

# 超音波スペクトロスコピーによる 1,2-ジブロモエタンの 回転異性化反応の研究

Ultrasonic Study on Rotational Isomerism in 1,2-Dibromoethane

関 互\*・崔 博坤\*・高木 堅志郎\*

Wataru SEKI, Pak-Kon CHOI and Kenshiro TAKAGI

## 1. はじめに

物質中を伝播する超音波の音速と吸収の測定は物性研究の有力な手段であり、特に  $10^8$  Hz 以上の高周波域での超音波の伝播特性は、分子レベルでの物性を反映する。分子の並進、回転、振動などすべての自由度は、非常に短い時間でエネルギーのやりとりをしており熱平衡状態にある。言いかえると、各自由度は同一の温度を持つことになる。ここでその物質中に超音波が伝播すると、局所的な断熱圧縮、膨張が起こり、並進自由度の持つエネルギーが周期的に変動する。ところがその他の自由度の持つエネルギーは、並進自由度とのエネルギーの交換に有限の時間を必要とするため位相遅れを生じる。これによって超音波の緩和現象が起き、エネルギー移動に要する時間の逆数に対応する周波数（緩和周波数と呼ぶ）を中心として音速、吸収が変化する。

回転異性緩和はそのような例の一つである。1,2-ジブロモエタン ( $\text{CH}_2\text{Br}$ )<sub>2</sub> のようなエタン誘導体は、C-C 結合を軸とした回転が可能であるが、Fig. 1 に示すように対向する Br の配置によってポテンシャルエネルギーが変化し、二種の安定な状態が存在する。その状態を *trans* 状態、*gauche* 状態と呼ぶ。常温では、1,2-ジブロモエタンは *trans* 状態の分子と *gauche* 状態の分子の混合系と見なすことができる。そしてその混合比は温度の関数であり、統計力学によって与えられる平均値のごく近傍でゆらいている。すなわちこの物質は、*trans*、*gauche* 異性体の混合比というもう一つの自由度を持っている。この自由度と並進自由度との間のエネルギー移動に伴う緩和が回転異性緩和である。その緩和時間は、回転異性化反応のエネルギー障壁の高さで決まり、緩和強度は異性体間のエネルギー差  $\Delta H$ 、体積差  $\Delta V$  などにより決まる。ここで異性体間の差を表す物理量はすべて *trans* 状態を基準にして考えることにする。

1,2-ジブロモエタンは回転異性体を持つ最も基本的な分子の一つであるため、ラマン散乱、<sup>1)</sup> 赤外吸収、<sup>2)</sup> NMR

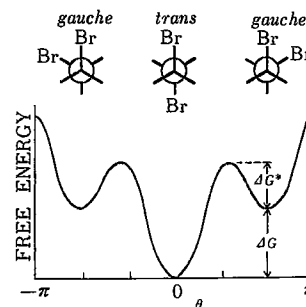


Fig. 1 Gibbs free-energy diagram as a function of angular displacement  $\theta$  for internal rotation in 1,2-dibromoethane.

<sup>3)</sup> などによる研究例は多い。しかし超音波による研究は、Piercy<sup>4)</sup> によるものが唯一の例である。その理由は常温で回転異性緩和の現れる数百 MHz～数 GHz という高周波域では精度のよい音速、吸収の測定法が無かったことによる。しかし HRB 法の応用は従来困難であった周波数域での測定を可能にし、より高精度の解析が期待できる。

われわれは HRB 法とプリュアン散乱、Pulse-echo-overlap 法を組み合わせることにより非常に広い周波数域における 1,2-ジブロモエタンの音速、吸収を測定し、回転異性による超音波緩和の機構を解明した。本報ではその結果について報告する。

## 2. 実験

1,2-ジブロモエタンの音速と吸収を、3 MHz では Pulse-echo-overlap (PEO) 法、<sup>5)</sup> 80 M～1.7 GHz では HRB (高分解能ブラッグ反射) 法<sup>6)</sup> および 3～6 GHz ではプリュアン散乱<sup>7)</sup> で測定した。PEO 法が超音波パルスの伝播距離と伝播時間から音速を求めるものであるのに対し、後二者は超音波による光の回折を利用した測定法である。このうち HRB 法は人工的に励起した音波からの回折光を光ヘテロダイン方式で検出する方法で、音速は 0.1%、吸収は 4% の精度で測定することができる。またプリュアン散乱では、熱的なフォノンによる回折を利用

\* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研究速報

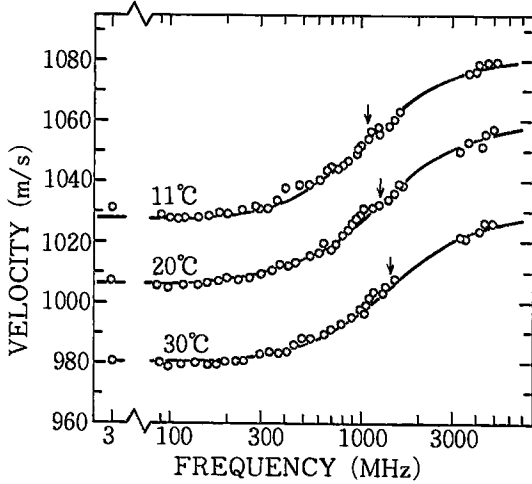


Fig. 2 Velocity dispersion in 1,2-dibromoethane.

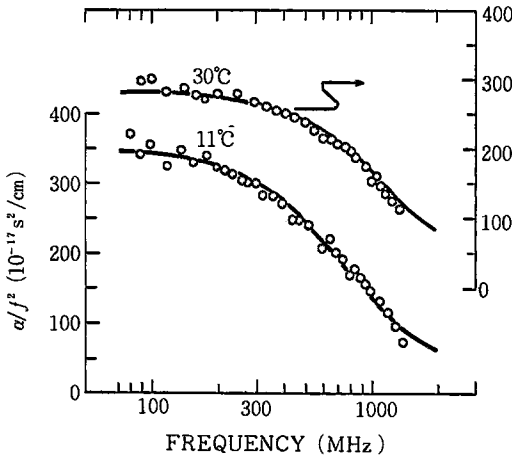


Fig. 3 Absorption  $a/f^2$  vs. frequency for 1,2-dibromoethane.

Table 1 Relaxation Parameters in 1,2-dibromoethane

$T$ (°C)	$V_0$ (m/s)	$V_\infty$ (m/s)	$f''$ (GHz)	$\epsilon$	$A$ ( $\times 10^{-17}$ s <sup>2</sup> /cm)	$B$	$f'$ (MHz)
11	1028	1082	1.08	.0975	327	21.9	736
20	1006	1058	1.25	.0958	304	20.7	892
30	980	1030	1.42	.0942	270	19.4	1090

用する。温度は 11°C, 20°C, 30°C の 3 点であり,  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  の範囲に制御されている。試料は東京化成工業のスペクトル級試薬をそのまま用いた。

3. 結果と解析

1,2-ジプロモエタンの音速の測定結果を Fig. 2 に, また吸収を Fig. 3 に示す。1 GHz 付近に, 超音波の緩和現象を示す音速分散と吸収変化が現れている。超音波緩和

理論によると, 音速  $V$  と吸収  $a/f^2$  は次式で表される。<sup>9)</sup>

$$V = V_0^2 + \frac{\epsilon/(1-\epsilon)}{1+(f''/f')^2} \quad (1)$$

$$\frac{a}{f^2} = \frac{A}{1+(f/f')^2} + B \quad (2)$$

ここで  $f', f''$  はそれぞれ吸収, 音速の緩和周波数,  $V_0$  は音速の低周波極限值,  $A$  は吸収変化の大きさ,  $B$  は粘性による古典吸収である。  $\epsilon$  は緩和強度であり次式で定義される。

$$\epsilon = (V_\infty^2 - V_0^2)/V_0^2 \quad (3)$$

ここで  $V_\infty$  は音速の高周波極限值である。これらの緩和パラメータを, 実験値と最もよく一致するように決めて, Fig. 2 と Fig. 3 の上に緩和の理論曲線として示した。そのパラメータを Table 1 に示す。

一般に会合性のない有機液体において数 GHz 域に超音波の緩和を生じる機構としては, 回転異性緩和のほかには振動緩和がある。しかしこの場合, 1 GHz 付近の超音波の緩和は振動緩和によるものとは考えられない。以下にその理由を簡単に述べる。

振動緩和では, 温度が上昇すると緩和強度は増加するが, この結果を見ると逆に減少している。また, 1,2-ジプロモエタンの分子内振動モード<sup>7)</sup> から, この緩和が振動緩和であると仮定した場合の緩和強度を理論的に計算すると, 実験で観測された緩和強度の 1.6 倍となり過大である。Piercy<sup>4)</sup> は, 1,2-ジプロモエタンの吸収を  $-40^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$  の温度範囲で測定し, 回転異性化反応による緩和を見いだしている。彼の結果を常温付近まで外挿すると, われわれの得た緩和周波数と一致する。また彼はこの試料をアセトンと混合して実験を行っているが, その濃度は緩和周波数にはほとんど影響しておらず, 濃度に敏感な現象である振動緩和<sup>9)</sup> とは考えにくい。したがって, この実験で観測された緩和は回転異性緩和と考えるのが妥当である。

