

(第2報) 2-Chloro-1-Propanol에 關하여

金 鍾 濟 \* 金 舜 敏 \*\*

(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 2C1P로 略記)의 旋光度는 H.J. Lucas<sup>1)</sup> 등에 의하여 25°C에서 17.39°임이 报告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 塵素原子에 結合되어 있는 基가 結合軸에 對하여 圓筒 對稱性을 缺如하고 있기 때문이다<sup>2)</sup>.

事實 Mizushima<sup>3)</sup> 等은 Raman Spectrum에 依한 研究로부터 Halogen-containing Alcohol에서는 上記 非對稱性의 要因의 하나로써 分子內 水素結合이 存在한다는 것을 主張하고 있다. 우리는 이 主張를 2C1P에 適用하여 이 物質의 類別히 큰 旋光度를 說明 하려 한다. 我們들이 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 2C1P에 對하여서는 그러한 實驗的의 研究가 되어 있지 않다. 그러나 上記한 Mizushima 等의 主張에 따라 2C1P에서도 分子內 水素結合을 假定한다면 우리는 그 絶對 空間構造를 推定할 수 있으며 또한 이것으로 부터 出發하여 얻어진 旋光度

의 理論值와 實驗值의 合理的一致로 之より 推定의妥當性을 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 下式

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

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

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

로 주어지며 溶液의 比旋光度는

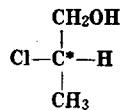
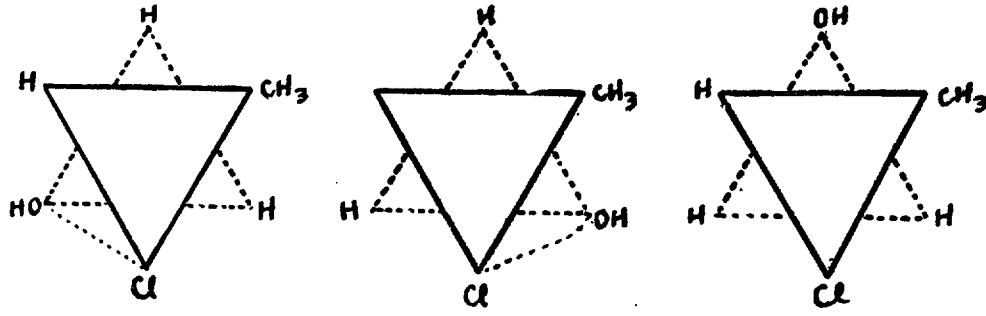
$$[\alpha]_D = 4.930 \times 10^6 (n^2 - 2) g / 3M \dots \dots \dots (2)$$

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

이제  $g^{(0)}$ 의 算出를 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> 或은 Dipole Moment의 溫度에 따른 變化等의 實驗結果에서 얻어질 수 있는 것인데不幸히도 이 物質에 關하여서는 아직 이러한 報告들이 되어있지 않다. 單只 그 Fischer formula 만이 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

었을 뿐이다.一般的으로 Ethane의 置換體에는 主로 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. Haszel<sup>11)</sup>等의 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 2C1P에서 이와 같은 分子內水素結合을 假定하여 Fig. 2.에서 보는 trans型의 濃度를 無視할 수 있다고 보고 또한 두 gauche型의 相對比는 1對1이라고 假定키로 한다. 그러면

따라서

여기서  $g_1^{(0)}$ ,  $g_{II}^{(0)}$  및  $[\alpha]_D$ ,  $[\alpha II]_D$ 는 각각 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 原子眞音( $\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )에對하

**Fig 2.** Rotational Isomer of 2C1P

여 (1)式을 適用하면

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

이다. 여기 添字 1, 2, 3, 4, 는 각각 Cl, CH<sub>3</sub>, H, CH<sub>2</sub>OH 를 表示하고 있다.  $\alpha_i$  및  $\beta_i$ 의 값은 Kirkwood의 値를 그대로 取하였다.  $b_i$ 는 各 結合軸 方向의 單位벡터를 取하되 -CH<sub>2</sub>OH 에서는 C—O間 結合軸 方向의 것을 取하고 그 重心의 位置벡터  $R_4$ 는 C—O 結合軸 上의 重心

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

	Cl	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_2\text{OH}$
$\alpha$	2.35	2.25	0.4	3.2
$\beta$	0.35	0.35	0.35	0.35

점으로 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>, H 까지의 距離를 각각  $d_1, d_2, d_3$ , C\*-CH<sub>2</sub>OH의 炭素間을  $d_z$ , C-O間을  $d_4$  라고 하면

