

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ  
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

56. Применение метода молекулярных орбит к исследованию  
реакционной способности 9-замещенных карбазола

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. А. ПОНОМАРЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Попытка оценить реакционную способность карбазола простым методом молекулярных орбит была впервые сделана в 1947 г. [1]. Известна также недавняя работа Шмида [3] по расчету индексов реакционной способности в карбазоле простым методом МО ЛКАО, однако в отличие от Коулсона и Лонге-Хиггинса [1], в этих расчетах не учтена поправка на индукционный эффект гетероатома, в результате чего автор получает неправильные значения  $\pi$ -электронных плотностей, не согласующиеся с экспериментальными данными. Не соответствуют данным экспериментов и расчеты граничных электронных плотностей [2]. Кроме сведений о карбазоле в литературе не встречается расчетов индексов реакционной способности его замещенных. Между тем они представляют не менее интересный объект исследования.

В данном сообщении простой метод МО ЛКАО распространен на 9-замещенные карбазола.

Для выбора наиболее правильного параметра  $\alpha_N$  карбазол был рассчитан при следующих значениях кулоновского интеграла:  $1\beta$ ;  $1,5\beta$ ;  $1,6\beta$ ;  $1,8\beta$  и  $2\beta$  без учета индукционного эффекта и с учетом его, причем кулоновские интегралы на соседних с азотом углеродах принимали от 0,1 до 0,2 значения параметра на азоте.

Без учета индукционного эффекта при любых значениях параметра  $\alpha_N$  на азоте был получен следующий ряд активностей атомов углерода в бензольных кольцах карбазола:  $1 > 3 > 2 > 4$  (в реакциях электрофильного замещения). С учетом индукционного параметра (за исключением случая  $\alpha_N = 1$ ,  $\alpha_C = 0,1$ , когда активности 1 и 3 положений совпадают) получается ряд активностей ( $3 > 1 > 2 > 4$ ), согласующийся с экспериментальными данными. У всех рассчитываемых соединений был выбран параметр для карбазольного азота  $\alpha_N = 1,6$  и параметр для соседних с азотом углеродов  $\alpha = 0,16$ . Все остальные параметры были взяты из литературы [4]. При расчете метилзамещенного карбазола использовалась конъюгационная модель для метильной группы [4].

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Нумерация атомов углерода и азота в молекулах соединений карбазольного ряда является общепринятой (цифрой 14 обозначен первый атом заместителя в 9-положении). Из таблицы выпущены значения индексов реакционной способности для положений 5, 6, 7 и 8, поскольку они тождественны соот-

Таблица I

## Индексы реакционной способности карбазола и его 9-алкилзамещенных

| № п.п. | Вещество                     | % атома | $\pi$ -электронный заряд | Номера связи | Порядок связи | Отклонение $\pi$ -электрон. заряда от бензола | Суммарное измерение $\pi$ -электронного заряда по сравн. с карбазолом |          |
|--------|------------------------------|---------|--------------------------|--------------|---------------|---|---|----------|
|        |                              |         |                          |              |               |   | в кольцах   | на азоте |
| 1      | 2                            | 3       | 4                        | 5            | 6             | 7   | 8   | 9        |
| 1      | Карбазол                     | 1       | 1,015                    | 1—2          | 0,681         | 0,015   | —   | —        |
|        |                              | 2       | 1,003                    | 2—3          | 0,645         | 0,003   |   |          |
|        |                              | 3       | 1,016                    | 3—4          | 0,686         | 0,016   |   |          |
|        |                              | 4       | 1,000                    | 4—11         | 0,613         | 0,0   |   |          |
|        |                              | 10      | 1,029                    | 10—11        | 0,596         | 0,029   |   |          |
|        |                              | 11      | 1,024                    | 10—1         | 0,630         | 0,024   |   |          |
|        |                              | 9       | 1,817                    | 10—9         | 0,318         | —   |   |          |
|        |                              |         |                          |              | 11—12         | 0,382   |   |          |
| 2      | 9-ацетилкарбазол             | 1       | 1,010                    | 1—2          | 0,678         | 0,010   | -0,022  | -0,076   |
|        |                              | 2       | 1,003                    | 2—3          | 0,647         | 0,003   |   |          |
|        |                              | 3       | 1,012                    | 3—4          | 0,687         | 0,012   |   |          |
|        |                              | 4       | 1,00                     | 4—11         | 0,615         | 0,0   |   |          |
|        |                              | 10      | 1,033                    | 10—11        | 0,598         | 0,330   |   |          |
|        |                              | 11      | 1,018                    | 10—1         | 0,634         | 0,018   |   |          |
|        |                              | 9       | 1,741                    | 10—9         | 0,303         | —   |   |          |
|        |                              |         |                          |              | 11—12         | 0,376   |   |          |
|        |                              |         | 9—14                     | 0,350        | —             |   |   |          |
| 3      | 9-карбазолкарбоновая кислота | 1       | 1,010                    | 10—9         | 0,304         | 0,010   | -0,020  | -0,074   |
|        |                              | 2       | 1,003                    | 11—12        | 0,376         | 0,003   |   |          |
|        |                              | 3       | 1,012                    | 9—14         | 0,342         | 0,012   |   |          |
|        |                              | 4       | 1,000                    |              |               | 0,0   |   |          |
|        |                              | 10      | 1,033                    |              |               | 0,033   |   |          |
|        |                              | 11      | 1,019                    |              |               | 0,019   |   |          |
|        |                              | 9       | 1,743                    |              |               | —   |   |          |
| 4      | 9-бензилкарбазол             | 1       | 1,000                    | 10—9         | 0,305         | 0,00  | -0,042  | -0,077   |
|        |                              | 2       | 1,003                    | 11—12        | 0,376         | 0,003   |   |          |
|        |                              | 3       | 1,012                    | 9—14         | 0,338         | 0,012   |   |          |
|        |                              | 4       | 1,000                    |              |               | 0,00  |   |          |
|        |                              | 10      | 1,033                    |              |               | 0,033   |   |          |
|        |                              | 11      | 1,018                    |              |               | 0,018   |   |          |
|        |                              | 9       | 1,740                    |              |               | —   |   |          |

