

I. 이성질체_{Isomer}의 이해

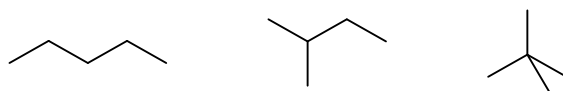
1. 구조이성질체_{Constitutional Isomer}
2. 입체이성질체_{Stereoisomer}
3. 손대칭성과 편광회전
4. 복잡한 화합물의 입체이성질체 판단

1. 구조이성질체_{Constitutional Isomer}

(1) 정의

분자식이 동일하지만 구조식이 다른 화합물을 칭하여 구조이성질체라고 한다. 구조이성질체는 서로 물리적 성질_{끓는점} 등이 다르다.

가령 분자식이 C_5H_{12} 인 화합물은 모두 3 종류 있다.



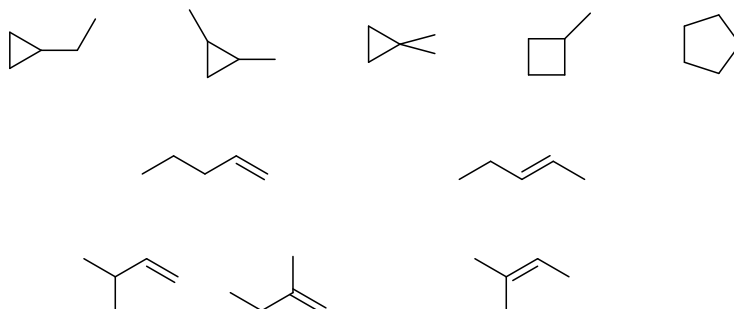
(2) 수소결핍지수(Index of **H**ydrogen **D**eficiency, I.H.D.)

구조이성질체를 체계적으로 선별하기 위해서는 수소결핍지수¹에 대하여 이해할 필요가 있다. C_xH_y 인 탄화수소의 수소화결핍지수는 다음의 방식으로 계산한다.

$$I.H.D = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

※ 탄화수소의 경우 분자 내에 존재하는 다중결합+고리의 수는 수소결핍지수와 같다.

예제: 구조식이 C_5H_{10} 인 화합물의 구조이성질체는 모두 10개이다. (IHD=1)



¹ 완전히 포화된 탄화수소에 비하여 얼마나 수소가 적은 지를 나타내는 지표이다.

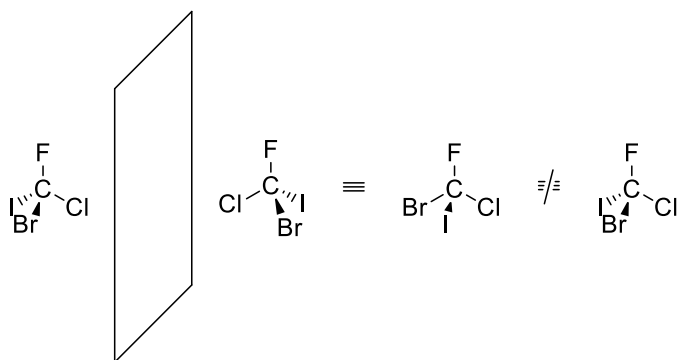
2. 입체이성질체 Stereoisomer

(1) 정의

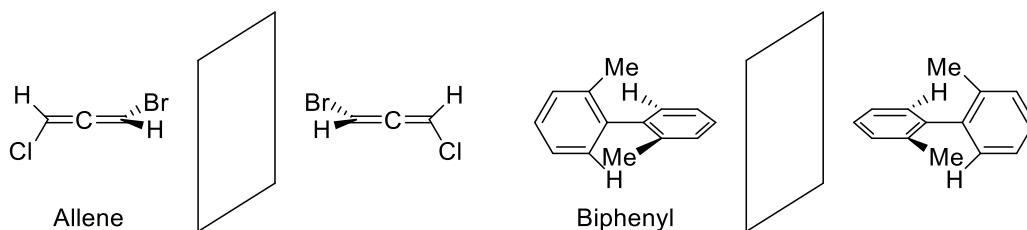
구조식은 동일하지만 그 배열이 다른 화합물을 칭한다. 거울에 반사된 모양이 서로 겹쳐지지 않는 거울상이성질체(Enantiomer)와 거울상이성질체를 제외한 모든 입체이성질체를 의미하는 부분 입체이성질체(Diastereomer)가 있다.

