

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА

35. Кислотность карбазола и его замещенных

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Проявление кислотных свойств иминогруппы карбазола известно давно и используется в практике, например, для выделения карбазола из сырого антрацена методом кали-плавления.

Для осуществления многих реакций замещения водорода иминогруппы карбазола необходимо предварительное создание протолитического равновесия, связанного с ионизацией иминогруппы по типу кислот. Практически важными примерами являются реакции алкилирования по Стивенсу и Такеру [1], винилирование ацетиленом [2], оксиэтилирование окисью этилена [3] и т. п. Знание кислотности карбазола поэтому важно для выбора условий проведения таких реакций.

Количественная характеристика кислотности карбазола и его замещенных может служить также мерой влияния структурных особенностей молекулы на свойства иминогруппы.

В доступной нам литературе, однако, мы не встретили значений константы кислотной ионизации самого карбазола, хотя и имеются величины констант ионизации для 3-нитрокарбазола [4] и 3,6-динитрокарбазола [5] — довольно кислых производных карбазола. Кроме того, имеется ряд косвенных оценок, включающих изучение водородной связи методом УФ спектроскопии [6], изучение ИК спектров [7, 8], а также проведенная Шатенштейном оценка активности карбазола как кислотного катализатора при аммонолизе сантонина [9].

Последняя работа позволяет из известного соотношения Бренстеда между константой ионизации и каталитической активностью вычислить константу ионизации карбазола. Приняв для орто-нитрофенола, фенола и орто-нитроанилина значения pK_a (в воде) соответственно 7,23 [10], 9,98 [10], 17,88 [4], получим для карбазола значение pK_a , равное 16,8.

Следует подчеркнуть, однако, что эта величина основывается на допущениях теории Бренстеда и может не отражать действительной картины.

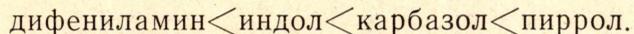
Трудность прямого определения истинной константы ионизации карбазола заключается в малой ее величине, что вызывает необходимость пользоваться неводными растворителями для которых неизбежны отклонения от теории Бренстеда. Известной альтернативой может служить использование индикаторного метода, причем в этом случае весьма существенна природа индикатора, который должен быть

структурно подобен изучаемой кислоте и величина константы ионизации должна быть отнесена к воде. Наиболее подходящей в этом смысле системой индикаторов для определения силы N-H кислот, а карбазола в частности, может служить ряд нитроанилинов и нитродифениламинов, изученный Стюартом с сотрудниками [4].

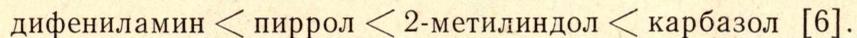
В данном сообщении приводятся результаты определения кислотности карбазола и его замещенных индикаторным методом с использованием индикаторов Стюарта.

Результаты определений сведены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что карбазол является довольно слабой кислотой и значение его рКа согласуется с вычисленными по данным работы [9]. Индол является еще более слабой кислотой, т. е. введение дополнительной фениленовой группы в индол с образованием карбазола вызывает снижение величины рКа аминогруппы. С другой стороны, попытки ионизации дифениламина в примененных нами системах не привели к успеху, т. е. дифениламин является гораздо более слабой кислотой, чем индол. Интересно, что значение рКа пиррола близко к соответствующей величине для карбазола, хотя и несколько меньше. Следовательно, по возрастанию кислотности карбазол и ближайшие его структурные аналоги составляют ряд:



При изучении протон-донорной способности при образовании водородной связи методом УФ спектроскопии можно составить следующий ряд:



С другой стороны, в работе [11] при изучении степени протон-донорной способности различных соединений методом ИК спектроскопии составлен следующий ряд: пиррол > индол > карбазол > дифениламин. Кроме того, найдено, что способность указанных веществ к ассоциации увеличивается в обратном порядке. Приближенные значения рКа, найденные Мак-Ивеном, также согласуются с результатами последней работы [12]. Положение характеристической полосы поглощения аминогруппы может служить мерой ее кислотности. В работе [7], данные которой согласуются с результатами, полученными А. Е. Луцким и Е. Н. Гончаровой [11], найдено, что максимум полосы поглощения смещается в сторону более низких частот в ряду: пиррол, индол, карбазол, дифениламин.

Учитывая, что изучение протон-донорной активности наблюдением характеристической полосы поглощения более надежно, чем использование УФ спектроскопии [13], следует считать, что наблюдаемая кислотность N-H группы в изученных соединениях лишь приближенно согласуется с протон-донорной способностью при образовании водородной связи.

