

CZU: 547.625:544.12

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p117-119

**STUDIUL SPECTROSCOPIC AL IZOMERIZĂRII TERMICE A
[4-(4-CLOROBENZILOXI)-3-METILFENIL](*p*-TOLIL)DIAZENA**

**THE SPECTROSCOPICAL STUDY OF THERMAL ISOMERIZATION OF
[4-(4-CHLOROBENZYLOXY)-3-METHYLPHENYL](*p*-TOLYL)DIAZENE**

Vily Marius Cimpoiășu, dr., prof. univ., drd., Universitatea din Craiova
Ion Pălărie, dr., lect. univ., Universitatea din Craiova
George Brătulescu, dr., prof. univ., Universitatea din Craiova

Vily Marius Cimpoiășu, PhD, professor, PhD student, University of Craiova
ORCID: 0000-0002-5643-0013, vilycimpoiasu@yahoo.com
Ion Pălărie, phd, lecturer, University of Craiova
ORCID: 0000-0002-9032-3748
George Brătulescu, phd, professor, University of Craiova
ORCID: 0000-0002-4059-454X

Abstract. *In this paper we report spectroscopic studies with which we evaluated the kinetics of the reverse spontaneous thermal isomerization process in the dark cis→trans for [4-(4-chlorobenzoyloxy)-3-methylphenyl] (*p*-tolyl)diazene. We calculated the rates of the primary thermal isomerization process and estimated the activation energy. We highlighted the fact that several spontaneous thermal processes are present, each address a specific isomerization pathway.*

Key-words: *azo compounds, isomerization, cis, trans, activation energy*

Introducere

Izomerizarea termică spontană a izomerilor *cis* și *trans* a compușilor azo este studiată intens, aceștia având diverse și interesante aplicații tehnologice [3]. Compusul studiat de noi are caracteristică de cristal lichid și prezintă birefringență optică într-un interval de temperatură [2].

Materiale și metode

Formula structurală, spectrul de absorbție al [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](*p*-tolil)diazena

Compusul azoic [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](*p*-tolil)diazena a fost sintetizat anterior [1] și caracterizat din punct de vedere al analizei termice și al cineticii chimice. În Figura 1A am prezentat formula sa structurală și geometria optimizată a izomerului *trans*. În lucrarea [2] am determinat spectrul de absorbție UV-Vis al acestui compus azoic dizolvat în 1,4-dioxan (solvent transparent în UV) cu un spectrometru de înaltă rezoluție Ocean Optics HR4000. Remarcăm trei benzi de absorbție, două în domeniul UV: prima bandă compusă din sub-benzi la $\lambda_1 = 258,93$ nm și $\lambda_2 = 340,13$ nm (tranziție $\pi - \pi^*$), a doua bandă $\lambda_3 = 369,06$ nm și a treia în domeniul vizibil $\lambda_4 = 444,84$ nm ($n - \pi^*$). În lucrarea de față folosim ca solvent acetona din considerente de toxicitate și de stabilitate temporală (măsurătorile durează zeci de ore). Spectrul UV este similar cu cel obținut în dioxan, fără contribuțiile primei benzi și parțial din a doua (vezi Figura 1B). Folosim ultima bandă, centrată pe 450 nm, pentru calculele ulterioare (este banda caracteristică pentru izomerul *cis*) [4].

Mai întâi am generat izomeri *cis* în soluțiile *trans* prin pompaj optic cu lumină UV provenită de la o lampă de Hg (500 W) cu filtru UV îngust de 350 nm timp de cel puțin 30 de minute. Apoi am înregistrat serii de spectre de absorbție la interval de aprox. 60 sec., timp suficient pentru a evidenția procesul invers de izomerizare spontană termică. Măsurătorile au fost realizate la întuneric și la temperaturi constante: 15, 30, 40 și 50°C.