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

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

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

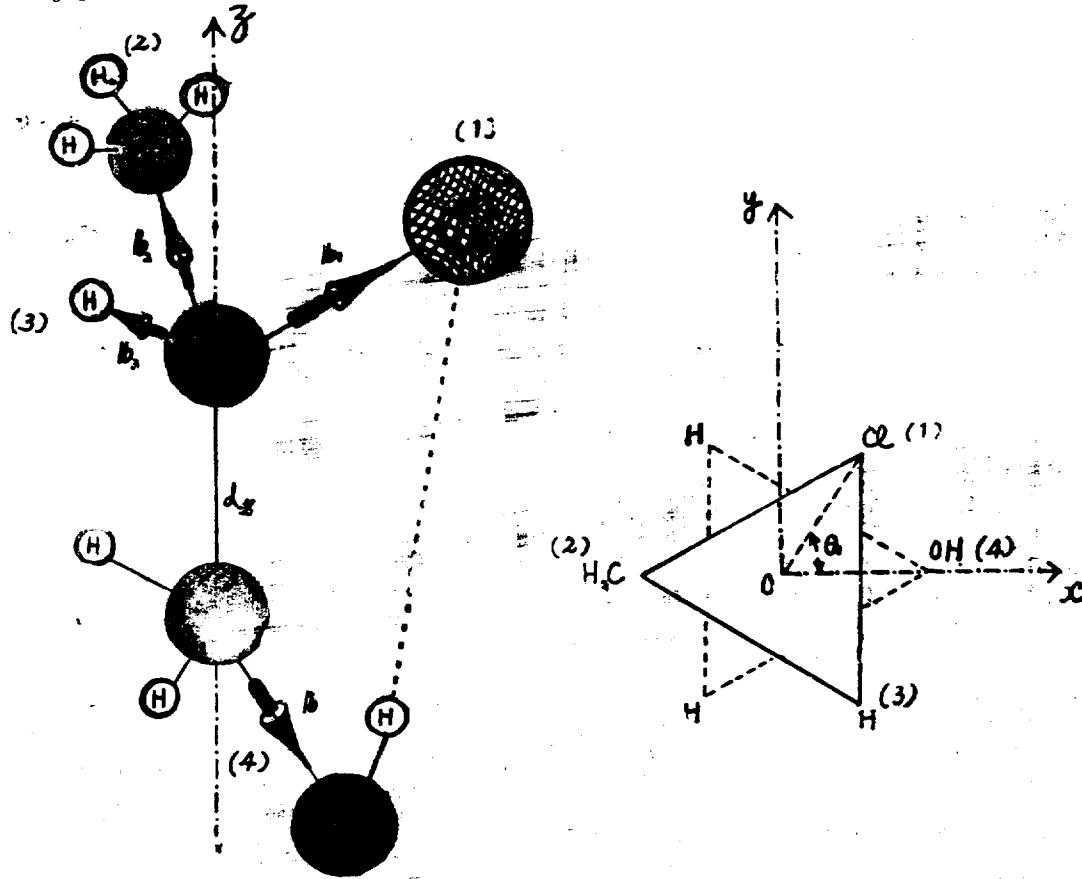


Fig. 3. Molecula Model of 2C1P &amp; Its Coordinates

$$b_4 = \frac{1}{3}(2\sqrt{2}i - k)$$

$$b_4 = \frac{1}{3}(-\sqrt{2}i + \sqrt{6}j - k)$$

$$R_1 = d_1 b_1$$

$$R_2 = d_2 b_2$$

$$R_3 = d_3 b_3$$

$$R_4 = -d_4 k + d_4 b_4$$

가 되며 이를 (8)式에 넣어 整理하면

$$F_{14} = \pm \frac{8d}{3} \frac{3(d_1^2 - d_2^2 - d_3^2) + 14d_1d_2 + 4d_2d_3 + 4d_3d_4}{[3(d_1^2 + d_2^2 + d_3^2) + 2(-d_1d_2 + d_2d_3 + d_3d_4)]^{5/2}}$$

但  $i = 1, 2, 3,$

가 된다. 여기서 正號는  $\theta_i - \theta_4 > 0$  인 때 負號는  $-\theta_i$

$< 0$  인 때 取하기로 한다. 이 때  $\theta_i$ 는  $b_i$  面內의 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 値들을 (7)

(8)式에 代入하고, (5), (6)式에 의하여 整理한다.

Table 2. Bond Lengths of 2C1P

C-C	$d_2, d_3$	1.54 Å
C-O	$d_4$	1.43
C-H	$d_3$	1.09
C-Cl	$d_1$	1.76

Lucas의 實驗值는 水溶液에 對한 值이나 我們의 計算  
에서는 屈折率  $n$ 를 순수한 물의 值  $n_D^{25} = 1.333$ 과 같  
이 取하였다. 結局:

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

$$[\alpha_{II}]_D = +10.0^\circ$$

$$[\alpha_{III}]_D = +21.6^\circ$$

를 얻는다. 이 것은 Lucas의 測定值  $17.39^\circ$ 에 比하여  
良好한 近似값이며 이는 我們의 分子內 水素結合에 關  
한 假定이 合當함을 보여주고 同時に 符號의 一致로부  
터 Lucas가 준 Fischer formula가 바로 그 Absolute  
Configuration을 나타내고 있음을 말하고 있는 것이다.

## 結論

1.  $L_{(+)}\text{-2-Chloro-1-Propanol}$ 의 旋光度의 計算值 ( $\pm 21.6^\circ$ )는 Lucas의 實驗值( $17.39^\circ$ )와 良好한 近似的一致를 하였으며
  2. 이 事實은 酸素原子와 鹽素原子間의 分子內 水素結合에 關한 我們의 推定을 支持함과 同時に
  3. Lucas에 依하여 주어진 이 物質의 Fischer Projection Formula가 바로  $L_{(+)}\text{-2C1P}$ 의 절대 空間構造를 보여주는 것임을 알 수 있다.
- 本論文의 完成에 있어서 여러가지로 檢討 및 助力を 하여 주신 公昌済氏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. Rer.*, **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) 金鎗徵, 金舜徵: 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. Haszel: *J. Chem. Soc.*, **1**, 1757(1953)