(2) 거울상이성질체의 판단

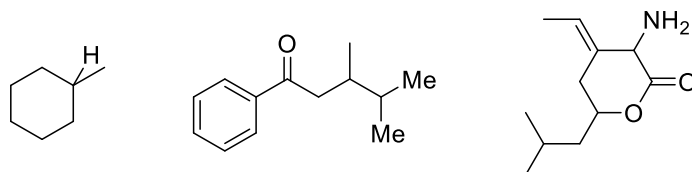
거울상이성질체 관계가 성립하기 위해서는 i) 원칙적으로 입체중심(Stereocenter)²에 치환된 치환기가 4종류 모두 서로 달라야 한다. ii) 예외적으로 입체중심은 없으나 거울상이 서로 겹쳐지지 않는 경우에도 정의에 따라 거울상이성질체이다.



입체중심은 없으나 거울상이성질체 관계가 성립하는 화합물로 Allene, Biphenyl 등의 사례가 있다.



예제: 입체중심의 개수 파악하기



² 입체중심이 n개이면 최대 2ⁿ의 입체이성질체가 존재할 수 있다.

3. 손대칭성(Chirality)과 편광회전

(1) 손대칭성의 정의

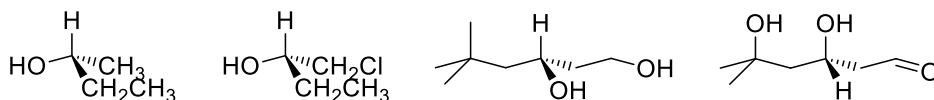
어떤 화합물과 그 화합물의 거울상이 서로 겹쳐지지 않으면 두 화합물을 **카이랄(Chiral) 화합물**이라고 하며, 카이랄 화합물이기 위해서는 분자 내에 대칭면이 없어야 한다. 만일 반대로 어떤 화합물과 그 화합물의 거울상이 서로 겹쳐지면 그 화합물은 **비카이랄(Achiral) 화합물**이라고 한다. 비카이랄 화합물은 동일한 화합물로서 분자내에 대칭면내지는 대칭중심을 갖는다.

(2) 손대칭중심(Chiral center or Stereocenter)의 표시 - 절대 배위(Absolute configuration)

입체중심에 연결된 순서를 표시하는 방식으로 가장 대표적인 것이 바로 절대 배위이다. 절대 배위를 판단하는 방법은 다음과 같다.

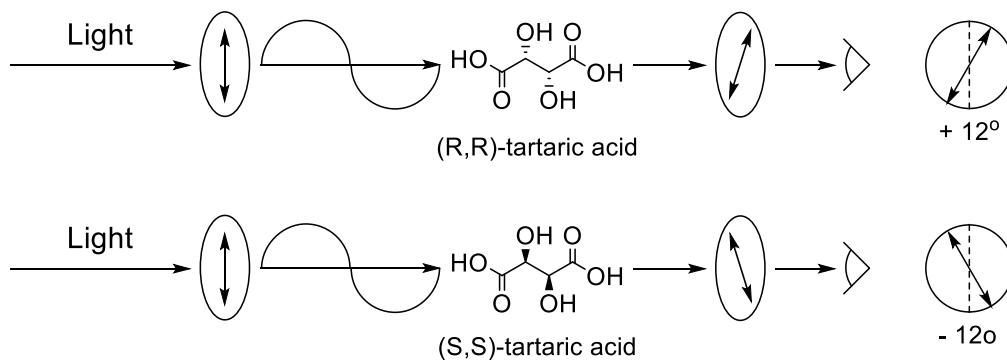
- 원자번호 순으로 치환기에 우선순위를 매긴다. (동위원소의 경우 질량순)
- 가장 우선순위가 낮은 치환기를 관찰자와 가장 멀리 위치하게 둔다.
- 우선순위가 높은 순서대로 (1), (2), (3)을 매기고, 1→2→3의 회전방향을 확인한다.
- 시계방향인 경우에는 (R), 반시계방향인 경우에는 (S)³라 한다.

