

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ РОТАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ 1,2-ДИГАЛОГЕНОЭТАНОВ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 II 1943)

Несмотря на значительный интерес, представляемый вопросом о внутримолекулярном вращении в ряду 1,2-дигалогеноэтанов и наличие большого числа работ, как общего <sup>(1)</sup>, так и специального характера, посвященных этому вопросу, относящиеся сюда экспериментальные данные не отличаются полнотой.

Одним из важнейших вопросов является измерение констант равновесия ротационных изомеров в зависимости от температуры, позволяющее найти энергию превращения ротационных изомеров дигалогеноэтанов друг в друга. Настоящая работа имела своей целью изучение констант равновесия ротационных изомеров дигалогеноэтанов методом измерения интенсивностей линий спектра комбинационного рассеяния света этих соединений в зависимости от температуры.

Константа равновесия процесса взаимного превращения двух ротационных изомеров  $K$  пропорциональна отношению интенсивностей линий первого и второго изомеров:

$$K = A \frac{I_1}{I_2} = AK',$$

причем коэффициент  $A$  будет зависеть от величин  $I_{01}$  и  $I_{02}$ , представляющих собой интенсивности линий комбинационного рассеяния, приходящихся на один моль соответствующего изомера.

Изменение  $A$  с температурой может быть рассчитано по формуле <sup>(2)</sup>

$$A = \frac{k_1(\nu + \omega_1)^4 (1 - e^{-hc\nu_2/kT})}{k_2(\nu + \omega_2)^4 (1 - e^{-hc\nu_1/kT})},$$

где  $\nu$  — частота возбуждающей линии,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты интересующих нас линий в  $\text{см}^{-1}$ ,  $k_1$  и  $k_2$  — постоянные. В исследованном нами интервале температур (242—368°K) изменение  $A$  составляет около 0,2%, поэтому в дальнейшем оно нами не учитывается.

Теплота перехода  $Q$  может быть подсчитана по формуле

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где  $K_{T_1}$  и  $K_{T_2}$  — значения констант равновесия при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Изучению ротационной изомерии методом комбинационного рассеяния света был посвящен ряд работ (1,3-5). Согласно взглядам, высказанным Мицузима и сотрудниками, устойчивой формой 1,2-дихлорэтана (не вымораживающейся) является транс-форма, второй (вымораживающейся) — гош-форма.

Кольрауш (4) на основании измерения степени деполяризации считает, что в жидком 1,2-дихлорэтано существуют транс- и цис-формы.

В этой работе мы не будем касаться вопроса о действительной пространственной конфигурации ротационных изомеров дигалогеноэтано, так как решение этого вопроса требует иных методов исследования.

Основываясь на экспериментально установленном факте исчезновения части линий в спектрах дигалогеноэтано при затвердевании, мы принимаем, что существующие в жидком состоянии дигалогеноэтано содержат по крайней мере два ротационных изомера. Изомер, остающийся в твердом состоянии, мы назовем первым, а исчезающий при затвердевании — вторым. На основании ряда работ (1) линия  $753 \text{ см}^{-1}$  принадлежит первому изомеру, линия  $653 \text{ см}^{-1}$  — второму изомеру дихлорэтано.

Дихлорэтан. Нами были получены и профотометрированы спектры комбинационного рассеяния 1,2-дихлорэтано в интервале температур от  $-31$  до  $+95^\circ \text{C}$ .

