

Über die innermolekulare Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung.

Von San-ichiro MIZUSHIMA und Yonezo MORINO.

(Eingegangen am 11. November 1941.)

Problemstellung und Schluss. Zur Erklärung der Isomeriefälle hat die klassische Stereochemie die Vorstellung entwickelt, dass Molekülteile, die durch eine doppelte C=C-Bindung miteinander verknüpft sind, gegeneinander um die Achse dieser Bindung nicht verdrehbar sein sollen, während für die Bewegung um die Achse der einfachen C-C-Bindung "freie Drehbarkeit" postuliert wird. Die hinsichtlich der Doppelbindung gemachte Aussage ist eindeutig; dagegen lässt das chemische Material in Bezug auf die "freien Drehbarkeit" um die C-C-Achse noch drei Möglichkeiten offen, zwischen denen mit Hilfe chemischer Methoden noch nicht entschieden ist; nämlich dass

- 1) indifferente Rotation der beiden Molekühlhälften stattfindet, oder dass
- 2) nur eine bestimmte Konfiguration in Frage kommt (völlig behinderte Rotation), oder dass

- 3) ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht besteht zwischen mehreren Konfigurationen mit verschiedenem Azimut (Rotationsisomerie).

Seit 1932 haben wir das Problem auf Grund physikalischer Messungen (Dipolmoment und Ramaneffekt) angegriffen und den Schluss gezogen, dass für viele Moleküle bei tiefen und mittleren Temperaturen

im festen Zustand die obige Auffassung 2, und
im flüssigen oder gasförmigen Zustand die obige Auffassung 3
zutreffend ist. Im folgenden sollen die Messergebnisse und Diskussion kurz berichtet werden.

Dipolmoment. Unter den vielen von uns gemessenen Substanzen wollen wir hier nur Dihalogenäthane ($\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, usw.) erwähnen, mit denen wir die wesentlichen Züge unserer Momentmessungen erklären können. Unsere Messergebnisse,⁽¹⁾⁽²⁾ dass die im Gaszustand und in Lösungen gefundenen Momentwerte sich stark mit der Temperatur ändern, können mit der Auffassung der indifferenten Rotation oder der völlig behinderten Rotation nicht erklärt werden. Doch schliessen sie sich nicht direkt der Auffassung von der Koexistenz der mehreren diskreten Rotationsisomere an, da die Temperaturabhängigkeit des Momentes uns nur von der Änderung der durchschnittlichen Lage in Bezug auf die Verdrehung um die C-C-Achse und von der stabilsten Lage (bei Dihalogenäthan die Translage von Fig. 1 a) Kunde gibt. Aus diesem

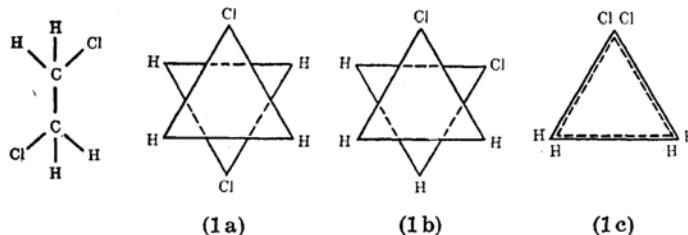


Fig. 1. Die Raumstruktur von $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und ihre Projektion auf die Ebene senkrecht zu C-C-Achse.

Gründe wollen wir für die die Rotation behindernde Energie zuerst den einfachen Ansatz

$$U = \beta(1 - \cos \varphi) \quad (1)$$

machen, wobei φ der Verdrillungswinkel aus der stabilsten Translage ist und β eine Konstante, deren Größenordnung mit derjenigen der Wärmebewegungsenergie vergleichbar sein soll. Dann ist das Quadrat des mittleren Momentes m

(1) Mizushima, Morino und Higasi, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **8**(1932), 482; *Phys. Z.* **35**(1934), 905.

