

УДК 541.12.038 + 66.095.21 + 547.556

Галина МІДЯНА¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА², Оксана ХАВУНКО¹, Степан МІДЯНИЙ³

ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА КІНЕТИКУ ЦИС-ТРАНСІЗОМЕРИЗАЦІЇ ДЕЯКИХ АРОМАТИЧНИХ АЗОСПОЛУК

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060, Львів, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

³Львівський національний університет ветеринарної
медицини і біотехнологій ім. С.З.Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

Дані по константах швидкості реакції цис-трансїзомеризації деяких ароматичних азосполук у різних розчинниках можуть бути узагальнені за допомогою лінійного багатопараметрового рівняння, яке враховує специфічну та неспецифічну сольватацію, а також вплив структурних чинників. Проаналізовано кореляційні рівняння, які зв'язують швидкість реакції з властивостями середовища за різних температур. Доведено однаковий вплив чинників в обидвох випадках (за температур 25 і 45°C), поляризованість і електрофільність прискорюють процес, а енергія когезії середовища сповільнює його, про що свідчать знаки параметрів у рівняннях.

Ключові слова: кореляційний аналіз, багатопараметрові рівняння, розчинники, азосполуки.

Ще з половини ХХ ст. цис-трансїзомеризацію ароматичних азосполук вивчали як типовий приклад реакцій першого порядку, які відбуваються без розкладу субстрату. Варто звернути увагу, що інтерес дослідників був спрямований на вивчення впливу на кінетику процесу замісників в ароматичних циклах. Тільки в працях Р. Ле Февре вивчено вплив розчинників на швидкість цієї реакції. В праці [1] визначено значення констант швидкостей k і енергій активації ізомеризації n -хлорбензендіазоціаніду (I) у 8 різних розчинниках. Швидкості лімітуючих перетворень були визначені фотометрично або шляхом вимірювання діелектричних властивостей. Намагання виявити адекватну кількісну залежність між цими величинами й окремими характеристиками розчинників були малоуспішними. Відносна лінійність спостерігається тільки між $\lg k$ і діелектричною постійною розчинників ϵ , але не $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, що зрозуміло, враховуючи наявність у структурі субстрату полярних груп і їхню асиметричність. Проте очевидно, що азосполука I

буде підлягати у вихідному стані та в запропонованому авторами [1] активованому, різним видам сольватації – специфічної та неспецифічної, сумісний вплив яких визначає, згідно з принципом лінійності вільних енергій, швидкість процесу. Їхнє кількісне врахування можливе за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь.

У таблиці 1 наведено (на підставі [1]) значення k при 25° і 45°С, а також енергії активації E процесу рацемізації азосполуки I.

Для узагальнення цих даних використали рекомендоване в праці [2] і використовуване в наших попередніх працях [3–5] рівняння (1)

$$\lg k = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \quad (1)$$

де n і ε – показники заломлення світла та діелектрична проникність розчинників, які характеризують їхню поляризованість і полярність, які визначають здатність до неспецифічних взаємодій; B і E_T – відповідно, основність за Пальмом [6] і електрофільність за Райхардтом [7], які визначають специфічну сольватацію, а також вплив структурних чинників – когезії середовища, пропорціональної до квадрата параметра розчинності за Гільдебрандтом δ і V_M – мольний об'єм розчинників.

Узагальнення значень $\lg k$ за 25°С за допомогою рівняння (1) приводить до адекватного (значення множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,9999$) виразу (2)

$$\begin{aligned} \lg k_{25} = & -10,2786 + (9,6120 \pm 0,1436) f(n^2) - (2,9983 \pm 0,2228) f(\varepsilon) + \\ & + (0,0002 \pm 0,0000) B + (0,1806 \pm 0,0077) E_T - (0,0112 \pm 0,0002) \delta^2 + \\ & + (0,0128 \pm 0,0008) V_M \end{aligned} \quad (2)$$

із середньоквадратичною похибкою $s \pm 0,0045$.

Аналіз рівняння (2) дає підстави зробити висновки, що можлива самоасоціація субстрату та сприяє їй збільшення полярності середовища сповільнюють реакцію, що узгоджується з дослідженнями, які наведені в праці [1]. Інші чинники впливу сприяють перетворенню (знаки «плюс» у відповідних членах рівняння). Проте низькі значення відповідних парних коефіцієнтів кореляції з ними r – нижче 0,8 та різномасштабність використовуваних у рівнянні (1) інших характеристик розчинників не дають змоги оцінити значущість окремих його членів, тобто ступені їхнього впливу на величину $\lg k$. Тому значущість окремих членів визначали згідно з Рекомендаціями [2, 8], почергово не враховуючи з кожноразовим обчисленням R результативних рівнянь з меншою кількістю членів – якщо зниження R незначне, то неврахований член вважають малозначимим. Отже, виявили не значущість членів з B ($R = 0,9991$), $f(\varepsilon)$ ($R = 0,9938$) і мольного об'єму V_M ($R = 0,9854$). У підсумку зв'язок між $\lg k$ і характеристиками розчинників адекватно описується трипараметровим рівнянням (3)

$$\begin{aligned} \lg k_{25} = & -6,3650 + (9,0495 \pm 1,0416) f(n^2) - (0,0097 \pm 0,0009) \delta^2 + \\ & + (0,0691 \pm 0,0117) E_T \\ R = & 0,9854; s \pm 0,0439. \end{aligned} \quad (3)$$