次にこの実験結果から熱力学パラメータを導く。Eyring の絶対反応速度論<sup>10)</sup>によると, *gauche* 状態の分子の活性化自由エネルギー  $\Delta G^*$  とその反応速度  $k_{gt}$  の間には次の関係がある。

$$k_{gt} = (kT/h)\exp(-\Delta G^*/RT) \quad (4)$$

ここで  $h$  はプランク定数,  $k$  はボルツマン定数,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度である。この式において, 因子  $\exp(-\Delta G^*/RT)$  は活性化状態の分子の濃度,  $kT/h$  は分子がエネルギー障壁を越える頻度である。

*trans* 状態の分子の活性化自由エネルギー  $\Delta G^* + \Delta G$  は  $\Delta G^*$  と比べて大きく, この分子の反応速度  $k_{tg}$  は,  $k_{gt}$  と比べて十分小さく  $k_{tg}$  の緩和周波数への寄与は以下の解析では無視できる。したがって緩和周波数  $f_c$  は, 次式で

研究速報

表される。

$$f_c = k_{gt}/2\pi = (kT/2\pi h)\exp(-\Delta G^*/RT) \\ = (kT/2\pi h)\exp(\Delta S^*/R) \\ \times \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (5)$$

ここで  $\Delta H^*$  は *gauche* 状態の分子の活性化エネルギー (エンタルピー),  $\Delta S^*$  は活性化エントロピーである。したがって  $\ln(f_c/T)$  vs.  $T^{-1}$  のプロットは直線になり, その傾きから  $\Delta H^*$  は 3.0 kcal/mol と求まる。

次に緩和強度  $\varepsilon$  は, 異性体間のエネルギー差  $\Delta H$ , エントロピー差  $\Delta S$ , 体積差  $\Delta V$  に依存する量として次式のように書くことができる。<sup>9)</sup>

$$\varepsilon = \frac{(\gamma-1)C_i}{C_{P\infty}} \left(1 - \frac{\Delta V}{V} \frac{C_p}{\Delta H\theta}\right)^2 \quad (6)$$

$$C_i = 2R \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{\exp(-\Delta G/RT)}{[1 + 2 \exp(-\Delta G/RT)]^2} \quad (7)$$

(6)式において  $C_i$  は, 分子が *trans*, *gauche* という二状態を取りうることによる内部比熱であり, (7)式の係数 2 は *gauche* 状態が二重に縮退していることによる。  $C_p$  は定圧比熱<sup>11)</sup>  $\theta$  は密度<sup>12)</sup>から求めた熱膨張率, また  $C_{P\infty}$  は比熱の非緩和分 ( $C_p - C_i$ ) を意味する。比熱比  $\gamma$  は音速の低周波極限值  $V_0$  を用いて,

$$\gamma = C_p/C_v = 1 + V_0^2 \theta^2 T/C_p \quad (8)$$

から求めた。(4)式の  $\Delta G$  は異性体間の Gibbs 自由エネルギー差で,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  と書くことができる。

(6)式からわかるように緩和強度  $\varepsilon$  は緩和比熱  $C_i$  にほぼ比例する。  $C_i$  は温度  $T$  に大きく依存し  $T = \Delta H/2.4R$  の温度で最大となり, それより高温側でも, また低温側でも単調に減少し, 高温極限と低温極限で 0 になる。

実験から得られるのは,  $\varepsilon$  の大きさと, その温度依存性であるが,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta S$  のすべてを決定することはできない。そこで  $\Delta S = 0$ , すなわち  $\Delta G = \Delta H$  と置いて,  $\Delta H$  と  $\Delta V$  を求めた。この前提の妥当性については次節で議論する。  $C_p \gg C_i$  であるので  $C_{P\infty} = C_p$  と近似して(6)式を変形すると,

$$\frac{\varepsilon C_p}{\gamma-1} = \left(1 - \frac{\Delta V}{V} \frac{C_p}{\Delta H\theta}\right)^2 C_i \quad (9)$$

