

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

38. Влияние водородной связи на ультрафиолетовые спектры поглощения карбазола и 3,6-дихлоркарбазола

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, Т. А. САГАЧЕНКО, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Известно, что $\pi \rightarrow \pi^*$ переход в области около 290 $m\mu$ в ультрафиолетовом спектре карбазола чувствителен к водородной связи, возникающей через водородиминогруппы с акцепторами протона [1, 2]. Показано, в частности, что указанная полоса претерпевает батохромный сдвиг [1], причем по величине сдвига можно оценить относительную протоно-донорную активность карбазола и других вторичных аминов [2].

Целью нашей работы явилось исследование образования водородной связи между карбазолом, 3,6-дихлоркарбазолом и метанолом. Спектры указанных веществ были сняты в изооктане, метаноле и в смеси этих растворителей. Спектры карбазола и 3,6-дихлоркарбазола в изооктане представлены на рис. 1.

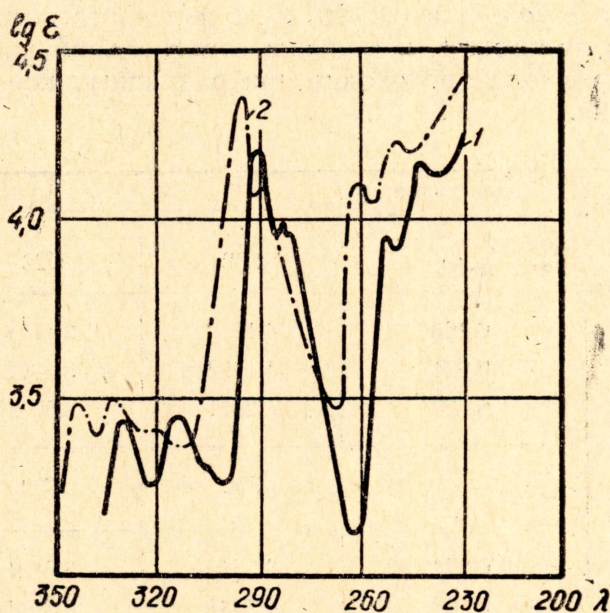


Рис. 1. 1 — карбазол; 2 — 3,6-дихлоркарбазол

Введение заместителей вызывает появление батохромного сдвига, расплывчатой спектральной картины и некоторое увеличение интенсив-

ности поглощения. Рассматривая спектры в метаноле (рис. 2), можно отметить, что влияние водородной связи сказывается в более сильном батохромном сдвиге полос поглощения, увеличении интенсивности. Уже по этим данным можно оценить относительную протон-донорную актив-

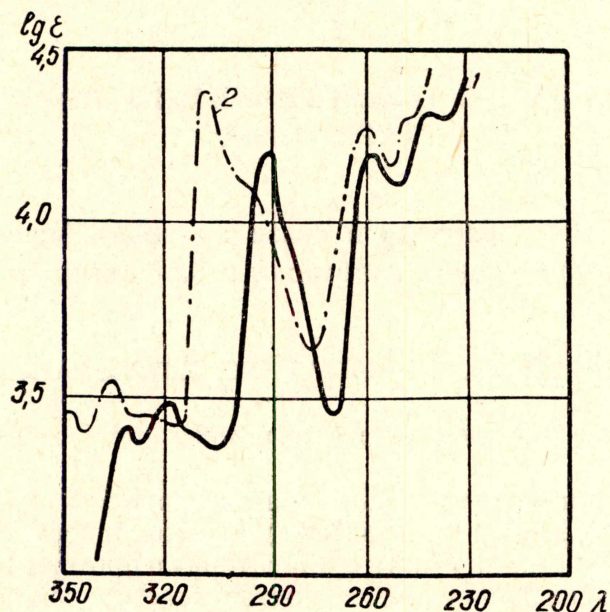


Рис. 2. 1 — карбазол; 2 — 3,6-дихлоркарбазол

ность указанных веществ в образовании водородной связи. В табл. 1 представлены значения логарифмов молярных коэффициентов поглощения растворов карбазола и 3,6-дихлоркарбазола в смешанном растворителе (изооктан плюс метанол) при концентрациях исследуемых веществ $0,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $0,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно.

Как видно из табл. 1, изменение спектральной картины карбазола и 3,6-дихлоркарбазола происходит при различных концентрациях метанола в изооктане.

Таблица 1

	Концентрация метанола в изо- октане моль/л $\cdot 10^{-4}$	lg ε		
		λ 292	λ 323	λ 336
Карбазол	0,468	4,1792	3,4718	3,4118
	0,624	4,1992	3,4972	3,4201
	0,620	4,2021	3,5081	3,4217
3, 6-дихлор- карбазол		302	339	350
	0,272	3,3779	3,5421	3,5072
	0,408	4,3881	3,5901	3,5518
	0,544	4,3897	3,5861	3,5689

Спектр 3,6-дихлоркарбазола в смешанном растворителе быстрее приближается к спектральной картине в метаноле. Полученные результаты говорят о том, что 3,6-дихлоркарбазол проявляет большую протон-

но-донорную активность, чем карбазол, что свидетельствует и о его большей кислотности.

Исходные реагенты и условия работы

Карбазол имел температуру плавления 244°C. Очищался перекристаллизацией реактивного продукта из метанола. 3,6-дихлоркарбазол т. пл. 206°C готовился по известной методике [3].

Растворители очищались по методикам, принятым в литературе [4]. Следует отметить, что примесь воды в растворителях значительно искажает спектральную картину. Рабочие растворы готовились растворением навески исследуемого вещества в определенном объеме растворителя для получения концентраций, в пределах которых соблюдается закон Бера. Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4 при 20°C в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Выводы

1. При изучении ультрафиолетовых спектров поглощения карбазола и 3,6-дихлоркарбазола показано, что последний обладает большей протоно-донорной активностью по сравнению с карбазолом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Черницкий, С. В. Конев. Доклады АН БССР, 8, 4, 1964.
 2. A. K. Chandra, S. Basu. Trans. Faraday, Soc. 56, 632, 1960.
 3. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, С. Ф. Зелинская. Изв. ТПИ (в печати).
 4. А. Вайсбергер и др. Органические растворители. ИЛ, 1958.
-