2 < 0$  인데 取하기로 한다. 이때  $\theta_i$ 는  $b_i$  벡터의  $xy$  평면內의 投影이  $x$ 軸과 이루는 角이다. 原子間 結合間隔 으로서는 Table 2와 같이 Pauling에 依하여 주어진 값을 取하기로 하였다. Table 1. 및 2.의 값들을 (7) (8)식에 代入하고, (5), (6)식에 依하여 整理한다.

Table 2. Bond Lengths of 2C1P

Bond	Symbol	Length (Å)
C-C	$d_2, d_3$	1.54
C-O	$d_4$	1.43
C-H	$d_3$	1.09
C-Cl	$d_1$	1.76

Lucas의 實驗値는 水溶液에 對한 값이나 우리의 計算 에서는 屈折率  $n$ 을 순수한 醇의 값  $n_D^{25} = 1.333$ 과 같 이 取하였다. 結局

$$[\alpha]_D = +33.2^\circ$$

$$[\alpha]_D = +10.0^\circ$$

$$[\alpha]_D = +21.6^\circ$$

를 얻는다. 이것은 Lucas의 測定値 17.39°에 比하여 良好한 近似값이며 이는 우리의 分子內 水素結合에 關 한 假定이 適當함을 보여줌과 同時에 符號의 一致로부터 Lucas가 준 Fischer formula가 바로 그 Absolute Configuration을 나타내고 있음을 말하고 있는 것이다.

## 結 論

1. L(+)-2-Chloro-1-Propanol의 旋光度의 計算值 ( $+21.6^\circ$ )는 Lucas의 實驗值( $17.39^\circ$ )와 良好한 近似的 一致를 하였으며

2. 이 事實은 鹵素原子와 鹵素原子間의 分子內 水素 結合에 關한 우리의 推定을 支持함과 同時에

3. Lucas에 依하여 주어진 이 物質의 Fischer Projection Formula가 바로 L(+)-2ClP의 절대 空間構造를 보여주는 것임을 알 수 있다.

本 論文의 完成에 있어서 여러가지로 檢討 및 助力을 하여 주신 公昌洞氏에게 深甚한 謝意를 表明하는 바이다.

## 引用 文 獻

- (1) H.J. Lucas and Coworkers: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5063(1941)
- (2) W. Kauzmann & H. Eyring: *Chem. Rev.*, **26**, 339 (1940)
- (3) S. Mizushima: *J. Chem. Soc. Japan*, **73**, 621(1952)
- (4) J.G. Kirkwood: *J. Chem. Phys.*, **5**, 479(1937)
- (5) J.G. Kirkwood: *J. Chem. Phys.*, **20**, 561(1952)
- (6) 金鎭源, 金舜教: 大韓化學會誌, **5**, 47(1961)
- (7) P. Debye: *J. Chem. Phys.*, **9**, 55(1941)
- (8) G. Herzberg: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecule* (1945)
- (9) S. Mizushima: *J. Phys. Chem.*, **56**, 324(1952)
- (10) I. Miyagawa: *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 1162(1954)
- (11) R.N. Haszeli: *J. Chem. Soc.*, **1**, 1757(1953)