

3P094

1,2-Dichloroethylene の *cis* 体および *trans* 体の赤外吸収強度に及ぼす圧力効果

(立命館大・理工) ○磯貝 秀人, 加藤 稔, 谷口 吉弘

【序論】

回転異性平衡はもっとも簡単な化学平衡のひとつであり、もっとも基本的な分子の性質のひとつである。とくに、温度、圧力などの外的因子によって引き起こされる回転異性平衡への影響は、異性体分子の置かれた環境の変化に密接に関係している。回転異性平衡に関する分光学的手法において、平衡定数の温度依存性から反応エンタルピーが、圧力依存性から体積変化が見積もられる。これらは、溶液中の微視的な構造を反映する物理量である。一般に、異性体間の体積差 $\Delta V(i \rightarrow j)$ は Lambert-Beer 則を活用して各異性体に帰属される吸収帯の面積強度 (I) 比の圧力依存性から

$$\Delta V(i \rightarrow j) = -RT \left\{ \left(\frac{\partial \ln(I_j/I_i)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln(\epsilon_j/\epsilon_i)}{\partial p} \right)_T \right\}$$

見積もられる。ここで、一般にスペクトル強度を化学量論的に利用（強度から分子種の比率を分析）する場合、モル吸光係数の比は圧力の影響を受けないと仮定することが多い。しかしながら、このような仮定が成立するかどうかはあまり議論されていない。そこで、本研究では、回転異性平衡が存在しない分子として 1,2-Dichloroethylene を対象に、二硫化炭素溶媒中における *cis* 体および *trans* 体の C-Cl 非対称伸縮振動モードの赤外吸収強度に及ぼす圧力効果を測定し、各異性体のモル吸光係数の圧力依存性を見積もることで、異性体間のモル吸光係数の比に対する圧力依存性を考察することを目的とする。

【実験】

溶液の赤外吸収スペクトルは Perkin-Elmer Spectrum 2000 FT-IR Spectrometer で分解能 4 cm^{-1} にて記録し、293.2 K において 300 MPa まで測定した。溶液の濃度は $0.02 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ に調製し、その圧力依存性は溶媒である二硫化炭素の圧縮率¹⁾ から見積もった。容器は光路長の圧力依存性を見積もることのできる高压セル²⁾を使用した。Lambert-Beer 則から、光路長と濃度の圧力依存性を補正してモル吸光係数を見積もった。

【結果】

二硫化炭素溶媒中における 1,2-Dichloroethylene の *cis* 体および *trans* 体の C-Cl 非対称伸縮振動モードの赤外吸収観測バンドを Fig.1 に示す。*cis* 体および *trans* 体由来する吸収

位置はそれぞれ 847 cm^{-1} および 814 cm^{-1} であり³⁾, 圧力の増加に対して *cis* 体は低波数側に, *trans* 体は高波数側にシフトすることが観測された. この波数シフトの傾向の違いから, 溶媒が共通でも異性体により溶質-溶媒分子間相互作用に違いがあることがわかる. 一方, 吸収強度は圧力の増加に対して見かけ上増加しているように観測されるが, モル吸光係数の圧力依存性は *cis* 体および *trans* 体ともに負の傾向を示す. *cis* 体に対する *trans* 体の相対モル吸光係数の自然対数の圧力依存性を Fig.2 に示す. Fig.2 から明らかなように, 相対モル吸光係数の自然対数には圧力依存性が観測されるという結果が得られた.

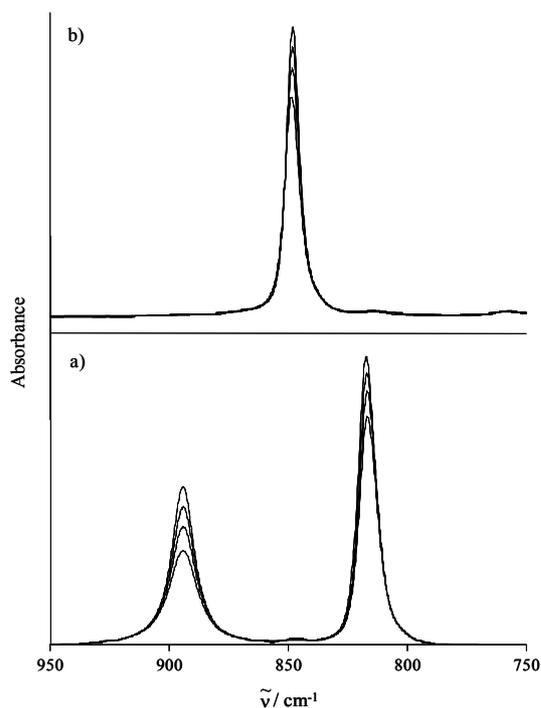


Fig.1. Infrared spectra of C-Cl asymmetric stretching mode of (a) *trans*- and (b) *cis*-1,2-dichloroethylene in carbon disulfide at 293.2 K. From bottom to top, pressure is 0.1, 100, 200, and 300 MPa, respectively.

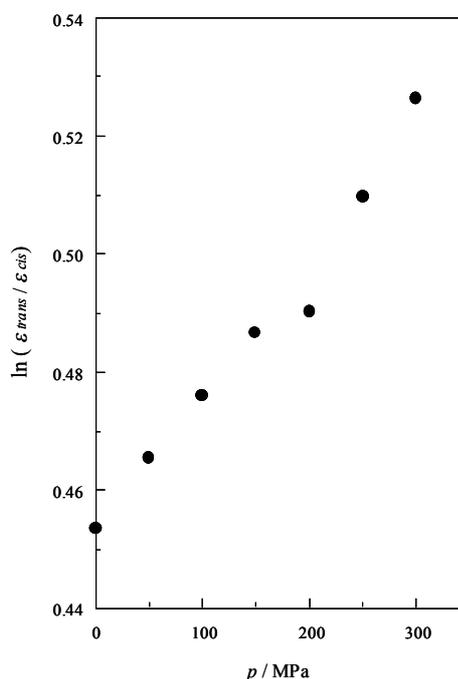


Fig.2. Relative molar absorption coefficient between *trans*- and *cis*-isomers of 1,2-dichloroethylene in carbon disulfide at 293.2 K.

【参考文献】

- 1) C. C. Chen and K. Vendam, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4577 (1980).
- 2) M. Kato and Y. Taniguchi, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4333 (1995).
- 3) H. E. Hallam and T. C. Ray, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1299 (1962).