Из таблицы 1 следует, что значения рКа карбазола довольно сильно различаются при использовании ацетона и диметилформаида в качестве растворителя. Следует отметить, что в ацетоне под действием щелочи использованный индикатор ионизирован лишь в малой степени [менее 10%], что и вызывает отклонения в определениях. Поэтому значение рКа карбазола, определенное в ацетоне при помощи ортонитроанилина, следует считать лишь приблизительной величиной.

Касаясь влияния заместителей в ядре карбазола на кислотность иминогруппы, можно отметить, что кислотность карбазола и его замещенных удовлетворительно коррелируется уравнением Гаммета с использованием σ констант (для замещения в пара-положение), при-

Кислотность карбазола и его замещенных

Кислота	Растворители	Индикатор	pK _a	Σσ
Индол	Диметилформамид	орто-нитроанилин	17,55	—
Карбазол	Диметилформамид	—“—	16,84	0
—“—	Ацетон	—“—	16,10	—
3-хлоркарбазол	Диметилформамид	—“—	15,71 ⁶⁾	+0,23
—“—	Ацетон	—“—	15,60 ⁶⁾	+0,23
3,6-дихлоркарбазол	Ацетон	2,6-дихлор-4-нитроанилин	15,23	+0,46
3,6-дибромкарбазол	Ацетон	—“—	15,20	+0,50
3,6-диацетилкарбазол	Этиловый спирт	2,4-динитродифениламин	12,51	+1,68
3-нитрокарбазол	—	—	14,10 ¹⁾	+1,24
3,6-динитрокарбазол	—	—	10,83 ²⁾	+2,48
Карбазол	Аммиак	—	16,8 ³⁾	
Пиррол	—	—	16,5 ⁴⁾	
Дифениламин	—	—	23 ⁵⁾	

Примечание: 1.) Из работы [4]; 2.) Из работы [5]; 3.) Получено при обработке данных работы [9];
4.) Из работы [14]; 5.) Из работы [12]; 6.) Среднее из двух значений — 15,65.

чем для дизамещенных в 3 и 6 положении влияние констант заместителей аддитивно.

Из этих данных значение реакционной константы равно +2,42. Такая величина реакционной константы указывает на довольно высокую степень сопряжения реакционного центра с заместителем.

Экспериментальная часть

Аппаратура и материалы

Измерения проводились на электрофотокалориметре ФЭК—Н—57, имеющем узкополосные фильтры, позволяющие надежно выделять полосы поглощения аниона индикатора.

Индикаторы использовались реактивные, марки «чистый» и перекристаллизовывались из подходящего растворителя до достижения литературных точек плавления. 2,6-дихлор-4-нитроанилин синтезирован хлорированием 4-нитроанилина и очищен перекристаллизацией последовательно из ацетона и спирта до т. пл. 195°C. Карбазол очищен повторными перекристаллизациями реактивного карбазола из ацетона до т. пл. 246—247°C. 3-хлоркарбазол, 3,6-дихлоркарбазол, 3,6-дибромкарбазол — синтезированы по [15] и имеют литературные точки плавления. 3,6-диацетилкарбазол предоставлен М. М. Сухорословой, за что авторы выражают ей свою признательность. Получен по [18] с т. пл. 232°C. Спирт этиловый — «ректификат» (96%), едкое кали, ацетон — «чда», диметилформамид — «чистый».

Методика измерений рКа

В выбранном растворителе определяют коэффициент погашения аниона индикатора, ионизирующегося под действием спиртового едкого кали. Константу ионизации изучаемой кислоты вычисляют, измеряя оптическую плотность раствора, содержащего известные количества кислоты, индикатора и едкого кали. При использовании в качестве растворителей ацетона и диметилформамида количество спиртового едкого кали оставляют постоянным, а варьируют концентрацию изучаемой кислоты, так как состав раствора влияет на основность при постоянной концентрации щелочи. Соотношение спиртового раствора едкого кали и другого растворителя выбирают так, чтобы обеспечить необходимую основность системы и ее гомогенность, что определяют предварительными опытами. В остальном методика соответствует рекомендованной в литературе [10].

В качестве примера ниже приводится описание определения рКа 3,6-диацетилкарбазола.