У таблиці 1 подано значення, які обчислили за рівнянням (3), величин $\lg k$ за 25°С і їхнє розходження з експериментом $\Delta \lg k$, а на рис. 1 зображено співвідношення експериментальних і обчислених за рівнянням (3) значень $\lg k$. Як бачимо, в більшості випадків значення $\Delta \lg k$ перебувають у коридорі похибок $s \pm 0,0439$ і не перевищують величини $\pm s$.

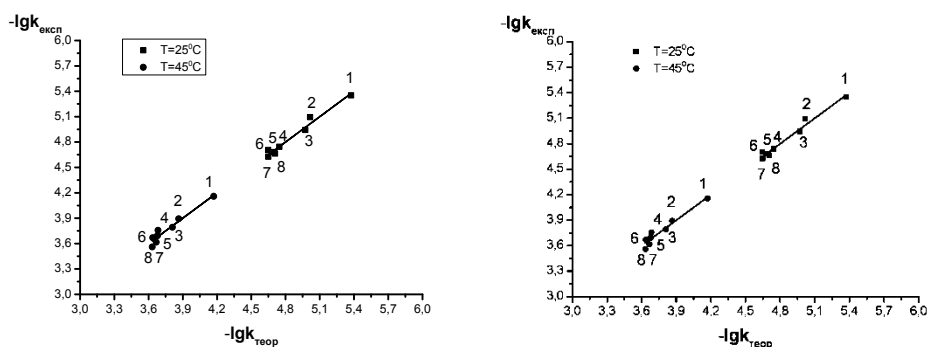


Рис. 1. Співвідношення між експериментальними та розрахованими за рівнянням (3) значеннями $\lg k$.

Fig. 1. The relation between experimental and calculated by equation (3) values of $\lg k$.

Цікавим було узагальнення даних $\lg k$ за 45°C за рівнянням (1), яке для всіх розчинників, наведених у таблиці 1 набуває вигляд

$$\lg k_{45} = -7,7098 + (9,5567 \pm 0,3519)f(n^2) - (0,8694 \pm 0,5459)f(\varepsilon) + (0,0003 \pm 0,0001)V + (0,1201 \pm 0,0188)E_T - (0,0104 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0097 \pm 0,0020)V_M \quad (4)$$

з r відповідно 0,0495; -0,6121; -0,6533; -0,5690; -0,6836 і 0,0192.

$$R = 0,9983; s \pm 0,0111.$$

Таблиця 1

Експериментальні по [1] і розраховані за рівняннями (3) і (7) значення $\lg k$ процесу цис-трансїзомеризації *p*-хлорбензендіазоціаніду за різних температур

Table 1

Experimental accordingly to [1] and calculated by equations (3) and (7) the values $\lg k$ of the process of cis-trans isomerization of *p*-chlorobenzene diazocyanide at various temperatures

Номер з/п	Розчинник	Температура					
		25°C			45°C		
		$\lg k$			$\lg k$		
	експер.	розн.	Δ	експер.	розн.	Δ	
1	Циклогексанон	-5,3522	-5,3738	-0,0216	-4,1584	-4,1707	-0,0123
2	Піридин	-5,0939	-5,0155	0,0784	-3,8935	-3,8644	0,0291
3	<i>o</i> -Дихлорбензол	-4,9435	-4,9724	-0,0289	-3,7929	-3,8092	-0,0163
4	Бензол	-4,7433	-4,7453	-0,0020	-3,7570	-3,6832	0,0738
5	Хлороформ	-4,6813	-4,6983	-0,0170	-3,6929	-3,6782	0,0147
6	Тетрахлорметан	-4,7051	-4,6476	0,0575	-3,6698	-3,6360	0,0338
7	Циклогексан	-4,6269	-4,6490	-0,0221	-3,6167	-3,6675	-0,0508
8	Хлорбензол	-4,6641	-4,7084	-0,0443	-3,5607	-3,6326	-0,0719

