

О. Л. АРОНОВ, В. М. ТАТЕВСКИЙ и А. В. ФРОСТ

К ВОПРОСУ О ЗАТОРМОЖЕННОМ ВРАЩЕНИИ В РЯДУ
1,2-ДИГАЛОГЕНОЭТАНОВ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА 1,2-ДИХЛОРЕТАНА
И 1,2-ДИБРОМЕТАНА В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 3 IV 1948)

В ряде работ (см. обзоры (1,2)) было установлено существование в жидкой фазе ротационных изомеров дигалогеноэтанов. Существенный интерес представляет изучение зависимости константы равновесия ротационных изомеров от температуры и от характера и концентрации растворителя.

Влияние температуры на константу равновесия ротационных изомеров было рассмотрено в работах ряда авторов, в том числе и в наших работах (3,4).

Константа равновесия ротационных изомеров K может быть выражена следующим образом:

$$K = A(I_{\omega_1}/I_{\omega_2}) = AK',$$

где I_{ω_1} и I_{ω_2} — интенсивности линий комбинационного рассеяния света, соответствующих первому — частота ω_1 и второму — частота ω_2 * ротационным изомерам; A — коэффициент, зависящий от величин I_{01} и I_{02} , представляющих собой интенсивности линий комбинационного рассеяния, приходящихся на 1 моль соответствующего изомера.

В настоящей статье мы остановимся на влиянии различных растворителей на константу равновесия ротационных изомеров.

Этот вопрос был довольно подробно исследован Мицузимой и сотр. (5), которые исследовали $K_{C_2H_4Cl_2}$ в различных растворителях (молекулярная концентрация дихлорэтана в их опытах равна 20%, см. табл. 1).

Таблица 1

Зависимость константы равновесия ротационных изомеров дихлорэтана от природы применяемого растворителя (по данным (5))

Растворитель	Дихлор-этан	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₆
$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	1,4	1,2	1,3	2,0	5,0	1,5	1,5

* Для дихлорэтана принято (1,2) $\omega_1 = 753$ см⁻¹; $\omega_2 = 653$ см⁻¹. Для дибромэтана $\omega_1 = 659$ см⁻¹; $\omega_2 = 551$ см⁻¹.

В работах (6) Мицусима и Морино отмечено изменение K' хлорбромэтана от 2,5 в чистом веществе до 5,0 в растворе гексана. В. М. Татевский (7) нашел $K'_{C_2H_4Cl_2}$ в растворе CCl_4 , равное 1,54, при молярной концентрации дихлорэтана на $\sim 75\%$.

Этими данными исчерпывается в литературе фактический материал о влиянии растворителей на константу равновесия ротационных изомеров в ряду 1,2-дигалогеноэтанов.

Нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния дихлорэтана и дибромэтана. Дихлорэтан исследовался нами в следующих растворителях: четыреххлористый углерод, гексан, гептан, циклогексан, бензол, спирт, нитробензол.

Результаты приведены в табл. 2. Дипольный момент дихлорэтана $\mu_{20^\circ} = 1,3D$, диэлектрическая постоянная $DK = 10,4$. В чистом дихлорэтане среднее K' , по нашим измерениям (3,4), равно 1,12.

Таблица 2

Зависимость K' * дихлорэтана от концентрации и природы растворителя

Мол. конц.	I. Растворитель CCl_4				II. Растворитель гексан							
	$\mu_{CCl_4} = 0;$ $DK_{CCl_4} = 2,24$				$\mu_{C_6H_{14}} = 0;$ $DK_{C_6H_{14}} = 1,35$							
1,2 $C_2H_4Cl_2$, %	100	75,2	50,3	24,6	100	78,7	61,4	23,9				
$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	1,12	1,37	1,68	3,17	1,12	1,17	1,23	2,63				
Мол. конц.	III. Растворитель циклогексан				IV. Растворитель гептан							
	$\mu_{C_6H_{12}} = 0;$ $DK_{C_6H_{12}} = 2,05$				$\mu_{C_7H_{16}} = 0;$ $DK_{C_7H_{16}} = 1,97$							
1,2 $C_2H_4Cl_2$, %	100	75,2	50,2	25,4	100	78,7	61,4	23,0				
$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	1,12	1,24	1,93	2,70	1,12	1,21	1,47	2,10				
Мол. конц.	V. Растворитель бензол				VI. Растворитель спирт				VII. Растворитель нитробензол			
	$\mu_{C_6H_6} = 0;$ $DK_{C_6H_6} = 2,28$				$\mu_{C_2H_5OH} = 1,7$ $DK_{C_2H_5OH} = 26,8$				$\mu_{C_6H_5NO_2} = 4,04;$ $DK_{C_6H_5NO_2} = 3,12$			
1,2 $C_2H_4Cl_2$, %	100	88,7	63,4	25,4	100	88,0	54,5	100	43,5	23,1		
$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	1,12	1,14	1,13	1,25	1,12	1,04	1,20	1,12	0,93	0,84		

* Ошибка в определении константы K' в табл. 2 и 3 оценена авторами, как и прежде (3), в $\pm 10\%$ от измеряемой величины.