Таблица 1  
Изменение  $K'$  дихлорэтано с температурой

Темп-ра опыта $^\circ \text{C}$	$K' = I_{\omega_1} / I_{\omega_2}$	Темп-ра опыта $^\circ \text{C}$	$K' = I_{\omega_1} / I_{\omega_2}$
-31	1,06	-6	1,11
-30	1,12	0	1,04
-30	1,08	+1,5	1,20
-27,5	1,12	+24	1,11
-23,5	1,17	+30	1,11
-21,5	1,07	+35	1,13
-17,5	1,14	+62	1,12
-14,5	1,09	+95	1,03

Средн.  $K' = 1,12 \pm 0,09$

Частоты колебательного спектра для дихлорэтано и дибромэтано взяты по (1). Результаты наших измерений по дихлорэтано собраны в табл. 1, где  $\omega_1 = 753 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 653 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом,  $K'$  остается практически постоянной в исследованном интервале температур. Этот факт находится в противоречии с данными Кольрауша и показывает, что в жидком состоянии в разобранном нами интервале температур (от  $-31$  до  $+95^\circ \text{C}$ ) отношение

концентрации ротационных изомеров не меняется.

Сопоставление наших данных с наблюдениями Мицузима и Морино об исчезновении линии  $653 \text{ см}^{-1}$  при затвердевании дихлорэтано говорит, по видимому, о том, что исчезновение второго изомера происходит в твердом состоянии, или непосредственно перед затвердеванием в узком интервале температур (несколько градусов), который не мог быть нами изучен из-за экспериментальных трудностей.

Хлорбромэтан. Спектры хлорбромэтано были сняты нами от  $-13,5$  до  $+95^\circ \text{C}$ . В спектре хлорбромэтано наблюдаются 4 интенсивные линии, лежащие в области валентных частот  $\text{C}-\text{Hal}$ : 567, 629, 666,  $725 \text{ см}^{-1}$ .

Ранее другими авторами было обнаружено исчезновение при затвердевании всех этих линий, за исключением  $725 \text{ см}^{-1}$ . Был проведен также приближенный расчет частот хлорбромэтано, считая его четырехмассовой молекулой. Результаты этих расчетов говорят в пользу отнесения линии  $725 \text{ см}^{-1}$  к транс-конфигурации (1).

Ко второй форме, согласно цитированным выше авторам, должны быть отнесены частоты 567 и  $666 \text{ см}^{-1}$ .

Из табл. 2 видно, что температурный ход  $K'$  для линий 567 и

629  $\text{см}^{-1}$  лежит, повидимому, внутри ошибок опыта (10%), и лишь для линии 666  $\text{см}^{-1}$  может быть отмечен слабый, несколько превышающий возможную ошибку опыта, температурный ход, причем надо принять величину  $K'$  при  $-7^\circ\text{C}$  завышенной.

Таблица 2  
Изменение  $K'$  хлорбромэтана с температурой

Темп. опыта	$-13,5^\circ$	$-13^\circ$	$-7^\circ$	$-3^\circ$	$-2^\circ$	$+7^\circ$	$+93^\circ$	Средн. значение
$I_{725}/I_{567}$	1,60	1,76	1,60	1,80	1,77	1,66	1,67	$1,68 \pm 0,09$
$I_{725}/I_{629}$	2,18	2,37	2,41	2,40	2,18	2,45	2,29	$2,31 \pm 0,14$
$I_{725}/I_{666}$	1,83	1,90	2,10	1,94	1,98	2,24	2,29	

Дибромэтан. Спектры комбинационного рассеяния дибромэтана были сняты нами в интервале температур от  $+10$  до  $+128^\circ\text{C}$ . Данные изменения  $K'$  с температурой представлены в табл. 3.

На основании приведенных выше данных были вычислены теплоты перехода первого и второго ротационных изомеров в перечисленных дигалогеноэтанах (табл. 4).

Величина ошибки в значениях  $Q$  в табл. 4 получена во всех случаях, исходя из того, что максимальная ошибка в определении  $K_{T_1}/K_{T_2}$  оценена нами в  $\pm 10\%$ .

Для хлорбромэтана было принято, что отношение интенсивностей, определенное по линии 725  $\text{см}^{-1}$ , с одной стороны, и 567 и 629  $\text{см}^{-1}$ , с другой, не меняется, так как колебания измеренных значений лежат в пределах ошибки измерений. Так как для отношения  $I_{725}/I_{666}$  наблюдается некоторый ход, то были использованы две крайние температуры ( $-13,5$  и  $+93^\circ$ ) для вычисления значения  $Q$ .