예제:



(3) 편광회전 현상

거울상이성질체는 i) 편광회전이 반대방향으로 이루어진다는 점과 ii) 다른 손대칭성 화합물과의 화학반응이 반응성이 다르다는 점을 제외하고는 물리, 화학적 성질이 동일하다. 때문에 각 거울상이성질체의 비율을 확인하기 위해서 주로 편광회전 현상을 활용한다.



³ 라틴어 Rectus(오른쪽), Sinister(왼쪽)에서 따왔다.

편광된 빛이 화합물을 통과하며 회전하는 정도를 빛이 통과한 거리와 화합물의 농도로 나눠준 값을 **고유 광회전도**(Specific rotation, $[\alpha]$)라고 하며, 이 값은 해당 화합물의 끓는점, 녹는점과 같은 물리적 성질 중 하나이다. 거울상이성질체의 경우, 고유 광회전도의 절대값은 같으나 그 부호는 반대⁴이다.

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l * c}$$

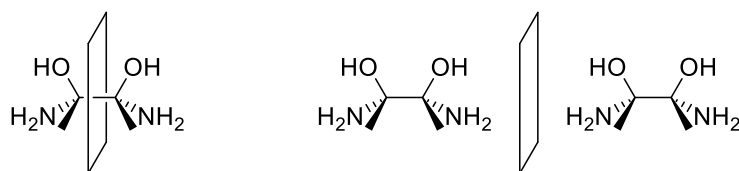
예제: Tartaric acid 두 거울상이성질체가 섞여 있는 혼합물의 고유 광회전도를 측정하였더니 그 값이 $+6^\circ$ 였다. (R,R)-Tartaric acid과 (S,S)-Tartaric acid의 비율은 몇 대 몇인가?

만일 (R,R)-Tartaric acid과 (S,S)-Tartaric acid의 혼합비율의 1 대 1이라면(라세믹 혼합물_{racemate}) 고유 광회전도는 몇인가?

4. 복잡한 화합물의 입체이성질체 판단.

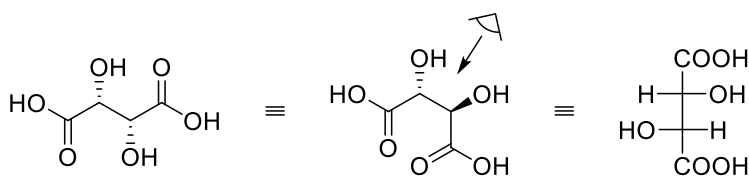
(1) 메조 화합물 (Meso compound)

입체중심이 있음에도 분자 내에 대칭면이 있는 경우에는 거울상이 서로 겹쳐질 수 있다. 겹쳐질 수 있다는 것은 두 거울상은 거울상이성질체 관계가 아닌 **동일 화합물**임을 의미한다. 그러한 화합물을 일컬어 메조 화합물이라고 한다. 메조 화합물은 비카이랄 화합물에 속한다⁶.



(2) 피셔 투영도_{Fischer projection}를 통한 입체이성질체 수의 판단

위에서 아래로 내려다본 모양을 투영한 것이 피셔 투영도이다. (R,R)-tartaric acid의 피셔 투영도는 아래와 같다.



⁴ (R)이나 (S)이냐는 광회전도가 (+)인지 (-)인지와 무관하다.

⁵ T=측정온도 λ =사용된 빛의 파장 α =측정된 광회전도 l=빛이 통과한 거리(dm) c=시료의 농도(g/ml)

⁶ 분자 전체의 손대칭성_{Chirality} 판단 시에는 i) 분자 내에 대칭면이 있는지 ii) 분자의 R,S-배위가 모두 반대인지 iii) 분자의 거울상이 서로 겹쳐지지 않는지 순으로 판단하는 것이 효율적이다.

H와 OH의 위치를 바꾸면 배위가 반전된다는 점을 바탕으로 입체이성질체를 쉽게 찾을 수 있다.
 피셔 투영도상에 나타나는 입체이성질체의 가능성은 모두 아래의 네 가지이다.

