

化学問題 II

以下の英文は 1,2-dihalogenoethane という化合物を用い、回転異性体について非常に多くの研究が行われた水島三一郎先生が書かれた論文を抜粋し、一部改変したものである。次の英文 (a) (b)、語句説明 (イ) (ロ)、および実験データ (ハ) を読んで、問 1～問 10 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(a) A molecule containing N -atoms has $3N-6$ normal vibrations⁽¹⁾ (in the case of a linear molecule $3N-5$) and, therefore, even if all of them are allowed in the Raman effect⁽²⁾ by the selection rule,⁽³⁾ there cannot in general be observed more than $3N-6$ Raman lines (fundamental frequencies). The overlapping by other lines (the accidental coincidence of some frequencies) may further reduce the apparent number of Raman lines.

It is, therefore, remarkable to find the number of lines much larger than this value for molecules having internal rotation axes and we have to conclude that such molecules should have more than one conformation.⁽⁴⁾ The molecules of 1,2-dihalogenoethanes in the liquid and gaseous states belong to such a category as will be seen from the experimental results obtained by Mizushima *et al.* shown in Fig. 1.

In the solid state, however, the Raman lines are materially reduced in number, as shown in Fig. 1, and the spectra can be explained by considering only one molecular conformation. It seems, therefore, advantageous to start the study of internal rotation by determining the molecular conformation in the solid state.

From a comparison of the solid spectra of Fig. 1 among themselves, it is readily seen that the number of Raman lines of the molecules with two like halogen atoms is smaller than that of the molecules with two different halogen atoms. For example, in the region of the carbon-halogen stretching frequencies⁽⁵⁾ ($500 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$) there have been observed two Raman lines for the latter, but only one for the former. Therefore, the stable conformation of the molecule with two like halogen atoms in the solid state can be considered to have ①a center of symmetry, since in this case only the symmetric vibration is allowed in the Raman effect. We call this conformation the trans form which is a staggered form with two halogen atoms as far apart as possible (see Fig. 3a). The Raman-active normal frequencies calculated for this form can be shown to be in good agreement with those actually observed in the Raman effect. Therefore, we have to conclude that there is only one significant potential minimum in one complete rotation about a C-C single bond as axis and all the molecules in the solid state tend to assume the trans form corresponding to this minimum. All the conformations corresponding to other positions of internal rotation are unstable or far less stable than the trans form.

Now since all the spectral lines observed in the solid state remain almost unchanged in frequency in the liquid state, it is concluded that the trans form is a stable conformation in the liquid state, although there may be another conformation giving rise to the Raman lines which are observed in the liquid state only. As to these lines, they may be assigned to vibrations of the trans form which become active owing to the distortion of molecules by the more irregular interaction between molecules in the liquid state. Mizushima *et al.* have shown by the more careful measurement of the Raman effect that such is actually the case for a few lines observed only in the liquid state. For example, the weak Raman lines of 1,2-dichloroethane observed at 223 cm^{-1} and at 709 cm^{-1} should be forbidden by the selection rule, since both of them are assigned to the vibrations antisymmetric to the center of symmetry of the trans form. They are considered to become active because of the distortion of molecules in the liquid state. However, we can show by the infrared measurement⁽⁶⁾ that most of the lines observed only in the liquid state should be assigned to normal vibrations of another conformation.

②So far as the Raman effect is concerned, the simplest proof of the existence of the second stable form and the simplest method for the determination of this form would be provided by the measurement of tetra- and penta-substituted ethanes, e.g. $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CCl}_3$, $\text{C}_1\text{H}_2\text{C}-\text{CCl}_3$ etc. According to the Raman measurements made by Mizushima *et al.* for these substances, there has been observed no difference between the spectra of

the liquid and solid states and the number of the observed lines is small enough to be explained on the basis of only one molecular conformation.

We can see from the potential minima of the internal rotation of such molecules would correspond to the three conformations as shown in Fig. 4. These conformations are identical and therefore, if the internal state of such a molecule is changed from any one of them to another, no change in the Raman spectrum will be observed. Experimentally no change in the Raman spectrum is observed.

