

1, 2-ジクロロエタン溶液の赤外線吸収

倉谷 健治

Infrared Spectrum of 1, 2-Dichloroethane

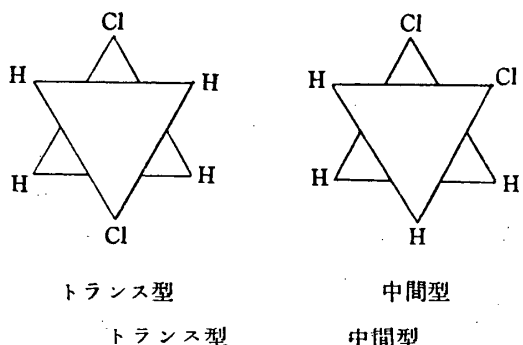
Kenji KURATANI

ABSTRACT: Infrared spectra of dichloroethane in various solvents were obtained with a Baird Infrared Spectrophotometer. Following conclusions were derived:

1. The positions of absorption bands of dichloroethane in benzene solution are not different from those in CCl_4 , CS_2 , and CH_3CN solutions. Therefore, the complex compound is not formed between the molecules of dichloroethane and benzene.
2. Assuming the energy difference between the *trans* and *gauche* forms of dichloroethane in the liquid state, the energy difference between the two forms in various solvents was determined from the intensity ratio of 1284 and 1230 cm^{-1} , or 1430 and 1451 cm^{-1} .
3. Mixed ratio between the two forms in the non-polar solvents does not change with the concentration of dichloroethane. This conclusion is contrary to the association theory presented by Bishui.
4. Infrared band at 1312 cm^{-1} should be assigned to *gauche* form.

(Received July 19, 1952)

エタンのハロゲン誘導体の分子構造に関しては多方面からの研究が水島三一郎教授及びその協同研究者によつて行われ¹⁾, 例えば 1, 2-ジクロロエタンには中央の C-C 軸についてトランス型, 中間型の 2 個の廻転異性体が存在していることが結論されている。



第 1 図 1, 2-ジクロロエタンの分子形

然しながら, 種々の溶媒中における 1, 2-ジクロロエタンの廻転異性現象については, まだ確実な結論がえられていない。この点を補足する意味

で 1, 2-ジクロロエタンの赤外線吸収を種々の溶媒中で測定した。

実験

赤外線吸収は Baird の自記分光器 (岩塩プリズム) によつて測定した。溶媒自身の吸収が強い波長領域では, 溶液の吸収曲線と溶媒のみの吸収曲線とは大して異ならず, 溶質の吸収曲線を知ることができない。従つて, 強い吸収帯を数多くもつ有極性の溶媒を用いた時には, 広い波長領域での測定は不可能であつた。

ジクロロエタン (以下 1, 2-ジクロロエタンをこのように略称する) は市販のものを再溜して沸点 83.4~83.6°C のものを測定に用いた。

考察 I. 液体及び溶液の吸収曲線について

種々の溶媒中におけるジクロロエタンのラマン効果についての実験によれば²⁾, ベンゼン中では異常に中間型の存在比が大きくなることがみられ, 更に, 双極子能率の測定結果から³⁾ ベンゼン

との間に complex compound の生成する可能性までも示唆されている。もし complex compound が生成するとすれば、デクロルエタン分子は中間型よりも、むしろシス型 (第 1 図の C-C 結合の上下につく Cl 原子が互いに重なりあつた形) に近い位置をとることが考えられる。分子型がシス型に近づくとすれば当然吸収帯の位置も変化することが予想される。又 complex compound を作るとすれば complex compound 自身の新しい吸収帯の出現も予想される。これらの点を明らかにするために、種々の溶媒中での 1, 2-デクロルエタンの赤外線吸収を測定した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 液体及び溶液中での吸収帯の位置 (cm⁻¹)

液 体	四 塩 化 炭 素 中	ベンゼン中	アセトニ トリル中	二硫化 炭素中
655 s				656
676 s				677
709 vs		709	709	710
768 m				766
880 vs		880	880	882
908 vw				910
941 vs	943	941	942	943
980 vw				
1008 w	1010			
1031 m	1030			
1124 vs	1124			
1140 w	1144			
1230 vs	1230	1229	1231	1230
1284 vs	1284	1283	1284	1284
1312 s	1310	1310	1312	1310
1430 vs	1430	1430		
1451 vs	1451	1451		
2870 w	2870			
2960 s	2960			
3000 vw?				

