

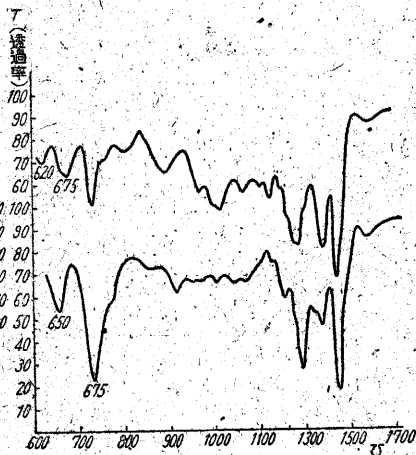
速報 16

高級アルコールの鹽素置換およびその生成物の赤外線吸収スペクトルによる分析

浅原 照三・金武 克己

高級アルコールの鹽素置換は条件によつて-OH基がその位置でClに置換されるとはかぎらないことが多い。しかも普通の物理恒数では生成物の識別はおろか成分の分析はほとんど不可能である。

脱水觸媒として無水鹽化亜鉛を用い、*n*-オクチルアルコールおよびメチルヘキシルカルビノールに120~130°Cで乾燥鹽化水素を通ずる時に生成するモノクロロオクタンにつき1-クロロオクタンと2-クロロオクタンの混合比を赤外線吸収スペクトルを用いて分析した。それぞれの標準純粋試料として、前記二種のオクチルアルコールに室温で鹽化チオールを反應させて得られた1-クロロオクタンと2-クロロオクタンを正確に取出して用いた。これらの赤外線吸収スペクトルは第1圖の通りである。C-Cl結合の吸収は1-ク



第 1 圖

ロオクタンでは650 ν と725 ν 、2-クロロオクタンでは620 ν と675 ν (600 ν もあると思われるが測定可能範囲外)である。したがつて650 ν と675 ν をキーバンドとして分析を行つた。A, Bの二成分系では或る波長 λ_1 での透過率をT%とするとオプティカルデンシティーは次のようになる。

$$D_{\lambda_1} = \log_{10} \left(\frac{100}{T} \right) = k_{1A} C_A t + k_{1B} C_B t \quad (1)$$

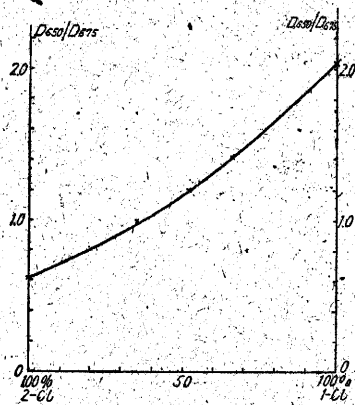
ここに k_{1A} , k_{1B} はそれぞれ純成分A, Bの λ_1 での吸収係数、 t はセルの厚さ、 C_A , C_B は濃度で $C_A + C_B = 1$ である。 λ_1, λ_2 をキーバンドとする時、 D_{λ_1} と D_{λ_2} の比を取ると、

$$(D_{\lambda_1}/D_{\lambda_2})_{\text{mix}} = \frac{k_{1A} C_A + k_{1B} C_B}{k_{2A} C_A + k_{2B} C_B} \quad (2)$$

(tは消去される)

故に純粋なA, Bについて同一の厚さ t で λ_1, λ_2 での D_{λ_1} と D_{λ_2} を求め(1)に依り k_{1A} 等を求めそれを(2)に代入して種々な C_A , C_B について $(D_{\lambda_1}/D_{\lambda_2})$ の値を求めることができる。

これを圖示したのが第2圖である。したがつて分析に當つては任意の厚さのセルで吸収スペクトルを求めその透過率から $(D_{\lambda_1}/D_{\lambda_2})$ の値を求め第2圖より C_A , C_B を求めることができる。



第 2 圖

混 合 比	(D/D)calc	(D/D)obs	分 析 比
1-Cl 52% 2-Cl 48%	1.22	1.20	1-Cl 50% 2-Cl 50%
1-Cl 65% 2-Cl 35%	1.42	1.44	1-Cl 66% 2-Cl 34%
1-Cl 34% 2-Cl 66%	0.99	1.00	1-Cl 35% 2-Cl 65%

モノクロロオクタンについての分析結果は、鹽化亜鉛のみを用いた時には*n*-オクチルアルコールから生成したものは1-クロロオクタンの他に6%の2-クロロオクタンをふくみ、メチルヘキシルカルビノールから生成したものは1-クロロオクタンをほとんどふくまず、又二級アルコールなる故反應速度は前者にくらべて極めて早い。さらに前者の場合、過酸化物として過酸化ベンゾイルを少量添加する時に2-クロロオクタンの含有量が僅かに減少するが反應が緩慢になるきらいがある。収率はいずれの場合も75%程度である。又未反應のアルコールをふくむ時には3380 ν 附近に-OHの吸収があらわれるから、その時は三成分系として分析せねばならない。 $(D_{\lambda_1}/D_{\lambda_2})$ の値によつて、炭素数の異つたアルキルクロライドについても類推することが可能である。