It is very probable then that there are similar potential minima in one complete internal rotation of 1,2-dihalogenoethanes, the corresponding molecular conformations being shown in Fig. 3 and that we can assign the Raman lines observed only in the liquid state to the conformations b and c of Fig. 3, which are the other staggered varieties obtained by rotating one end of the trans form through an angle of $\pm 120^\circ$. Let us call these two conformations the gauche forms.

Sanichiro Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press, New York (1954) から抜粋、一部改変

“Reprinted with permission from Elsevier”

- (1) normal vibration : 基準振動
- (2) Raman effect : ラマン効果
- (3) selection rule : 選択律
- (4) conformation : 立体配座
- (5) stretching frequency : 伸縮振動数
- (6) infrared measurement : 赤外測定

語句説明（イ）：ラマン効果

物質に光を照射すると、散乱される光のほとんどは入射光と同じ波長の光である。しかし、散乱光の一部は、入射光から波長がずれた光となる。これがラマン効果である。この現象は 1928 年にインド、カルカッタ大学のラマンとクリシュナンによって発見された。ラマン散乱は物質中の原子やイオン、分子の回転によるので、入射光と散乱光との波長の違いから分子の振動・回転についての情報が得られる。分子の振動とはその分子を構成している原子核の相互の振動のことである。また赤外線を物質に照射し、その吸収スペクトルを測定することでも、分子の振動・回転に関する情報が得られる。物質に存在するすべての基準振動がすべてラマンスペクトルや赤外吸収スペクトルとしてあらわれるものではなく、選択律に従って許されるものだけが観測される。ラマンスペクトルの横軸は一般的には波長の逆数である波数で表される。測定に用いた光の波長が 488nm ($= 488 \times 10^{-9}\text{m}$)であった場合、波数は 20492 cm^{-1} となる。実際の横軸の値は測定に用いた光の波数を 0 cm^{-1} とし、そこからどれだけ離れた波数のところでスペクトルが得られたか、という形で表現される。

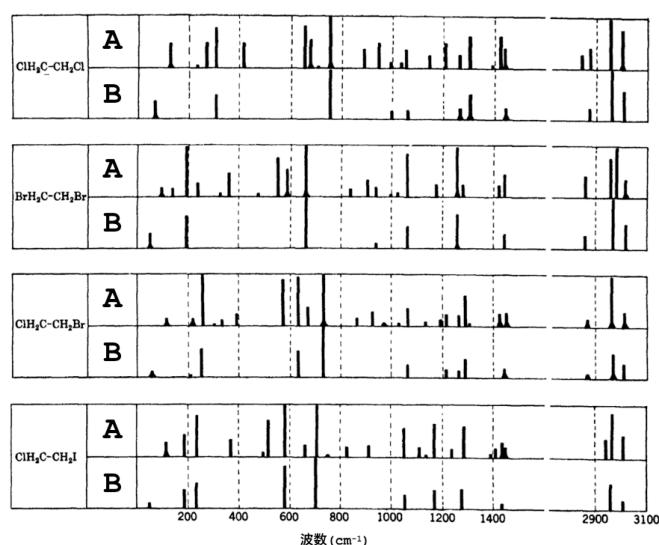


Fig. 1 Raman spectra of 1,2-dihaloethanes in the liquid and solid states.

語句説明 (口): 回転異性体

1,2-dihaloethane ($\text{XH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$) においては Fig. 2 に示すように C^1 と C^2 の間の炭素-炭素結合を回転させることができる。この回転は二面角で定義する。二面角 (dihedral angle) とは $\text{X}^1-\text{C}^1-\text{C}^2$ によってできる平面 Y および $\text{C}^1-\text{C}^2-\text{X}^2$ によってできる平面 Z がなす角 θ のことである (Fig. 2a)。Fig. 2a の左側から C^1-C^2 結合に沿って眺めて見たものが Fig. 2b であり、 X^1 と X^2 が重なるときの θ の角度を 0 度と定義する。すなわち Fig. 3d の cis form のときに $\theta = 0$ 度、Fig. 3a の trans form のときに $\theta = 180$ 度、Fig. 3b および Fig. 3c の gauche form のときに $\theta = 60$ 度および 300 度となる。Fig. 3 に示されたように同一分子でありながら二面角の違いによって原子の 3 次元的な配置が異なる関係にあるものを回転異性体という。 θ の回転とともに立体配座が変化すると、 θ の変化に伴って化合物がもつエネルギーも変化する。そして立体構造的に安定なものほどエネルギーは低くなる。