Продолжение таблицы

|    |                        |                      |                      |       |       |       |        |        |
|----|------------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 5  | 9-нитрозо-<br>карбазол | 1                    | 0,999                | 10-9  | 0,315 | 0,001 | -0,062 | -0,151 |
|    |                        | 2                    | 1,003                | 11-12 | 0,371 | 0,003 |        |        |
|    |                        | 3                    | 1,004                | 9-14  | 0,387 | 0,004 |        |        |
|    |                        | 4                    | 0,998                |       |       | 0,002 |        |        |
|    |                        | 10                   | 1,037                |       |       | 0,037 |        |        |
|    |                        | 11                   | 1,013                |       |       | 0,013 |        |        |
|    |                        | 9                    | 1,666                |       |       | -     |        |        |
|    |                        | 6                    | 9-винил-<br>карбазол | 1     | 1,012 | 10-9  |        |        |
| 2  | 1,004                  | 11-12                |                      | 0,380 | 0,004 |       |        |        |
| 3  | 1,015                  | 9-14                 |                      | 0,283 | 0,015 |       |        |        |
| 4  | 1,000                  |                      |                      |       | 0,00  |       |        |        |
| 10 | 1,035                  |                      |                      |       | 0,035 |       |        |        |
| 11 | 1,022                  |                      |                      |       | 0,022 |       |        |        |
| 9  | 1,751                  |                      |                      |       | -     |       |        |        |
| 7  | 9-фенил-<br>карбазол   | 1                    |                      | 0,012 | 10-9  | 0,314 | 0,012  | -0,002 |
| 2  |                        | 0,003                | 11-12                | 0,380 | 0,003 |       |        |        |
| 3  |                        | 1,015                | 9-14                 | 0,267 | 0,015 |       |        |        |
| 4  |                        | 1,000                |                      |       | 0,00  |       |        |        |
| 10 |                        | 1,034                |                      |       | 0,034 |       |        |        |
| 11 |                        | 1,022                |                      |       | 0,022 |       |        |        |
| 9  |                        | 1,756                |                      |       | -     |       |        |        |
| 8  |                        | 9-метил-<br>карбазол | 1                    | 1,015 | 10-9  | 0,318 | 0,015  |        |
| 2  | 1,003                  |                      | 11-12                | 0,382 | 0,003 |       |        |        |
| 3  | 1,017                  |                      | 9-14                 | 0,151 | 0,017 |       |        |        |
| 4  | 1,001                  |                      |                      |       | 0,001 |       |        |        |
| 10 | 1,031                  |                      |                      |       | 0,031 |       |        |        |
| 11 | 1,024                  |                      |                      |       | 0,024 |       |        |        |
| 9  | 1,795                  |                      |                      |       | -     |       |        |        |
| 9  | 9-амино-<br>карбазол   |                      | 1                    | 1,018 | 10-9  | 0,340 | 0,018  | +0,052 |
| 2  |                        | 1,005                | 11-12                | 0,388 | 0,005 |       |        |        |
| 3  |                        | 1,021                | 9-14                 | 0,063 | 0,021 |       |        |        |
| 4  |                        | 1,001                |                      |       | 0,001 |       |        |        |
| 10 |                        | 1,037                |                      |       | 0,037 |       |        |        |
| 11 |                        | 0,031                |                      |       | 0,031 |       |        |        |
| 9  |                        | 1,787                |                      |       | -     |       |        |        |

ветствующим индексам в положениях 4, 3, 2 и 1, что подтверждает экспериментально наблюдаемую симметрию бензольных колец молекул карбазола и его 9-замещенных. В веществах 3—10 величины порядков связи в бензольных кольцах молекул 9-замещенных численно совпадают с порядками соответствующих связей в молекуле карбазола и поэтому в таблицу не внесены. Решение векового определителя получено на ЭЦВМ М-20.

