

Ю. А. ПЕНТИН, Я. С. БОБОВИЧ, Д. Б. ГУРЕВИЧ и В. М. ТАТЕВСКИЙ  
 К ВОПРОСУ О ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА  
 И 1,2-ДИБРОМЭТАНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 XII 1952)

Вопросам заторможенного внутреннего вращения и поворотной изомерии в литературе последних лет уделяется большое внимание; в этой связи опубликован целый ряд работ как общего (см., например, (1-4)), так и специального характера. Особенно полный и всесторонний обзор по этим вопросам дан в работах М. В. Волькенштейна (1, 2).

Изучение явлений внутреннего вращения и поворотной изомерии имеет серьезное значение для выяснения структуры молекул, их энергетических свойств, для точного вычисления термодинамических функций и для целей расчета химических равновесий.

При нахождении энергетических уровней, необходимых для расчета суммы состояний и последующего вычисления термодинамических величин у молекул с заторможенным внутренним вращением, нужно знать соответствующую потенциальную функцию. В случае молекул симметричных дигалогеноэтанов, дающих эффект поворотной изомерии, необходимо знать также и энергию изомеризации или „разность энергий“ поворотных изомеров, обозначаемую  $\Delta H$ . Для нахождения последней существует ряд методов. Метод исследования поворотной изомерии при помощи спектров комбинационного рассеяния света описан многими исследователями, в том числе одним из нас (5), ранее. Величина  $\Delta H$  при этом методе вычисляется непосредственно из измерений отношения интенсивностей  $K' = I_{\omega_1} / I_{\omega_2}$  линий спектра, принадлежащих различным поворотным изомерам, при различных температурах по формуле (1)

$$\ln \frac{K'_{T_1}}{K'_{T_2}} = \frac{\Delta H}{RT} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1)$$

В случае 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана выбираются обычно линии, соответствующие колебаниям  $C-H$ . Для 1,2-дихлорэтана обычно используют линии с волновыми числами  $\omega_1 = 654 \text{ см}^{-1}$  (повернутый ( $C_2$ ) изомер) и  $\omega_2 = 754 \text{ см}^{-1}$  („транс“ ( $C_{2h}$ ) изомер), для 1,2-дибромэтана — линии  $\omega_1 = 551 \text{ см}^{-1}$  ( $C_2$ ) и  $\omega_2 = 659 \text{ см}^{-1}$  ( $C_{2h}$ ) \*.

Значения  $\Delta H_{ж}$  жидких симметричных дигалогеноэтанов были определены при помощи спектров комбинационного рассеяния Гердингом и Меерманом (6), одним из нас (5), Морино и Мицushima (7), Рэнком (8), а также определялись и другими методами. Однако не все полученные в этих исследованиях данные хорошо согласовывались между собой

\* Частоты — по данным Б. И. Степанова (2).

(см. табл. 4). Мы сочли необходимым повторить определение величины энергии изомеризации  $\Delta H_{ж}$  поворотных изомеров в жидких 1,2-дихлорэтано и 1,2-дибромэтано с применением более совершенной фотоэлектрической методики регистрации спектров комбинационного рассеяния\*.

### Экспериментальная часть

Спектры комбинационного рассеяния 1,2-дихлорэтано были нами записаны при температурах +12, +23, +50 и +80°, 1,2-дибромэтано — при +25, +50, +78, +103 и +132° на приборе с фотоэлектрической регистрацией, описанном двумя из нас ранее (9). Термостатирование изучаемого вещества осуществлялось пропусканием жидкости (вода, глицерин) через рубашку кюветы для съемки спектров. Измеряемый термометрами на входе и на выходе кюветы перепад температур составлял 1—5°, в зависимости от температуры, при которой производилась запись. Температура вещества определялась как средняя между температурами термостатирующей жидкости на входе и на выходе кюветы.

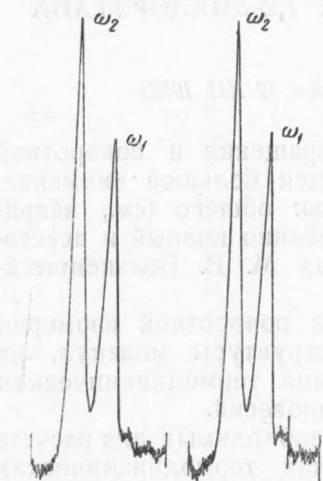


Рис. 1. Линия  $\omega_1 = 654 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 754 \text{ см}^{-1}$  1,2-дихлорэтано

В качестве фильтра применялся раствор сернистого никеля. Возбуждающей линией при всех записях являлась интенсивная синяя линия ртути  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ . Выбор ширины входной и выходной щелей, постоянной времени схемы и скорости перемещения спектра по отношению к выходной щели монохроматора производился таким образом, чтобы интенсивность записываемых линий была возможно ближе к интегральной.

Ввиду того что для наших целей достаточно было измерять интенсивности только пары линий для каждого вещества (см. выше), нами была использована даваемая прибором возможность записывать только нужный участок спектра; это позволило при небольшой затрате времени получить многочисленные записи указанных пар линий. Для более точного измерения отношения интенсивностей линий  $K' = I_{\omega_1} / I_{\omega_2}$  запись спектров производилась при различных входных сопротивлениях на усилителе.