Дибромэтан был снят нами в четыреххлористом углероде, гексане, гептане, циклогексане, бензоле, спирте и нитробензоле. Дипольный момент дибромэтана $\mu_{C_2H_4Br_2} = 0,8 D$, диэлектрическая постоянная $DK = 4,86$. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость K' дибромэтана от концентрации и природы растворителя

Мол. конц. 1,2 $C_2H_4Br_2$, %	I. Растворитель CCl_4				II. Растворитель гексан				
	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	7,0	7,2	6,0	6,2	7,0	4,5	2,7	
Мол. конц. 1,2 $C_2H_4Br_2$, %	III. Растворитель циклогексан				IV. Растворитель гептан				
	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	9,1	8,9	6,3	5,3	7,0	7,2	7,8	
Мол. конц. 1,2 $C_2H_4Br_2$, %	V. Растворитель бензол		VI. Раствори- тель спирт			VII. Раствори- тель нитробен- зол			
	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	7,0	5,7	3,9	9,1	8,9	4,6	9,1	4,1

Так как K' чистого дибромэтана существенно зависит от температуры (^{3,4}), то для того, чтобы полностью исключить изменение $K'_{C_2H_4Br_2}$ по этой причине, следовало бы термостатировать съемку спектров комбинационного рассеяния растворов дибромэтана. Так как это нами сделано не было, то мы снимали в совершенно аналогичных условиях и на ту же пластинку чистый дибромэтан. Различия в значениях K' чистого дибромэтана, приведенных в табл. 3 (7,0—9,1), может объясняться небольшим изменением температуры при съемке двух серий смесей (I серия — CCl_4 , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_6H_6 ; II серия — C_6H_{12} , C_2H_5OH , $C_6H_5NO_2$).

Экспериментальная часть. Все спектры получены на одной и той же осветительной установке с использованием спектрографа „Штейнхель“ на пластинках „ортохром“ Н и D 600 НИКФИ. Все результаты получены путем фотометрирования на регистрирующем микрофотометре Цейсса. Приготовление и очистка веществ, установка для съемки спектров, методика расчета интенсивностей по микрофотограммам описаны ранее (³).

Обсуждение результатов. Дихлорэтан. Из рассмотрения данных табл. 2 следует, что константа равновесия ротационных изомеров дихлорэтана изменяется в зависимости от природы растворителя. Наиболее значительное увеличение K' имеет место в том случае, если применяемый растворитель неполярен. У веществ с дипольным моментом, близким к моменту $\mu_{C_2H_4Cl_2}$ дихлорэтана, как, например, у спирта, изменения K' почти не наблюдается. У вещества с

дипольным моментом, сильно превышающим $\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2}$ (нитробензол), наблюдается некоторое уменьшение K' . Поэтому можно предположить, что роль неполярного растворителя сводится главным образом, в первом приближении, к простому разбавлению основного вещества. Так как возрастание K' соответствует увеличению количества первой формы, то, очевидно, эта форма является мало полярной или совсем неполярной. Вторая ротационно-изомерная форма, следовательно, обладает большим средним дипольным моментом, нежели первая.

Удаление друг от друга полярных молекул, достигаемое введением неполярных растворителей, приводит в связи с этим к увеличению содержания неполярной формы. И обратно, добавление вещества с большим дипольным моментом (как нитробензол) приводит к увеличению содержания полярной формы. Замена одного неполярного растворителя другим мало сказывается на значении K' , что согласуется с представлением о том, что, повидимому, основную роль играет эффект разбавления.

Бензол как растворитель по своему поведению ближе к растворителям средней полярности (спирт), чем к неполярным (гексан, гелтан и т. д.). Возможным объяснением является большая поляризуемость бензола, приводящая к наведению индуцированного дипольного момента.

В случае дибромэтана закономерности, повидимому, значительно сложнее. Попытка объяснить поведение дибромэтана соображениями, высказанными выше, наталкивается на противоречие с экспериментальными данными. Повидимому, кроме полярности растворителя, существенную роль здесь играют также другие факторы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Волькенштейн, Усп. хим., **13**, 234 (1944). ² G. Glockler, Rev. Mod. Phys., **15**, No. 4 (1943). ³ О. Аронов, В. Татевский и А. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 1 (1948). ⁴ О. Аронов, В. Татевский и А. Фрост, ДАН, **60**, № 3 (1948). ⁵ S. Mizushima, Y. Morino и К. Higasi, Phys. Z., **35**, 905 (1934). ⁶ S. Mizushima and Y. Morino, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Tokyo, **29**, 188 (1936). ⁷ В. М. Татевский, ЖФХ, **30**, 129 (1946).