空欄の所は溶媒の吸収が強いため測定されなかつた。

第 1 表の結果では、ベンゼン中でも吸収帯の位置は、液体又は他の溶媒中での吸収帯の位置と実験誤差の範囲内で一致し、デクロルエタンの分子形は大した変化をうけていないとみられる。

又ベンゼン、デクロルエタン混合物の吸収曲線と、ベンゼン、デクロルエタン各、の吸収曲線を単に加え合わせたものとを比較すると、両者に差は認められず他に新しい吸収帯も出現していない。

ことが確かめられたので、このことから顕著な complex compound の生成は否定される。

尙第 1 表における液体の吸収帯の位置は、最近行われた Brown, Sheppard⁴⁾ の実験結果と完全に一致している。

考察 II. 両廻転異性体間の平衡について

今トランス型、中間型の分子数を N_t , N_g とし、異性体間のエントロピー差を ΔS , エネルギー差を $E_g - E_t = \Delta E$ とすると、平衡状態では

$$\frac{N_g}{N_t} = e^{\Delta S/k} \times e^{-\Delta E/kT} \quad (1)$$

が成立する。一方 optical density $D = I_n(I_0/I)$ は吸収係数を κ , 分子数を N , 吸収層の長さを l とすると、

$$D = \kappa N l \quad (2)$$

で表わされる。

従つて、両異性体の特性吸収帯 λ_t , λ_g で optical density を測定して、その比をとると

$$\frac{D_g}{D_t} = \frac{\kappa_g \cdot N_g \cdot l}{\kappa_t \cdot N_t \cdot l} = \frac{\kappa_g}{\kappa_t} \times e^{\Delta S/k} \times e^{-\Delta E/kT} \quad (3)$$

なる関係が成立する。種々の溶媒中での D_g/D_t を測定すれば、 κ_g/κ_t は溶媒を変えても変化しないとみられるから、 ΔS をも変化しないと仮定して、近似的に

$$D_g/D_t = C \times e^{-\Delta E/kT} \quad (4)$$

とおくことができる。ここに C は溶媒に関係しない常数である。

然るにこれら両異性体のエネルギー差は

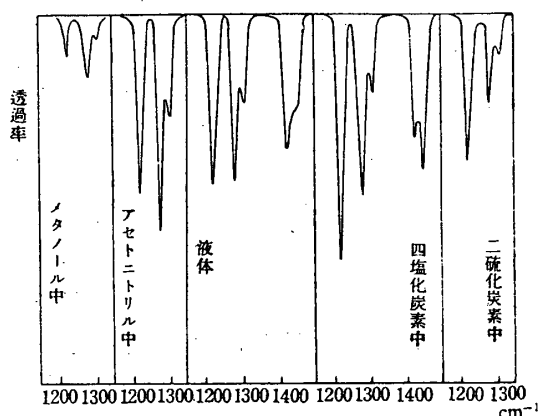
$$\begin{array}{ll} \text{気体で} & 1300 \text{ cal/mole}^5) \\ \text{液体で} & \sim 0 \text{ cal/mole}^6) \end{array}$$

なることが実測されている。それ故、液体での D_g/D_t を測定すれば、 ΔE も既知であるから、上式の定数 C は

$$C = (D_g/D_t)_{\text{liq}} \times e^{(\Delta E)_{\text{liq}}/kT} \quad (5)$$

として求められる。従つてこの定数 C を用いれば種々の溶媒中での ΔE の近似値を計算することができる。

第 2 図に種々の溶媒中での吸収曲線、及び液体での吸収曲線を示す。これらの吸収帯の中で、1230, 1451 cm⁻¹ はトランス型、1284, 1430 cm⁻¹ は中間型分子による吸収帯であるから、 λ_t , λ_g としては 1230 cm⁻¹ と 1284 cm⁻¹ との組、或いは



第2図 ジクロロエタンの赤外線吸収

1451 cm^{-1} と 1430 cm^{-1} との組を用いればよい。

(4) 式を用いるに当つて、溶質間の相互作用を消去するためには無限稀釈の状態での D_g/D_t を求める必要がある。

四塩化炭素、二硫化炭素はそれぞれ1500~1200 cm^{-1} 、1350~1200 cm^{-1} に強い吸収を示さないから、厚いセルを用いて、濃度のうすい所まで D_g/D_t を測定することができるが、これに反し、メタノール、アセトニトリルでは溶媒自身の吸収がこの領域でも強いので、余り低濃度まで D_g/D_t を測定することができなかつた。

四塩化炭素、二硫化炭素の無限稀釈溶液、及びアセトニトリル、メタノールの約10% 溶液での D_g/D_t の実測値から求めた ΔE の値を第2表に示す。第2表から、有極性溶媒中ではむしろ中間型の方が安定となることがみられ予想と一致する。

第2表 溶液中でのエネルギー差 ($E_g - E_t = \Delta E$)

溶媒	D_{1284}/D_{1230}	D_{1430}/D_{1451}	モル分率	ΔE cal/mole
液体	0.96	1.57	1.000	0
四塩化炭素	—	0.68	0.000	510
二硫化炭素	0.53	—	0.000	360
ベンゼン	0.68	—	0.024	200
メタノール	1.50	—	0.016	-260
アセトニトリル	1.60	—	0.056	-310

誘電率 ϵ なる媒質中での1,2-ジクロロエタンの両異性体のエネルギー差は、Onsager⁶⁾⁷⁾ の理論を用いると計算することができる。計算の結果、無極性溶媒中ではエネルギー差の実測値と計算値とは比較的よい一致を示した。