1. Определение молярного коэффициента погашения индикатора. В качестве индикатора используют, 2,4-динитродифениламин (рКа-13,84 [4]). В мерную колбу на 25 мл вносят 5 мл спиртового раствора индикатора концентрацией $0,2 \cdot 10^{-3}$ моля на литр, переменные количества спиртового раствора едкого кали (0,5 н.) и этанол до метки. Измеряют оптическую плотность на фильтрах 1—4 в кювете толщиной 1 см. Раствор сравнения отличается отсутствием индикатора. Результаты измерений представлены в табл. 2. Считаем, что оптическая плотность, измеренная на первом фильтре, отвечает неионизированной молекуле, а на четвертом — аниону. Обработав полученные данные методом наименьших квадратов и получив уравнение, связывающее оптическую плотность на первом фильтре (y) с оптической плотностью на четвертом фильтре (x), находим, что при $y \rightarrow 0$ (условие полной ионизации),

$x \rightarrow 1,034$, т. е. молярный коэффициент аниона, E_i , найдется из уравнения: $E_i = \frac{1,034 \cdot 10^4}{4} = 25850$.

2. Определение рКа.

В мерную колбу на 25 мл добавляют переменные количества спиртового раствора (концентрация $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) 3,6-диацетилкарбазола, 5 мл раствора, 2,4-динитродифениламина (концентрация $0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и 0,10 мл 0,5 н спиртового раствора едкого кали и

Т а б л и ц а 2

Определение молярного коэффициента погашения 2,4-динитродифениламина

Концентрация КОН в кювете г·экв/л	0	0,004	0,012	0,02	0,04	0,05	0,10	0,20	0,30
Оптическая плотность на фильтрах									
1(360 нм)	0,575	0,496	0,435	0,428	0,383	0,370	0,324	0,301	0,300
2(413 нм)	0,200	0,250	0,297	0,367	0,450	0,485	0,555	0,620	0,640
3(453 нм)	0,060	0,115	0,170	0,233	0,329	0,360	0,415	0,480	0,467
4(508 нм)	0,00	0,058	0,120	0,181	0,285	0,305	0,376	0,430	0,435

спирт до метки. Параллельно готовят раствор сравнения, отличающийся отсутствием индикатора. Измерения проводят в кювете толщиной 3 см на 4 фильтре (взаимозамещаемость кювет проверена). Вычисления проводят по формуле

$$pK_a = pK_{a \text{ инд}} + \lg \frac{[HA]}{[A^-]} - \lg \alpha, \quad (10)$$

где $pK_{a \text{ инд}} = 13,84$

$[HA]$ и $[A^-]$ — стехиометрические концентрации неионизированной и ионизированной форм кислоты соответственно.

α — отношение концентрации неионизированной формы индикатора к концентрации ионизированной формы.

Полученные результаты двух серий измерений представлены в табл. 3.

Т а б л

Определение рКа 3,6-диацетилкарбазола

HA · 10 ⁻³ моль/л	A ⁻ моль/л	Серия I		Серия II	
		Оптическая плотность	pKa	Оптическая плотность	pKa
3,5	0,002	0,120	12,65	0,113	12,56
3,0	— " —	0,130	12,58	0,123	12,63
2,5	— " —	0,145	12,53	0,130	12,58
2,0	— " —	0,164	12,46	0,133	12,49
1,5	— " —	0,172	12,21	0,134	12,56

Средний результат: $pK_a = 12,51$

Точность определений pK_a в других случаях составляет также $\pm 0,25$.

Выводы

Определены константы ионизации индола, карбазола и некоторых его производных по типу кислот. Обнаружена удовлетворительная корреляция кислотности изученных карбазолов уравнением Гаммета.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. S. Stevens, S. H. Tucker. J. Chem. Soc., **123**, 2140, 1923.
2. К. Фриш. Мономеры. Сб. 2, ИЛ., 1953.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Изв. ТПИ, **112**, 42, 1963.
4. R. Stewart, J. P. O. Donnel. Can. J. Chem., **42**, 1681, 1964.
5. K. Bowden. Chem. Rev., **66**, 119, 1966.
6. A. B. Sannigrahi, A. K. Chandra. J. Phys. Chem., **67**, 1106, 1963.
7. N. Fuson, M. L. Josein, R. L. Powell, E. Utterback. J. Chem. Phys., **20**, 145, 1952.
8. O. R. Wulf, U. Liddel. J. Am. Chem. Soc., **57**, 1464, 1935.
9. А. И. Шатенштейн. Теория кислот и оснований. Госхимиздат, 1949.
10. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
11. А. Е. Луцкий, Е. Н. Гончарова. ЖФХ, **41**, 538, 1967.
12. W. K. McEwen. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1124, 1936.
13. Д. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь, «Мир», 1964.
14. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
15. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Е. Е. Сироткина, С. К. Верещагина. Известия ТПИ, **136**, 11, 1965.
16. В. П. Лопатинский, М. М. Аносова, Л. П. Конкина. Известия ТПИ, **136**, 15, 1965.