(2) Über die Messergebnisse anderer Autoren siehe z.B. "Dielektrische Polarisation" von Fuchs und Wolf, *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, Bd. 6/IB, 1935.

$$m^2 = 4\mu^2 \sin^2 \theta \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} d\varphi} = 2\mu^2 \sin^2 \theta \left[1 + \frac{iJ_1\left(i\frac{\beta}{kT}\right)}{J_0\left(i\frac{\beta}{kT}\right)} \right] \quad (2)$$

wobei μ (1.85×10^{-18} E.S.E.) das Dipolmoment der CH_2Cl -Gruppe und θ (70°) den Winkel zwischen μ und der C-C-Achse bedeutet.

Mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten von β kann man die Momentwerte berechnen, die mit den gemessenen gut übereinstimmen.⁽⁴⁾

Tabelle 1.

Zustand	$\beta \times 10^{14}$
Gaszustand ⁽³⁾	10.93
Heptanlösung	7.83
Ätherlösung	6.65

Die Änderung des β -Wertes zeigt unmittelbar, dass die Wahrscheinlichkeit der Abweichung von der Translage in der Reihenfolge, Gaszustand, Heptanlösung, Ätherlösung, wächst.

Als die Ursache dieser Behinderungsenergie lässt sich elektrostatische Wirkung, Resonanzabstossung und van der Waalsche Kraft zwischen den beiden drehbaren Gruppen denken. Wäre die elektrostatische Energie

allein von Bedeutung, dann würde man bei $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ einen fast gleichen Wert von β wie bei $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ finden, da das Bindungsmoment von C-Br demjenigen von C-Cl ungefähr gleich ist. Im Gegensatz dazu fanden wir bei $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ einen wesentlich grossen Wert von β (16.85×10^{-14} im Gaszustand, 14.80×10^{-14} in Heptanlösung), woraus man ohne weiteres schliesst, dass die Resonanzabstossung eine wesentliche Rolle spielt. Dann darf man die Wechselwirkung zwischen Halogen- und Wasserstoffatome nicht mehr vernachlässigen (im Gegensatz zu der elektrostatischen Wechselwirkung, wobei die C-H-Bindung nur einen verschwindenden Beitrag leistet). Von der berechneten Abstossungsenergie zusammen mit der van der Waalschen und elektrostatischen Energie erwartet man die Existenz des zweiten Minimums, dessen ungefähre Lage jenen zwei untereinander gleichwertigen räumlichen Formen entsprechen, d.h. den Zwischenformen von Fig. 1 b, die aus der Transform durch Verdrehung um etwa 120° hervorgehen. Den experimentellen Beweis für die Existenz dieses Minimums kann, aber, die Momentmessung uns nicht vorbringen, deren Ergebnisse durch die durchschnittliche Potentialkurve von Formel (1) befriedigend darstellen lassen.

Ramaneffekt. Um die Potentialkurve bei höherer Annäherung mit dem Beobachtungsmaterial in Zusammenhang zu bringen, haben wir die optische Messungen ausgeführt und zuerst bei verschiedenen Lösungen gefunden, dass die relative Intensitäten der Ramanlinien von Molekülen mit drehbaren Gruppen sich stark änderten.⁽⁴⁾ Zum Beispiel betrug die Intensitätsverhältnis $I(654)/(754)$ der beiden Linien von 654 und 754 cm^{-1} von $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$: bei reiner Flüssigkeit 1:1.4, bei Alkohollösung 1:1.3, bei Ätherlösung 1:2, bei Hexanlösung 1:5.

(3) Neu gemessen (die näheren Angaben erscheinen demnächst).

(4) Mizushima, Morino, und Higasi, *Phys. Z.* **35** (1934), 905; *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **25** (1934), 159.