Взятые нами для исследования химически чистые препараты 1,2-дихлорэтано и 1,2-дибромэтано были предварительно подвергнуты дополнительной очистке и осушке.

### Результаты

Результаты измерений отношения интенсивностей  $K' = I_{\omega_1} / I_{\omega_2}$  линий  $\omega_1 = 654 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 754 \text{ см}^{-1}$  1,2-дихлорэтано в жидком состоянии при различных температурах сведены в табл. 1. При рассмотрении последней видно, что ход  $K'$  лежит, повидимому, в пределах ошибок опыта, а следовательно, „разность энергий“ поворотных изомеров жидкого 1,2-дихлорэтано, вычисляемая по формуле (1), близка к нулю ( $\Delta H_{ж} = 0$ ).

Данные измерений  $K' = I_{\omega_1} / I_{\omega_2}$  линий  $\omega_1 = 551 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 659 \text{ см}^{-1}$  жидкого 1,2-дибромэтано при различных температурах представлены

\* Рэнком (8) также применялась эта методика, подробно, однако, им не описанная, а значение  $\Delta H_{ж}$  определялось им только для двух температур.

Таблица 1

Значения  $K'$  1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана при различных температурах

Т-ра в °	$K' = \frac{I_{\omega_1}}{I_{\omega_2}}$	Средн. ошибка		Максимальн. ошибка		Число измерен., взятых для расчета
		абсолютн.	в %	абсолютн.	в %	
1,2-дихлорэтан						
+ 12	0,747	$\pm 0,006$	0,8	0,010	1,3	6
+ 23	0,760	$\pm 0,004$	0,5	0,008	1,0	7
+ 50	0,754	$\pm 0,005$	0,7	0,010	1,3	8
+ 80	0,765	$\pm 0,006$	0,8	0,009	1,2	5
Средн. . . . .	0,754	$\pm 0,005$	0,7	0,009	1,2	
1,2-дибромэтан						
+ 25	0,155	$\pm 0,002$	1,2	0,006	3,8	10
+ 50	0,171	$\pm 0,002$	1,2	0,005	2,9	9
+ 78	0,187	$\pm 0,001$	0,5	0,002	1,1	10
+103	0,203	$\pm 0,002$	1,0	0,005	2,5	5
+132	0,221	$\pm 0,001$	0,5	0,003	1,5	5

в табл. 1, при рассмотрении которой виден вполне закономерный ход изменения величины  $\Delta H_{ж}$ .

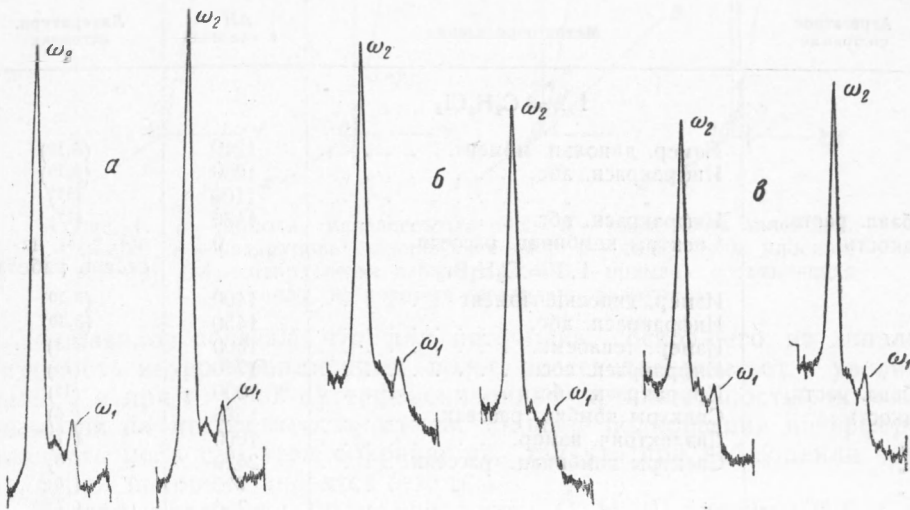


Рис. 2. Линии  $\omega_1 = 551 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 659 \text{ см}^{-1}$  1,2-дибромэтана, записаны при температурах: а —  $+25^\circ$ , б —  $+50^\circ$ , в —  $+78^\circ$

На основании данных табл. 1 по формуле (1) нами была вычислена энергия изомеризации  $\Delta H_{ж}$  1,2-дибромэтана в жидкой фазе из 7 температурных сочетаний. Результаты этих вычислений сведены в табл. 2. Нами получено среднее значение  $\Delta H_{ж} = 770 \pm 60 \text{ кал/моль}^*$ .

Для сравнения всех опубликованных к настоящему времени данных по определению теплот перехода поворотных изомеров 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана в газообразном и жидком состояниях мы приводим табл. 3. Легко видеть, что значения  $\Delta H_{ж}$  жидкого 1,2-дибромэтана,

\* Величина ошибки в значении  $\Delta H_{ж}$  оценена нами на основании максимальной ошибки в измерениях  $K'$  (см. табл. 1) и с учетом температурных колебаний в кювете.

