

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

70. Дипольные моменты и полярность карбонильной группы ацетильных производных 9-алкилкарбазолов

С. С. РОГАЧЕВА, С. Г. КЛЕПИКОВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ,
М. М. СУХОРОСЛОВА, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Целью данной работы является исследование дипольных моментов гомологического ряда моно-ацетильных производных 9-алкилкарбазолов и изучение электронного состояния связи $C=O$ в этом ряду.

Определение дипольных моментов проводили на основании результатов измерения концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов веществ в бензоле, концентрацию которых изменяли от 1,0 до 3,0%. Расчет проводили по формуле [1].

$$\mu_0 = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot [(P_\infty - R)T]^{\frac{1}{2}},$$

где

μ_0 — дипольный момент молекулы;

P_∞ — молярная поляризация при бесконечном разбавлении;

R — молярная рефракция;

T — абсолютная температура.

Молекулярная рефракция R определяется по известной формуле Лоренц-Лорентца [5].

Ошибка при определении дипольного момента составляет $\pm 0,01D$.

В табл. 1, 2 приведены средние значения из 3-х измерений всех величин, которые необходимы для измерения дипольных моментов.

Для выяснения различных особенностей строения молекул — распределения электронной плотности, характера внутримолекулярных связей, взаимного влияния и реакционной способности — особый интерес представляют дипольные моменты отдельных связей в молекуле.

Для экспериментального определения дипольных моментов внутримолекулярных связей был выбран предложенный Мекке [2] метод, заключающийся в измерениях интенсивности инфракрасных колебательных спектров молекул. Известно, что интенсивность полосы поглощения, отвечающей переходу $v \rightarrow v'$ (v и v' — колебательные квантовые числа), определяется квадратом соответствующего псевдомомента $M_{vv'}$, который может быть выражен следующей формулой:

$$|\mu_{vv'}|^2 = \frac{3hc}{8\pi^2\nu} \int \epsilon_\nu d\nu = \frac{|\int f_\nu \mu_c f_{\nu'}^* dr|^2}{\int |f_\nu|^2 dr \int |f_{\nu'}^*|^2 dr},$$

где $\int \epsilon_\nu d\nu$ — площадь полосы поглощения (измерялась планиметром); ϵ_ν — коэффициент поглощения;

ν — частота;
 $M_{\nu\nu'}$ — псевдомомент;
 $f_\nu, f_{\nu'}^*$ — волновые функции, отвечающие рассматриваемым колебательным состояниям;
 r — межатомное состояние.

Т а б л и ц а 1

Название вещества	Весовая концентрация, %	Емкость конденсатора с исследуемым веществом, пф	Диэлектрическая проницаемость	$\alpha = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta W_2}, \Delta W_2 \cdot \nu \rightarrow 0$
3-ацетил-9-метилкарбазол	3,0	205,13	2,488	6,833
	2,5	202,46	2,455	
	2,0	199,46	2,418	
	1,5	196,71	2,385	
	1,0	194,05	2,353	
3-ацетил-9-этилкарбазол	3,0	204,82	2,483	6,733
	2,6	202,14	2,451	
	2,0	199,25	2,416	
	1,5	196,57	2,383	
	1,0	193,51	2,346	
3-ацетил-9-пропилкарбазол	3,0	204,19	2,476	6,433
	2,5	201,39	2,442	
	2,0	198,66	2,409	
	1,5	195,95	2,376	
	1,0	193,31	2,344	
3-ацетил-9-изопропилкарбазол	3,0	203,83	2,471	6,333
	2,5	201,19	2,439	
	2,0	198,87	2,411	
	1,5	196,24	2,379	
	1,0	193,41	2,345	
3-ацетил-9-амилкарбазол	3,0	203,04	2,456	5,783
	2,5	200,23	2,428	
	2,0	197,93	2,400	
	1,5	195,37	2,369	
	1,0	192,98	2,340	
3-ацетил-9-изоамилкарбазол	3,0	202,22	2,452	5,633
	2,5	199,74	2,422	
	2,0	197,43	2,394	
	1,5	195,28	2,368	
	1,0	193,14	2,342	
9-метилкарбазол	0,030	194,13	2,354	2,370
	0,025	193,31	2,344	
	0,020	191,99	2,328	
	0,015	191,49	2,322	
	0,010	190,17	2,306	

Для вычисления M_c должны быть известны не только волновые функции f_ν и $f_{\nu'}$, но и зависимость момента связи от межатомного состояния $M_c = f(r)$, которая находится полуэмпирическим путем. Для изучаемых соединений эта зависимость не известна, поэтому был измерен только псевдомомент связи $C=0$.

Все измерения были проведены в растворе бензола на спектрофотометре ИКС-14 (призма NaCl) при температуре 20°C ($\pm 1^\circ$). Концентрация растворов — $8 \cdot 10^{-3}$ м/л, толщина слоя — 0,1008 см.