Данные таблицы показывают, что электроноакцепторные группы в 9-положении заметно изменяют характер распределения  $\pi$ -электронной плотности в бензольных кольцах 9-замещенных. Электронная структура этих соединений меньше отличается от электронной структуры бензола, чем структура карбазола, что особенно ярко выражено в случае сильного акцептора-нитрозогруппы. Характерно, что все акцепторные группы, связанные с азотом, почти не оказывают влияния на  $\pi$ -электронные плотности на 2, 4 и 7 атомах углерода. При этом существенно уменьшается электронная плотность на 1 и 3 атомах углерода. Порядок связи 9—10: (N—C) при наличии акцепторов в 9-положении уменьшается иногда весьма значительно (ацетил, бензоил, карбоксил), в то время как уменьшение порядка дифенильной связи (11—12) происходит слабее. Таким образом, Р-электроны азота играют основную роль в передаче электронных влияний в карбазоле и его 9-замещенных. Принимая во внимание эти факты, можно сделать вывод, что при введении к азоту электроноакцепторных заместителей понижается общая реакционная способность бензольных колец в реакциях электрофильного замещения, особенно в положениях 3, 6, 1 и 8.

Указанные закономерности согласуются с известными экспериментальными фактами. Повышенные  $\pi$ -электронные плотности в 3, 6, 1 и 8 положениях молекулы карбазола способствуют преимущественному (а в ряде случаев единственному) направлению в эти положения электрофильных реагентов (например, при галогенировании, нитровании, сульфировании, ацилировании) [5]. Хорошее согласие с результатами расчетов  $\pi$ -электронных зарядов в карбазоле дает определение относительных скоростей нитрования карбазола в уксусном ангидриде, которые для положений 3, 1 и 2 выражаются величинами 77600, 32100 и 1100 соответственно [6]. Такой же порядок замещения сохраняется и при хлорировании карбазола, например, в уксусной кислоте, где в числе продуктов хлорирования найден преимущественно 3-хлоркарбазол (91%) и немного 1-хлоркарбазол (9%) и не обнаружено 2 и 4-замещенных [7].

Удовлетворительная корреляция между расчетными и экспериментальными данными наблюдается также при сравнении реакционной способности карбазола и его 9-замещенных.

Вышеприведенный вывод о снижении активности бензольных колец в реакциях электрофильного замещения при замещении водорода при азоте электроноакцепторными группами имеет ряд экспериментальных подтверждений. Например, йодирование карбазола происходит легче, чем 9-ацетил- и 9-бензоилкарбазолов [8], легче протекает и бромирование [9].

Противоположная картина наблюдается при введении к азоту электронодонорных заместителей.

В отличие от акцепторных групп такие донорные группы, как метильная и амино-группа, увеличивают  $\pi$ -электронные заряды на атомах углерода в бензольных кольцах, особенно в 3, 6, 1 и 8 положениях. Это обстоятельство также подтверждается большей активностью, например 9-алкилкарбазолов по сравнению с карбазолом в реакциях электрофильного замещения [5, 7].

## Выводы

1. Методом молекулярных орбит рассчитаны индексы реакционной способности карбазола и его 9-замещенных.

2. Проведена корреляция расчетных данных с результатами экспериментального изучения реакционной способности карбазола и его 9-замещенных и показано их удовлетворительное соответствие.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Longuet-Higgins, C. Coulson. *Trans. F. S.*, **43**, 87, 1947.
  2. K. Fukui a. a., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1433, 1954.
  3. R. Schmid, *Helv chim. acta.*, **45**, 1982, 1962.
  4. Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. Мир, 1965.
  5. Гетероциклические соединения. Издательство ИЛ, 1954.
  6. M. Dewar, D. Urch. *J. Ch. Soc.*, 3079, 1958.
  7. P. de la Mare, O. Dusouqui E. Johnson. *J. Chem. Soc. (B)*, 521, 1966.
  8. S. Tucker. *J. Chem. Soc.*, 546, 1926.
  9. G. Mazzara, Zeonardi, *Gazz chim. ital.*, **22**, II, 573, 1892.
-