Diese Tatsache läuft parallel mit der, welche wir bei der Momentmessung beobachteten und man kann das so auffassen, dass das Intensitätsverhältnis I (654)/(754) mit zunehmender Anzahl von Molekülen in der Translage abnimmt. Da die Linie 654 cm^{-1} , wie aus Fig. 2 ersichtlich, im festen Zustand vorständig verschwindet, kann man vermuten, dass fast alle Moleküle im festen Zustand sich in der Translage befinden.⁽⁵⁾ Dann sind alle in diesem Zustand beobachteten Ramanlinien den zum Symmetriezentrum der Transform (C_{2h}) symmetrischen Schwingungen zuzuordnen. Dass dies der Fall ist, konnten wir zeigen: einerseits durch die Berechnung der Normalschwingungen von Transmolekül⁽⁶⁾ und andererseits durch die Beobachtung des Isotopieeffektes.⁽⁷⁾ Für die letztere haben wir Tetradeuterio-Dibromäthan $\text{BrD}_2\text{C}-\text{CD}_2\text{Br}$ synthetisch dargestellt und seine Spektren im flüssigen und im festen Zustand gemessen. Wir konnten zeigen, dass den totalsymmetrischen Schwingungen des Transmoleküls (vgl. Tabelle 2) die Produktregel von Redlich und Teller gilt, was die Richtigkeit unserer Zuordnung zeigt. Im festen Zustand kommt also nur eine einzige Molekülf orm in Frage, d.h. die innermolekulare Rotation ist eingefroren.

Es liegt nun nahe die nur im flüssigen Zustand oder in Lösungen erscheinenden Linien den Normalschwingungen der zweiten Form zuzuschreiben.⁽⁸⁾ Diese Form ent-

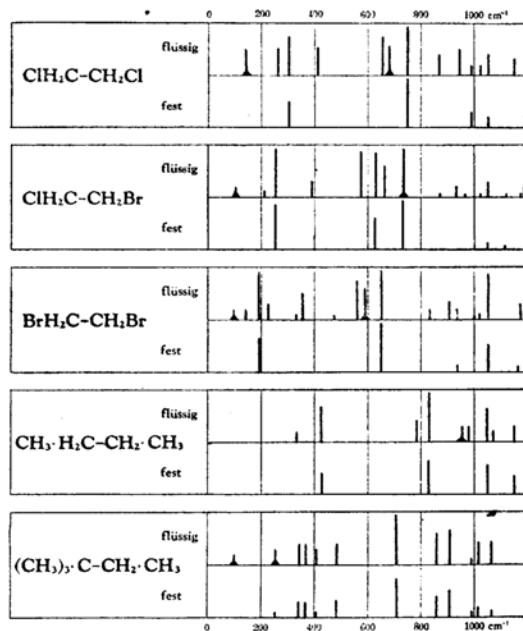


Fig. 2. Ramanspektren im Bereich tieferer Frequenz.

Tabelle 2.

Totalsymmetrischen Schwingungen des Transmoleküls.

$\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{BrD}_2\text{C}-\text{CD}_2\text{Br}$
190	188
660	607
1053	907
1255	991
1440	1154
2972	2183

(5) Mizushima, Morino, und Mitarbeitern, *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **29** (1936), 63; *Phys. Z.* **38** (1937), 459; *Proc. Ind. Acad. Sci.* **8** (1938), 315 (Raman Jubilee Volume).

(6) Mizushima und Morino, *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **26** (1934), 1; Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13** (1938), 189.

(7) Mizushima, Morino, Sugiura und Suzuki, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **14**, (1938), 250; *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **36** (1939), 281.

(8) Bei Molekülen mit mehreren C-C-Achsen gehen mehr als zwei räumliche Formen hervor.

spricht dem obenerwähnten zweiten Minimum (Zwischenlage von Fig. 1 b), die im flüssigen Zustand oder in Lösungen eine wichtige Rolle spielt, wohl aber im festen Zustand wegen des Krystallfeldes ohne Bedeutung wird. Dass dieses Minimum auch im gasförmigen Zustand seine Wichtigkeit behalten soll, ist ohne weiteres klar aus dem von uns neuerdings gemessenen Ramanspektrum des gasförmigen Dichloräthans, dessen näheren Angaben demnächst erscheinen. Doch soll die Form der Potentialkurve im Gaszustand (d.h. der Potentialkurve des freien Moleküls) von derjenigen im flüssigen Zustand verschieden sein, da bei letztem Fall der Einfluss der Nachbarmoleküle eine wesentliche Rolle spielt.