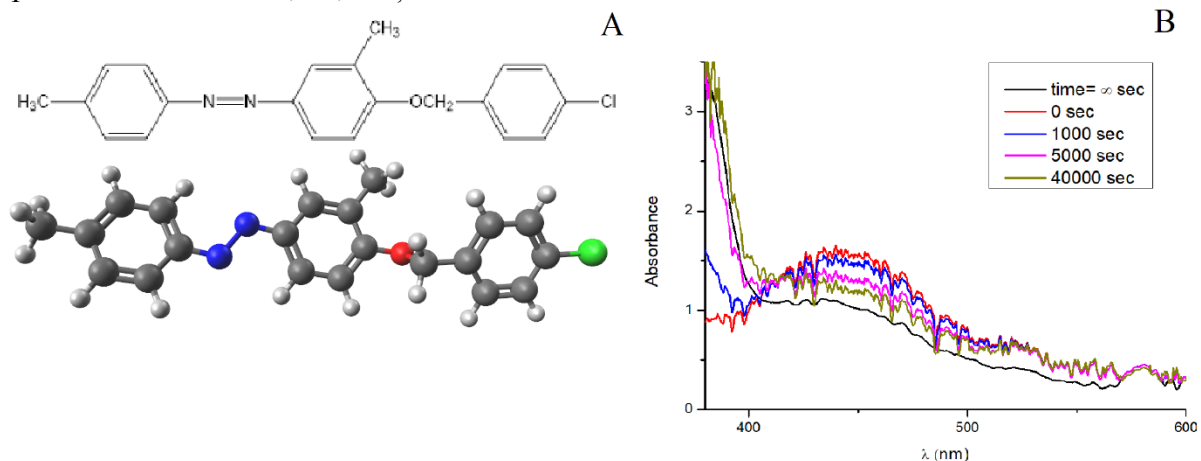


Fig. 1. A. Structura chimică a [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](*p*-tolil)diazena și geometria optimizată a izomerului *trans* obținută prin minimizarea energiei în câmp de forțe de tip MMFF94 realizată cu softul Avogadro 1.2.0. B. Spectrele UV-Vis înregistrate la diverși timpi experimentali (la temperatura de 50°C)

Cinetica procesului de izomerizare termică spontană

Se arată relativ simplu că dependența concentrației izomerului *cis* în funcție de timp este dată de relația:

$$\frac{c_{cis}(t)}{c_{cis}(0)} = \frac{A(\lambda, \infty) - A(\lambda, t)}{A(\lambda, \infty) - A(\lambda, 0)} = \sum_{i=1}^n p_i e^{-k_i t} \quad , \quad (1)$$

unde k_i – sunt constantele de viteză, p_i sunt populațiile caracteristice, în scenariul cel mai general de procese exponențiale suprapuse, $A(\lambda, 0)$ este absorbanta pentru forma *cis*, $A(\lambda, \infty)$ este cea pentru izomerul *trans* iar $A(\lambda, t)$ sunt înregistrate la diverși timpi (vezi exemplele din Figura 1B).

Rezultate, discuții și concluzii

În Figura 2A, se observă că evoluția concentrației de izomer *cis* cu timpul este o multi-exponențială, cu mențiunea că este evidentă comportarea doar pentru temperaturile de 40 și 50°C. Cu toate acestea, se poate realiza fitarea cu o multi-exponențială și reține pentru calculul constantei de viteză k doar exponențiala cea mai rapidă (proces primar)[5]. Aspectul multi-exponențial arată că sunt prezente simultan mai multe procese de izomerizare termică, fiecare cu calea sa specifică. Căile specifice implică existența formelor intermediare între *cis* și *trans*, metastabile, cu timpi de viață diferiți. Formele intermediare implică modificări specifice ale unghiurilor/planelor implicate în legătura azo.

În Figura 2B este prezentată curba caracteristică Arrhenius cu care, din dependența liniară a $\ln(k)=f(1/T)$ obținem energia de activare E_a a procesului primar termic primar de izomerizare spontană *cis* → *trans* la întuneric. Valoarea calculată este de $72,79 \pm 2,18$ kJ/mol, în bună concordanță cu datele din literatură.