Таблица 3  
Изменение  $K'$  дибромэтана с температурой

Темп. опыта в $^\circ\text{C}$	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	Темп. опыта в $^\circ\text{C}$	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$
$+10$	9,61*	$+97$	3,79
$+60$	4,43	$+128$	3,10*

\* Возбуждающая линия  $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ .

$$\omega_1 = 659 \text{ см}^{-1}; \omega_2 = 551 \text{ см}^{-1}.$$

Таблица 4

Вещество	Теплота превращения $Q$ в кал/моль	Определена по линиям	Определена в интервале температур $^\circ\text{C}$
1,2-дихлорэтан	$0 \pm 140$	753 и 653 $\text{см}^{-1}$	$-31$ — $+95$
1-хлор-2-бромэтан	$0 \pm 176$	725 и 567 $\text{см}^{-1}$	$-13,5$ — $+93$
	$0 \pm 176$	725 и 629 $\text{см}^{-1}$	$-13,5$ — $+93$
	$395 \pm 160$	725 и 666 $\text{см}^{-1}$	$-13,5$ — $+93$
1,2-дибромэтан	$-2160 \pm 180$	659 и 551 $\text{см}^{-1}$	$+10$ — $+128$
	$-2220 \pm 230$	659 и 551 $\text{см}^{-1}$	$+10$ — $+97$
	$-2890 \pm 360$	659 и 551 $\text{см}^{-1}$	$+10$ — $+60$
	$Q_{\text{св}} = -2420 \pm 250$		

Таким образом, получается некоторое расхождение в определении теплоты перехода первого и второго изомеров хлорбромэтана в зависимости от выбранных линий, причины которого лежат, быть может, в недостаточно точном отнесении частот ротационных изомеров.

Методика эксперимента\*. Спектры снимались на трехпризменном спектрографе „Штейнхель“ со стеклянной оптикой, линейная дисперсия  $8 \text{ \AA} / \text{мм}$  в области  $4358-4916 \text{ \AA}$ . Ширина щели составляла  $0,05-0,1 \text{ мм}$ , что соответствовало  $3-6 \text{ см}^{-1}$  на спектре. Возбуждающей линией служила линия ртути  $4358 \text{ \AA}$ .

Микрофотограммы были получены на регистрирующем микрофотомере Цейсса. Кривые почернения строились на каждой пластинке с помощью ступенчатого ослабителя, имевшего 7 ступеней пропускания  $2:4:8:15:32:48:100$ . По кривой почернения определялась полная интенсивность в месте нахождения линии и фона  $I$ . Дифференциальная интенсивность линии  $I_{\omega}$  вычислялась как разность  $I_{\omega} = I - I_f$ , где  $I_f$  — интенсивность непрерывного фона.

Сосуд с исследуемым веществом был окружен стеклянной рубашкой, в которой циркулировала термостатирующая жидкость. Температура определялась как среднее из показаний термометров, установленных на входе и выходе коммуникаций термостатирующей жидкости. Ошибки при измерении температуры колебались от  $1$  до  $5^{\circ}$  в зависимости от температуры опыта\*\*.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Научно-исследовательский институт органических  
полупродуктов и красителей  
им. Ворошилова

Поступило  
18 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Волькенштейн, Усп. химии, **13**, 234 (1944). <sup>2</sup> Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, 1935. <sup>3</sup> К. Kohlrusch, Z. phys. Chem., **18**, 61 (1932). <sup>4</sup> К. Kohlrusch u. Gr. Ypsilanti, ibid., **29**, 274 (1935). <sup>5</sup> M. Gerding et P. Meerman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **61**, 523 (1942) (С. А. 25667 (1944)).

\* Экспериментальная часть работы будет подробно описана в „Вестнике Московского университета“.

\*\* Минимальная ошибка соответствовала работе в интервале  $0-100^{\circ} \text{ С}$ . По мере удаления от этого интервала ошибка быстро возрастала.