

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 π -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 α_N карбазол был рассчитан при следующих значениях кулоновского интеграла: 1β ; $1,5\beta$; $1,6\beta$; $1,8\beta$ и 2β 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 α_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	π -электронный заряд	Номера связи	Порядок связи	Отклонение π -электрон. заряда от бензола	Суммарное измерение π -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-ацетил-карбазол	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-карбазол-карбоновая 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-бензил-карбазол	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- 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- 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- карбазол			1	0,012	10-9	0,314	0,012
		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- 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- карбазол			1	1,018	10-9	0,340	0,018
		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 π -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 π -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 π -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 π -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 π -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. Longet-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, 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.
-