ここで体積差の寄与を表す右辺の括弧内の温度依存性は非常に小さいので一定値とみなす。そこでまず,  $C_i$  を(7)式を用いて数値計算する。  $\Delta H$  をパラメータとして値を少しずつ変化させれば,  $C_i$  の理論曲線群ができる。それに対して  $\ln\{\varepsilon C_p/(\gamma-1)\}$  vs.  $T^{-1}$  のプロットを行って, その傾きが測定点で一致しているものを  $C_i$  の曲線群の中から選ぶ。その曲線の  $\Delta H$  が求めるべきエネルギー差である。また  $C_i$  と  $\varepsilon$  の大きさの比から  $\Delta V$  が求まる。理論曲線と実測値のプロットを Fig. 5 に示す。得られた値は,  $\Delta H = 1.3$  kcal/mol,  $\Delta V/V = -0.05$  である。計算に使われた熱力学諸量を Table 2 に示す。

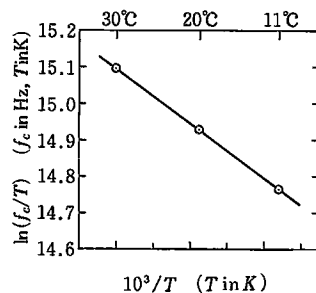


Fig. 4 Plot of  $\ln(f_c/T)$  vs.  $10^3/T$  for 1,2-dibromoethane.

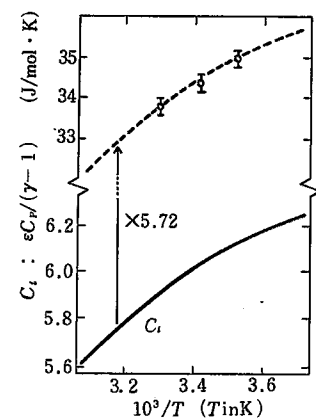


Fig. 5 Values of  $\varepsilon C_p/(\gamma-1)$  observed at three temperatures. The solid line represents the relaxing specific heat theoretically evaluated with  $\Delta H = 1.3$  kcal/Kmol, which is best fitted to the experimental points if multiplied by 5.72, as shown by the dashed lines.

Table 2 Thermodynamic values in 1,2-dibromoethane

T (°C)	$C_p$ (J/mol K)	$\gamma-1$	$\Delta H$ (kcal/mol)	$C_i^*$ (J/mol K)	$\frac{\varepsilon C_{P\infty}}{\gamma-1}$ (J/mol K)	$\left(1 - \frac{\Delta V}{V} \frac{C_p}{\Delta H\theta}\right)^2 \Delta V/V$
11	135.6	.3778	1.3	6.10	33.42	5.46
20	135.9	.3789		6.02	32.84	
30	136.2	.3797		5.89	32.32	

(\*) Derived from eq. (7).

#### 4. 議 論

回転異性体間のエネルギー差を求めるためには, ラマン散乱, 赤外吸収, NMRなど多くの方法がある。超音波緩和もその一つであるが, この方法では異性体間の体積差  $\Delta V$ , エントロピー差  $\Delta S$  が緩和強度に影響するため解析はやや注意を要する。この体積差の項は今まで無視されることが多く, 単に比熱の緩和 (熱緩和) として解析

研 究 速 報

が行われた。しかしこの実験で観測された 1,2-ジプロモエタンの超音波緩和の大きさは、純粋な熱緩和と考えた場合の約 5 倍となる。そこで前節では  $\Delta V \neq 0$  と  $\Delta S = 0$  という前提のもとに解析を行った。以下この点について考察する。

一般に, *trans* 状態, *gauche* 状態といってもそれぞれ多数のミクロな状態の集合であり, その状態数の比によってエントロピー差  $\Delta S$  が決まる。ただしここで *gauche* 状態の二重縮退によるエントロピーは, (7) 式の係数 2 の中にすでに入っており, ここでいうエントロピー差の中には含まれない。 $\Delta S$  は当然  $C_i$  の値に影響するが, 体積差を考えずに  $\epsilon$  の大きさを説明するためには,  $\Delta S$  は約 13 J/mol K でなければならないので, 常識的には考えにくい。ここで  $\Delta S$  の理論的な評価を試みる。 $\Delta S$  は, (i) 回転の慣性モーメントの変化, (ii) 分子内振動モードの振動数変化, (iii) 分子間相互作用の変化, などにより生じる。(iii) については評価する手段が無いが, おそらく (i), (ii) によるものより小さい。(i), (ii) は文献 (2), (13) のデータ, 文献 (14) の式を用いて計算することができる。その結果は, 20°C では  $\Delta S = -1.42$  J/mol K となる。しかし, もしこの値を採用しても,  $C_i$  の値が約 0.84 倍になるだけで, 前節の解析方法では  $\Delta H$  は変化しない。また,  $\Delta V/V$  は  $-0.06$  となる程度で実験誤差内のちがいである。したがって  $\Delta S$  を無視する近似はこの場合妥当である。