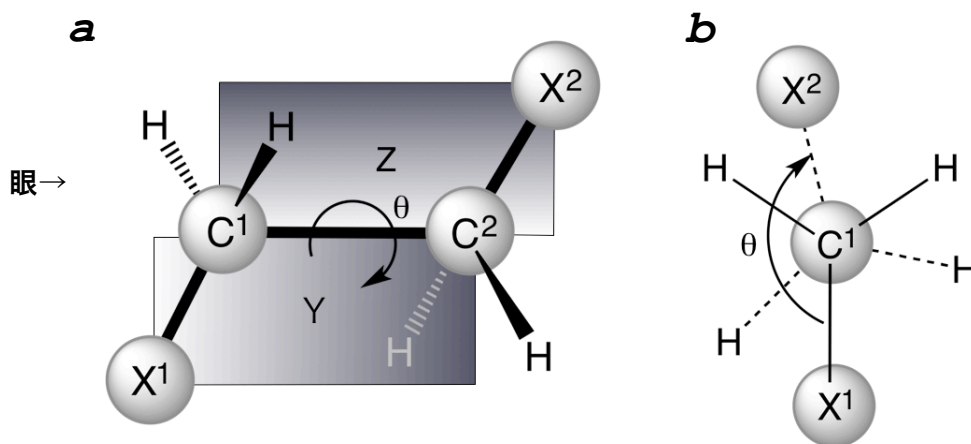


Fig. 2 The definitions of the dihedral angle.

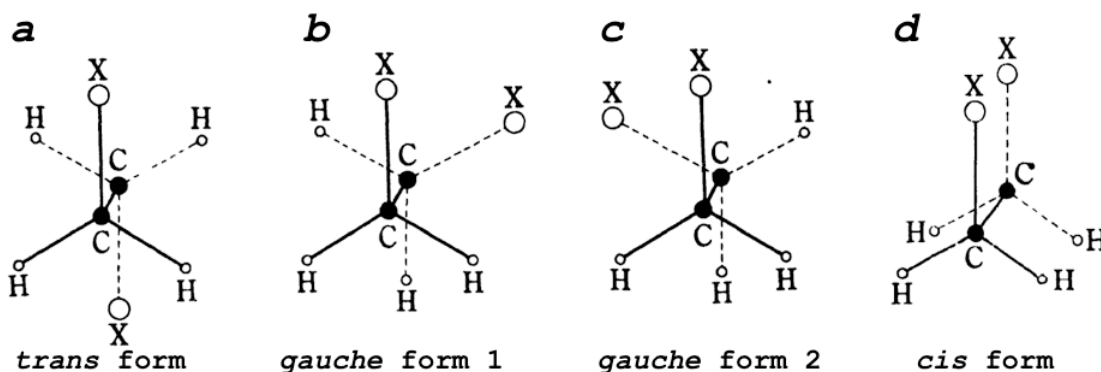


Fig. 3 The conformations of 1,2-dihaloethanes as viewed along the C-C axis.

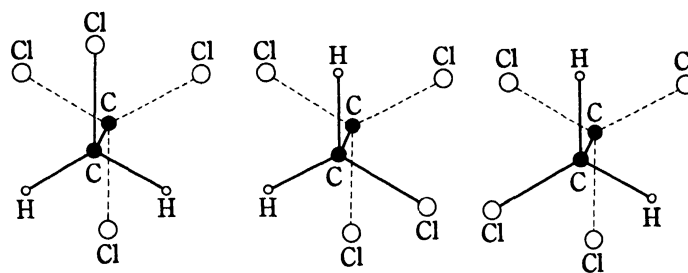


Fig. 4 Stable conformations of 1,1,1,2-tetrachloroethane.