Аналізуючи це рівняння, можна зробити висновок, що полярність і самоасоціація середовища сповільнюють процес, тоді як інші характеристики розчинників – поляризованість, основність, електрофільність і мольний об'єм – прискорюють його. Також варто зазначити, що не враховуючи член з полярністю середовища, множинний коефіцієнт кореляції зменшується незначно, що свідчить про те, що цей чинник малозначущий. Після неврахування цього члена отримуємо п'ятипараметрове рівняння (5)

$$\lg k_{45} = -6,7017 + (9,3127 \pm 0,3697)f(n^2) + (0,0002 \pm 0,0001)V + (0,0911 \pm 0,0055)E_T - (0,0101 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0066 \pm 0,0007)V_M. \quad (5)$$

$$R = 0,9977; s \pm 0,0129.$$

Після неврахування параметра основності одержуємо чотирипараметрове рівняння (6)

$$\lg k_{45} = -6,3005 + (8,5244 \pm 0,5616)f(n^2) + (0,0793 \pm 0,0084)E_T - (0,0088 \pm 0,0006)\delta^2 + (0,0047 \pm 0,0010)V_M \quad (6)$$

$$R = 0,9924; s \pm 0,0233.$$

Задовільний зв'язок між $\lg k$ і властивостями розчинників спостерігається і в разі неврахування члена з V_M

$$\lg k_{45} = -5,3342 + (8,0411 \pm 1,1280)f(n^2) + (0,0527 \pm 0,0127)E_T - (0,0072 \pm 0,0009)\delta^2 \quad (7)$$

$$R = 0,9678; s \pm 0,0475.$$

Як видно з обчислень, малозначущі чинники такі: полярність і основність середовища, а також мольний об'єм розчинника. Результати розрахунків за рівнянням (7) теоретичних значень $\lg k_{45}$ і їхнє відхилення з даними експерименту наведено в таблиці 1.

Незважаючи на різницю температур, вплив чинників однаковий в обидвох випадках, поляризованість і електрофільність прискорюють процес, а енергія когезії середовища сповільнює його, про що свідчать знаки у параметрах кореляційних рівнянь.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Le Fevre R.J.W., Northcott J.* Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Substituted Azo benzenes II. Substituent and Solvent Effects. // J. Chem. Soc. – 1949. – N 4. – P. 944.
2. *Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. Utrecht – Boston: VST. 2004. - 320 p. ISBN 978-1-60692-219-4.
3. *Midyana G.G., Makitra R.G., Pal'chikova E.Ya.* Solvent effects on the rate of thermolysis of peroxyde compounds // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2004. – Vol. 40, N. 10. – P. 1459–1463. doi. 10.1007/s111789-005-0032-2.
4. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Solvent effects on the rate of thermolysis of lauroil peroxide // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, – №12. – P. 2703 – 2709. doi 10.1134/S1070363215120063.
5. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Influence of solvents on the rate of thermal decomposition of peroxydecanoic acid // Russian Journal of General Chemistry. – 2018 – Vol. 88, N2. – P. 188 – 194. doi. 10.1134/S1070363218040047.

6. *Koppel I.A., Palm V.A.* The Influence of the Solvent on Organic Reactivity. In: Adv. Linear Free Energy Relationships. Eds. N.B.Chapman, J.Shorter: London; New York. Plenum Press, – 1972. – P. 203.
7. *Reichardt Ch., Welton T.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley VCH. Weinheim. – 2011. – 692 p.
8. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. – Act. Relat. – 1985.– Vol. 4, N 1. – P. 29.

SUMMARY

Galyna MIDYANA¹, Olena PAL'CHIKOVA², Oksana KHAVUNKO¹, Stepan MIDYANYI³

THE EFFECT OF SOLVENTS ON THE KINETICS OF CIS-TRANS ISOMERIZATION OF SELECTED AROMATIC AZO COMPOUNDS

¹*Department of the Physical Chemistry of Fossil Fuels,
Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine
gmidyana@gmail.com*

²*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

³*Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z.Gzhytskyj
Pekarska St. 50, 79010 Lviv, Ukraine*

The data on rate constants of cis-trans isomerization of selected aromatic azo compounds in different solvents are summarized using linear multiparameter equation:

$$\lg k = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M,$$

considering specific and non-specific solvation as well as influence of different structural factors. The correlation equations, representing the relationship between reaction rate and solvent properties at different temperatures were analyzed:

$$\lg k_{25} = -6.3650 + (9.0495 \pm 1.0416) f(n^2) - (0.0097 \pm 0.0009) \delta^2 + (0.0691 \pm 0.0117) E_T$$

$$R = 0.9854; s \pm 0.0439$$

and

$$\lg k_{45} = -5.3342 + (8.0411 \pm 1.1280) f(n^2) + (0.0527 \pm 0.0127) E_T - (0.0072 \pm 0.0009) \delta^2$$

$$R = 0.9678; s \pm 0.0475.$$

In both cases (at temperatures 25 and 45 °C), polarization and electrophilicity accelerate the process, whereas cohesive energy of medium makes it more sluggish.

Keywords: Koppel-Palm solvation model, multiparameter equation, solvent, azo compound.

Стаття надійшла 20.08.2018.
Після доопрацювання 15.09.2018.
Прийнята до друку 28.09.2018.