Es ist wohl möglich einige von den "Flüssigkeitslinien" den antisymmetrischen Schwingungen der Transform zuzuschreiben, die wegen der innermolekularen Verdrillungsschwingung um diese Lage aktiv werden. Dass, aber, bei Molekülen wie $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$,⁽⁹⁾ $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{OHCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$,⁽¹⁰⁾ u.s.w. auch das Verschwinden einiger starken Ramanlinien beim Übergang vom flüssigen nach dem festen Zustand beobachtet wurden (vgl. Fig. 2), macht die Existenz des zweiten Minimums höchst wahrscheinlich, da die Auswahlregel alle Frequenzen im Raman-Effekt erlaubt. Es folgt daraus, dass in flüssigen und gasförmigen Zuständen oder in Lösungen die ineinander umwandelbarer und im thermischen Gleichgewicht miteinander stehender Rotationsisomere koexistieren.

Indessen haben sich auch andere Autoren mit diesem Thema befasst. Unter ihnen haben Kohlrausch und Mitarbeitern,⁽¹¹⁾ den man erstmalige Verweisung auf die Koexistenz der Rotationsisomere verdankt, eine Reihe umfangreicher Arbeiten veröffentlicht. Da, aber, diese Autoren nur die Spektren im flüssigen Zustand gemessen haben, ist unsere Beobachtung für die festen und gasförmigen Zustände oder für die Lösungen von Bedeutung um den direkten experimentellen Nachweis dafür zu bekommen. Als die innermolekulare Lage für das zweite Minimum (z.B. bei Dihalogenäthanen, Butan, u.s.w.) denken sich diese Autoren die Cisstellung (vgl. Fig. 1 c) anstatt der oben erwähnten Zwischenlage. Um den ent-

gültigen Schluss über die dem zweiten Minimum entsprechende Molekülform zu ziehen, haben wir neuerdings die Spektren einiger gesättigten Kohlenwasserstoffe sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand gemessen.⁽¹²⁾ Nach unserer Ansicht soll Neohexan $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ nur eine einzige Molekülform haben, da die drei Minimumslage, wie aus Fig. 3 ersichtlich, der identischen räumlichen Form entsprechen; wohl aber nach anderer Ansicht (Cis-Trans-Isomerie) soll es zwei verschiedene Formen haben. In Übereinstimmung mit unserer Meinung haben wir für diese Substanz keine Spektraländerung beim Übergang vom flüssigen nach dem festen Zustand

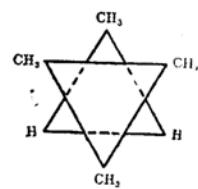


Fig. 3. Neohexan.

(9) Mizushima und Morino, *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **29** (1936), 188; *Phys. Z.*, **38** (1937), 459.

(10) Mizushima, Morino und Nakamura, *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **37** (1940), 205.

(11) Kohlrausch, "Der Smekal-Raman-Effekt," Ergänzungsband, (Springer), 1938; *Ber.* **71** (1938), 171.

(12) Mizushima, Morino und Takeda, *Sci. Pap. I.P.C.R.* (Tokyo), **38** (1941), 437.

gefunden (vgl. Fig. 2), während wir für n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, u.s.w., bei denen zwei oder mehr als zwei verschiedene Formen sich ausbilden sollen, die starke Spektraländerung immer noch bestätigen konnten.

Der obige Schluss wurde aus unseren Messungen des Dipolmomentes und des Ramaneffektes gezogen. Zu gleicher Zeit glauben wir, dass er mit den Folgerungen in anderen Gebieten (Ultrarotabsorption, Kerreffekt, Röntgen- und Elektronenbeugung) in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Der Hauptteil dieser Mitteilung wurde eigentlich für die "Heisenberg-Festnummer" der Zeitschrift für Physik geschrieben und das Manuskript wurde schon vor sechs Monaten nach Deutschland abgesandt. Da unter heutigen Umständen seine Ankunft an der Schriftleitung nicht festzustellen ist, wird es wegen unserer künftigen Arbeit hier abgedruckt.

*Chemisches Institut, Wissenschaftliche Fakultät,
Tokyo Kaiserliche Universität.*
