

О. Л. АРОНОВ, В. М. ТАТЕВСКИЙ и А. В. ФРОСТ
**РОТАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА
И 1,2-ДИБРОМЕТАНА В РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком А. А. Баландиным 13 IV 1948)

В настоящей работе нами были исследованы спектры дихлорэтана и дибромэтана с целью выяснения влияния различных факторов на равновесие ротационных изомеров в этих соединениях. Предварительно были исследованы спектры чистых веществ при различных температурах (1, 2), а также спектры дихлорэтана и дибромэтана в различных растворителях и при различных концентрациях (3).

Константа равновесия ротационных изомеров K может быть найдена из спектроскопических данных по формуле

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

где I_{ω_1} и I_{ω_2} — интенсивности линий колебательного спектра с частотами ω_1 и ω_2 ; одному из ротационных изомеров соответствует линия ω_1 *, другому ω_2 .

Коэффициент пропорциональности A в исследованном нами интервале температур от температуры почти не зависит (изменяется на $\sim 0,2\%$) (1).

Поскольку было найдено (1-3), что поведение дихлорэтана существенно отличается от поведения дибромэтана, целесообразнее обсуждать поведение каждого из веществ в отдельности.

Жидкий дихлорэтан в чистом виде не показал изменения константы равновесия ротационных изомеров с температурой в исследованном нами интервале температур от -31 до $+97^\circ\text{C}$. В неполярных же растворителях, как CCl_4 , гексан, гептан, циклогексан, по мере увеличения концентрации растворителя константа равновесия ротационных изомеров дихлорэтана заметно возрастает.

Полярные растворители, а также бензол не оказывают существенного влияния на величину K' .

Эти факты привели нас к предположению, что роль неполярного растворителя сводится в первом приближении к простому удалению полярных молекул основного вещества (дихлорэтана) друг от друга ($\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} = 1,3 D$) и тем самым к уменьшению ориентационного междумолекулярного взаимодействия между ними.

Исходя из всего вышеизложенного, можно ожидать, что при разбавлении раствора основного вещества равновесие сдвигается таким образом, что константа равновесия ротационных изомеров приближается к ее значению в состоянии идеального газа.

* Соответствующие частоты для дихлорэтана: $\omega_1 = 753 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 653 \text{ см}^{-1}$; для дибромэтана: $\omega_1 = 659 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 551 \text{ см}^{-1}$.

С целью проверки этого предположения нами были поставлены опыты по исследованию спектров комбинационного рассеяния 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана в достаточно разбавленных растворах при различных температурах.

Насколько нам известно, подобных экспериментов до сих пор в литературе описано еще не было.

Дихлорэтан был снят в следующих растворителях (табл. 1):

гексан,	мол. концентрация дихлорэтана	23,2%
гептан,	»	36,7%
циклогексан,	»	23,9%
бензол	»	21,2%

Таблица 1

Изменение константы равновесия ротационных изомеров 1,2-дихлорэтана от температуры и растворителя

Темп-ра в °С	I. Растворитель гексан			II. Растворитель гептан		
	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	+12	+45	—	+17	+61
	2,11	1,80	—	2,73	2,04	1,81
Темп-ра в °С	III. Растворитель циклогексан			IV. Растворитель бензол		
	$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	+13	+48	+83	+22	+61
	1,80	1,47	1,33	1,30	1,26	1,03

Методом, аналогичным описанному в (1), из данных табл. 1 нами были вычислены теплоты перехода ротационных изомеров дихлорэтана в исследованных растворителях.

Таблица 2

Теплота перехода ротационных изомеров 1,2-дихлорэтана в различных растворителях

Теплота перехода * Q в кал/моль	Растворитель	Мол. конц. дихлорэтана в %	Определена по линиям	Интервал температур в °С
0 ± 140	Дихлорэтан	100	753 и 653 см ⁻¹	—31—+95
-867 ± 480	Гексан	23,2		—12—+45
-875 ± 280	Циклогексан	23,9		13—+83
-1230 ± 330	Гептан	36,7		17—+86
-80 ± 280	Бензол	21,2		22—+91

* При определении величины Q в табл. 2 и 4 принято (1), что ошибка в определении K_{T_1}/K_{T_2} может составлять $\pm 10\%$.

Теплота перехода различных ротационных изомеров дихлорэтана в растворах не равна нулю (как в чистом веществе), за исключением бензола, где полученное значение отлично от нуля на величину, лежащую в пределах ошибки опыта. Значения теплоты перехода в растворах гексана и циклогексана хорошо совпадают между собой.

Дибромэтан. Чистый дибромэтан, в отличие от дихлорэтана, дал очень сильный температурный ход константы равновесия ротационных изомеров в исследованном нами интервале температур от +10 до +128° (1, 2).

В этой работе дибромэтан был исследован нами при различных температурах в следующих растворителях:

гексан,	мол. концентрация дибромэтана	22,6%
гептан,	»	34,9%
бензол,	»	15,2%
четырёх- хлористый углерод,	»	11,5%

Результаты собраны в табл. 3.

Таблица 3

Изменение константы равновесия ротационных изомеров 1,2-дибромэтана от температуры и растворителя

	I. Растворитель гексан			II. Растворитель гептан		
Темп-ра в °С	+15	+52	+90	+17	+58	+86
$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	3,48	2,56	1,20	7,38	6,96	4,42
	III. Растворитель четырёх- хлористый углерод			IV. Растворитель бензол		
Темп-ра в °С	+24	+59	+83	+18	+59	+81
$I_{\omega_1}/I_{\omega_2}$	5,30	2,81	1,99	5,73	3,02	2,84

Таблица 4

Теплота перехода ротационных изомеров 1,2-дибромэтана в различных растворителях

Теплота перехода Q в кал/моль	Растворитель	Мол. конц. дибромэтана в %	Определена по линиям	Интервал температур в °С
-2420 ± 250	Дибромэтан	100	659 и 551 см ⁻¹	10—125
-2900 ± 270	Гексан	22,6		15—90
-1580 ± 290	Гептан	34,9		17—86
-2260 ± 320	Четырёххлористый углерод	11,5		24—83
-2280 ± 300	Бензол	15,2		18—81

Значения теплот перехода для дибромэтана в растворах CCl_4 , гексана, бензола близки и в пределах ошибок опыта совпадают с теплотой перехода для чистого дибромэтана. Раствор в гептане показывает некоторое отклонение, причина которого остается неясной.

Экспериментальная часть. Съёмки спектров перечисленных веществ производились на трехпризменном спектрографе „Штейнхель“ со стеклянной оптикой. Все результаты получены путем применения обычной методики расчета интенсивностей из данных по величине почернения, полученных при помощи регистрирующего микрофотометра Цейсса.

Установка для съёмки спектров при различных температурах, подготовка и очистка веществ описаны ранее (1).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Аронов, В. Татевский и А. Фрост, Вестн. Московск. ун-та, № 1 (1948). ² О. Аронов, В. Татевский и А. Фрост, ДАН, 60, № 3 (1948). ³ О. Аронов, В. Татевский и А. Фрост, Вестн. Московск. ун-та, № 2 (1948).