考察 III. 平衡に及ぼす濃度の影響

第2表では四塩化炭素、二硫化炭素の無限稀釈溶液中での D_g/D_t を示したが、この値は稀薄溶液中での D_g/D_t から外挿して求めたものである。又平衡に及ぼす濃度の影響をみるためには、種々の濃度での D_g/D_t を知る必要がある。

第3表に四塩化炭素、二硫化炭素の稀薄溶液中での D_g/D_t の測定値を示す。

第3表 無極性溶媒中における D_g/D_t

二硫化炭素溶液			四塩化炭素溶液			
モル分率	D_{1230}	D_{1284}/D_{1330}	モル分率	D_{1430}	D_{1451}	D_{1430}/D_{1451}
0.016	0.502	0.314	0.085	0.422	0.616	0.68
0.012	0.387	0.240	0.042	0.200	0.306	0.66
0.008	0.267	0.158	0.021	0.102	0.148	0.69
0.006	0.218	0.119	0.017	0.086	0.126	0.68
0.004	0.140	0.076				
0.003	0.110	0.058				
0.000		0.53	0.000			0.68

第3表をみると二硫化炭素溶液中で D_g/D_t が濃度が小さくなるとともに減少している。然しながらこの現象はトランス型-中間型の平衡が濃度によつて変化するのではなくて、1230 cm^{-1} の吸収の強さが Beer の法則に従つて変化しないためである⁸⁾。何となれば、1284 cm^{-1} の吸収帯の分子吸収係数 (D_{1284} をモル分率で除した値に対応する) が濃度によつて変化しないし、又更に濃度の大きい所で四塩化炭素溶液について測定した D_{1430}/D_{1451} が一定しているからである。平衡が濃度に依存しないで一定しているという事実は、トランス型-中間型の平衡が一次反応であつて

$$N_g/N_t = \text{const.} = e^{-\Delta F/RT}$$

とおいても差支えないことを示すものである。

又 Bishui はジクロロエタンの液体及び固体でのラマン効果の差異を両相における会合状態の差異によるものとしている⁹⁾。もしこの会合説が正しいとすれば、溶液の濃度を変化すると、当然会合状態も変化することが考えられるから、会合状態の変化に敏感なこれらの吸収帯(液体にみられる1451, 1430, 1312, 1284, 1230 cm^{-1} の5本の吸収帯の中、固体では1451, 1230 cm^{-1} の2本のみが残る)の相対強度も変化してよいはずであ

る。

然しながら、これらの吸収帯の相対強度は濃度変化を示さないから会合説は正しいものとは考えられない。

考察 IV. 1312 cm^{-1} の吸収帯について

以上の考察では $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ に出現する吸収帯の中、 $1230, 1451\text{ cm}^{-1}$ をトランス型、 $1284, 1430\text{ cm}^{-1}$ を中間型の吸収帯とし、 1312 cm^{-1} の吸収帯については言及しなかつた。

1312 cm^{-1} の吸収帯はラマン効果に出現する 1302 cm^{-1} のラマン線と大体一致し、然もこのラマン線が固体でも強く残っているため、一見トランス型に属する吸収帯の如く考えられる。然るに、種々の溶媒中での D_{1312}/D_{1284} (1284 cm^{-1} は中間型の吸収帯) を測定すると、溶媒の極性に無関係に大体 $0.33\sim 0.36$ と一定しているから、 1284 cm^{-1} の属する分子型、即ち中間型の吸収帯とみなされる。

最近 Brown, Sheppard がジクロロエタンの液体と固体との赤外線吸収を測定し、 $1284, 1312, 1430\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯が共に固体で消失することから、いずれも中間型に属する吸収帯であるとし

た⁴⁾。(固体ではトランス型のみが存在することは周知の事実である¹⁾)。この結論は我々の実験結果と完全に一致するものである。

終りに御指導を賜つた水島三一郎、森野米三両教授、島内武彦助教授に厚く感謝する。尙費用は主として文部省科学研究費によつた。

文 献

- 1) S. Mizushima: "Internal Rotation", *The Reilly Lecture, Notre Dame Univ. Press*, (1951).
- 2) S. Mizushima, Y. Morino, K. Higashi: *Sci. Pap. I. P. C. R.*, 25 (1934), 159.
- 3) 久保昌二: 理研彙報, 13 (1934), 1221.
- 4) J. K. Brown, N. Sheppard: *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952), 128.
- 5) T. Shimanouchi, H. Tsuruta, S. Mizushima: *Sci. Pap. I. P. C. R.*, 42 (1946), 165.
- 6) I. Watanabe, S. Mizushima, Y. Mashiko: *Sci. Pap. I. P. C. R.*, 40 (1943), 425.
- 7) Onsager: *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), 1486.
- 8) Powling, Bernstein: *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), 1815 も同じ結論をえている。尙彼等は二硫化炭素溶液等で、温度変化法によつて ΔE を求めている。
- 9) Bishui: *Indian J. Phys.*, 23 (1949), 1.

(1952年7月19日受理)