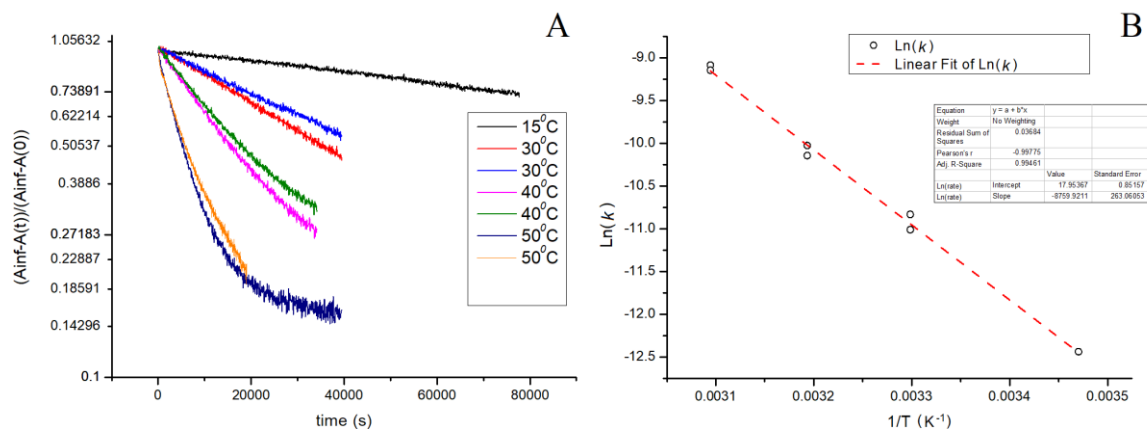


Fig. 2. A. Măsurătorile de cinetică termică a procesului *cis*→*trans* (reacția la întuneric) a [4-(4-clorbenziloxi)-3-metilfenil](p-tolil)diazena în acetonă. B. Curba de tip Arrhenius și fitarea liniară cu parametrii asociați

Mulțumiri: Această lucrare a fost susținută de grantul POCU/993/6/13 -153178, cofinanțat de Fondul Social European în cadrul Programului Operațional Sectorial Capital Uman 2014–2020.

Bibliografie

- BRĂTULESCU, G.; LE BIGOT, Y.; DELMAS, M. Use of electromagnetic micro-waves without solvent or absorbent support: application to the synthesis of aromatic azoethers, *Synthetic Commun.*, 1997, 27, p. 1037–1042, doi: 10.1080/00397919708003048 (IF 1,937).
- CIMPOIAȘU, V. M.; PĂLĂRIE, I.; BRĂTULESCU, G.; DASCĂLU, C.; ROTARU, P. The optical birefringence study of [4-(4-chlorobenzoyloxy)-3-methylphenyl](p-tolyl)diazene dye, *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, 2021, 83(4), p. 205-216. (IF 1,16).
- MARTURANO, V.; AMBROGI, V.; BANDEIRA, N. A. G.; TYLKOWSKI, B.; GIAMBERINI, M.; CERRUTI, P. Modeling of Azobenzene-Based Compounds, *DE GRUYTER Physical Sciences Reviews*. 2017, p. 1-11, doi: 10.1515/psr-2017-0138.
- PĂLĂRIE, I. Spectroscopic investigations of cis-trans transitions in new synthesized aromatic monoazoethers. *Phys. AUC*, 2002, 12, p. 98–101.
- STEINBRECHER, GY.; SCOREI, R.; CIMPOIASU, V. M.; PETRISOR, I. Stable Reconstruction of the T2 Distribution by Low-Resolution NMR Measurements and the Classical Markov and Hausdorff Momentum Problem. *Journal of Magnetic Resonance*, 146 (2), 2000, p. 321–334, doi: 10.1006/jmre.2000.2150 (IF 2,734).