実験データ (ハ)

表 1 はジクロロエタン型分子 ($\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) の液体状態および気体状態における trans form と gauche form のエネルギー差: ΔE (キロカロリー/モル) を測定したものである。また、Fig. 5 は Fig. 4 に示した 1,1,1,2-tetrachloroethane の二面角に対するエネルギーの関係を示したものである。

表 1 ジクロロエタン型分子の液体、気体状態での trans form と gauche form のエネルギー差 (ΔE)

	ΔE (気体)	ΔE (液体)
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1.2	0 ^[1]
$\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	1.8 ^[2]	0.75
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	-0.95 ^[3]	測定値なし

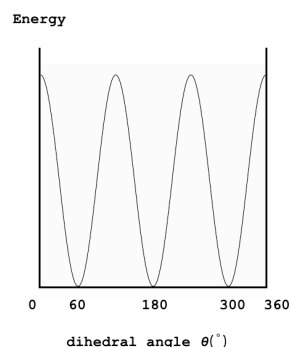


Fig. 5 Relationship between dihedral angle and energy of 1,1,1,2-tetrachloroethane.

- 問 1 Fig. 1 のラマンスペクトル中の A,B は固体あるいは液体状態のいずれかである。適切な語句を記せ。
- 問 2 1,2-Dihaloethanes は固体および液体状態において Fig. 3 に示した 4 つのいずれかの回転異性体として存在する。それぞれの状態における適切な構造を (a) trans form, (b) gauche form 1, (c) gauche form 2, (d) cis formの中から選び、その記号を回答欄に記せ。ただし、各欄とも答えは一つとは限らない。
- 問 3 Fig. 3 に示した 4 つの回転異性体をエネルギー的に安定な順に並べよ。
- 問 4 2 番目に安定である構造を明らかにするために下線部②に示したような実験が行われた。この当時、現在では不安定であると考えられる構造が安定であるとも考える人も多かった。この実験を行うとなぜ 2 番目に安定である構造がわかるか、答えなさい。
- 問 5 1,2-dichloroethane ($\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$) に不斉炭素が存在するかどうか、答えよ。
- 問 6 $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ の 4 つの回転異性体 (a) trans form, (b) gauche form 1, (c) gauche form 2, (d) cis formの中で、互いに鏡像の関係にあるものをすべて選び、その記号を回答欄に記せ。
- 問 7 下線部①に示した対称とはどのようなものであるか、 $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ の立体構造を図示しながら説明せよ。
- 問 8 表 1 に示した $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ の液体状態 [1]、 $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ の気体状態 [2] の値を参考にし、二面角とエネルギーの関係について、Fig. 5 を参考にしながらそれぞれ図示せよ。
- 問 9 表 1 に示した $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ の気体状態 [3] の ΔE (気体) の符号は他のものと逆符号になっている。これはどのようなことを意味していますか、説明せよ。

(b) Some physical chemists tend to tackle well-defined and finite problems that appear to be soluble with the methods and evidence available, probably because they consider that an accumulation of such solutions will throw light upon the larger issues. In a sense they may be right, but at the same time one fears that the result may turn out to be just a linear extension of the same problem which contains nothing new. On the other hand, there is another group of physical chemists who tackle problems which appear to be chaotic, and from this chaos⁽⁷⁾ they try to extract a cosmos⁽⁸⁾ which contains something new. Evidently it is necessary for this group of chemists to see things as a whole, to which the Eastern mentality may render service. In the past their mentality put Easterners at a disadvantage in the development of natural sciences as stated above, but after they met the Westerners, and particularly after they succeeded in introducing conceptual and well-defined terms in their own language without losing their traditional culture, it is to be hoped that the Eastern mentality may contribute something to the further development of physical chemistry.

Sanichiro Mizushima, A History of Physical Chemistry In Japan, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 1-14 (1972) から抜粋

“Reprinted with permission from the Annual Review of Physical Chemistry, Volume 23 © 1972 by Annual Reviews, <http://www.annualreviews.org>.”

(7) chaos : 混沌、無秩序

(8) cosmos : 秩序

問 10 筆者は Physical chemist（物理化学者）としてどのようなことが重要であると文章 (b) で述べているか答えよ。