次に  $\Delta V$  であるが, もし  $\Delta V < 0$  であれば純粋な熱緩和 ( $\Delta V = 0$ ) の場合よりも緩和強度は大きくなるのが (3) 式からわかる。1,2-ジプロモエタンの異性体間の体積差については, Taniguchi<sup>15)</sup> らが高圧下のラマン散乱によって求めた報告がある。彼らは有機溶媒中での 1,2-ジプロモエタン (モル濃度 10~30%) からの *gauche*, *trans* 状態分子からの散乱光強度の比が圧力によって変化することを示し, 体積差  $\Delta V/V$  として  $-2\% \sim -5\%$  という値を出している。超音波による測定例では, Wyn-Jones<sup>16)</sup> らが, 1,1,2-トリクロロエタンを数種の有機溶媒中で測定し,  $-1\% \sim -6\%$  という体積差を見だしている。これらは我々の結果と矛盾しない。

最後に異性体間のエネルギー差  $\Delta H$  について述べる。われわれの  $\Delta H = 1.3$  kcal/mol という値は, 種々の仮定と測定精度から考えて  $\pm 20\%$  の誤差を含む。 $\Delta H$  を他の分光学的方法で求めた値と比較すると, Hiraishi<sup>17)</sup> らのラマン散乱による測定では,  $0.91 \pm 0.08$  kcal/mol, Tanabe<sup>2)</sup> らの赤外吸収による測定では  $1.08 \pm 0.15$  kcal/mol, また NMR では Abraham<sup>3)</sup> らにより 0.81

kcal/mol という値が与えられている。われわれの結果は, 測定精度を考えれば, これらの結果とほぼ満足すべき一致を示している。

結論として, この実験で見出された 1,2-ジプロモエタンの超音波の緩和は, *trans-gauche* の異性化反応による比熱  $C_i$  の熱緩和と異性体間の体積差  $\Delta V$  による体積緩和の双方の寄与によるものであるということが明らかになった。

超音波緩和により回転異性化反応を研究する場合, 温度は最も重要なパラメータである。したがってより精密な解析を行うためには, 各点での測定精度を上げるだけではなく, 測定温度範囲の拡大が必要である。そのためにわれわれは低温用の試料セルを試作した。このセルを用いて同様な回転異性による超音波緩和が期待される 1,2-ジクロロエタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) の測定を準備中である。

最後に, 本研究の遂行に当たり有益な助言をいただいた根岸勝雄教授に感謝いたします。

(1982 年 7 月 20 日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) J. Hiraishi and T. Shinoda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 48 (1975) 2385
- 2) K. Tanabe, J. Hiraishi and T. Tamura: J. Mol. Struct., 33 (1976) 19
- 3) R. J. Abraham and G. Gatti: J. Chem. Soc. (B), (1969) 961
- 4) J. E. Piercy: J. Chem. Phys., 43 (1965) 4066
- 5) E. P. Papadakis: J. Acoust. Soc. Am., 42 (1976) 154
- 6) K. Takagi and K. Negishi: J. Phys. D: Appl. Phys., 15 (1982) 757
- 7) 小沢, 高木, 崔, 根岸: 生産研究, 33 (1981) 30
- 8) A. J. Matheson: *Molecular Acoustics*, (Wiley, London, 1970)
- 9) P.-K. Choi, K. Takagi and K. Negishi: Phys. Lett., 86 A (1981) 173
- 10) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: *Theory of Rate Processes*, (McGraw-Hill, New York, 1941)
- 11) K. S. Pitzer: J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 331
- 12) *International Critical Tables*, (McGraw, New York, 1928) vol. 3
- 13) M. Odan, S. Mizushima and Y. Morino: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 40(1942) 100
- 14) S. Mizushima: *Structure of Molecules and Internal Rotation*, (Academic, New York, 1942)
- 15) Y. Taniguchi, H. Takaya, P. T. T. Wong and E. Whalley: J. Chem. Phys., 75 (1981) 4815
- 16) K. R. Crook and E. Wyn-Jones: J. Chem. Phys., 50 (1969) 3445