Поскольку в спектрах соединений на полосу $C=0$ частично накладывались полосы других связей, то был использован метод выделения полос Вильсона и Уэльса [3] с поправками на крылья Рамзая [4].

Таблица 2

Название вещества	Концентрация, %	Показатель преломления, n	Плотность, ρ г/см ³	Удельный объем, см ³ /г	$\beta = \frac{\Delta V}{\Delta W_2}, \Delta W_2 \rightarrow 0$
3-ацетил-9-метил-карбазол	1,0	1,5048	0,8787	1,1380	0,287
	1,5	1,5056	0,8797	1,1367	
	2,0	1,5063	0,8808	1,1353	
	2,5	1,5075	0,8821	1,1336	
	3,0	1,5087	0,8831	1,1324	
3-ацетил-9-этил-карбазол	1,0	1,5047	0,8781	1,1388	0,216
	1,5	1,5055	0,8790	1,1376	
	2,0	1,5064	0,8797	1,1367	
	2,5	1,5073	0,8805	1,1357	
	3,0	1,5081	0,8814	1,1345	
3-ацетил-9-пропил-карбазол	1,0	1,5045	0,8777	1,1393	0,173
	1,5	1,5051	0,8784	1,1384	
	2,0	1,5059	0,8791	1,1375	
	2,5	1,5071	0,8798	1,1365	
	3,0	1,5080	0,8804	1,1358	
3-ацетил-9-изо-пропилкарбазол	1,0	1,5051	0,8775	1,1396	0,160
	1,5	1,5056	0,8783	1,1386	
	2,0	1,5063	0,8788	1,1379	
	2,5	1,5070	0,8794	1,1371	
	3,0	1,5078	0,8801	1,1362	
3-ацетил-9-бутил-карбазол	1,0	1,5043	0,8773	1,1399	0,123
	1,5	1,5049	0,8777	1,1393	
	2,0	1,5056	0,8785	1,1385	
	2,5	1,5062	0,8788	1,1379	
	3,0	1,5069	0,8793	1,1373	
3-ацетил-9-амил-карбазол	1,0	1,5043	0,8769	1,1403	0,080
	1,5	1,5047	0,8774	1,1397	
	2,0	1,5052	0,8777	1,1394	
	2,5	1,5058	0,8779	1,1391	
	3,0	1,5064	0,8782	1,1386	
3-ацетил-9-изо-амилкарбазол	1,0	1,5039	0,8770	1,1402	0,100
	1,5	1,5045	0,8775	1,1396	
	2,0	1,5050	0,8779	1,1391	
	2,5	1,5055	0,8784	1,1384	
	3,0	1,5061	0,8787	1,1380	
9-метил-карбазол	0,030	1,5071	0,8780	1,1390	0,067
	0,025	1,5058	0,8776	1,1394	
	0,020	1,5049	0,8774	1,1397	
	0,015	1,5041	0,8770	1,1402	
	0,010	1,5033	0,8768	1,1404	

Данные по определению $|M_{vv'}|^2$ приведены в табл. 4.

Ошибка при измерении псевдомомента связи $C=0$ составляла $\pm 13\%$.

Обсуждение результатов

Обнаруженные зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от концентрации имеют линейный характер (табл. 1 и 2). Для всех исследованных веществ с увеличением концентрации растворенного полярного вещества диэлектрическая проницаемость увеличивается, так как увеличивается количество полярных частиц в объеме.

Таблица 3

Название вещества	Молекулярная рефракция, $\text{см}^3/\text{моль}$	Поляризация	R_{CH_2}	Дипольный момент, Д
3-ацетил-9-метил- карбазол	91,5	376		3,70
3-ацетил-9-этил- карбазол	96,1	399	4,6	3,82
3-ацетил-9-пропил- карбазол	100,5	409	4,4	3,84
3-ацетил-9-изопропил- карбазол	100,8	404	4,7	3,82
3-ацетил-9-бутил- карбазол	105,5	416	4,7	3,84
3-ацетил-9-амил- карбазол	110,2	412	4,8	3,82
9-метил- карбазол	63,3	141		1,99

Таблица 4

Название вещества	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$\int \epsilon_{\nu} d\nu \cdot 10^3, \frac{\text{лмтр}}{\text{м} \cdot \text{см}^2}$	$ M_{\nu\nu} ^2 \cdot 10^{-17}$
3-ацетил-9-метил- карбазол	1680	6,09	2,81
3-ацетил-9-этил- карбазол	1682	6,23	2,88
3-ацетил-9-пропил- карбазол	1681	6,22	2,88
3-ацетил-9-изопропил- карбазол	1684	4,67	2,17
3-ацетил-9-бутил- карбазол	1681	6,85	3,17
3-ацетил-9-амил- карбазол	1682	7,19	3,33
3-ацетил-9-изоамил- карбазол	1688	6,52	3,01

Из табл. 1 видно, что для данного гомологического ряда наблюдается уменьшение отношения $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta w_2}$ от первого члена ряда к последующим. Это объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость полярной жидкости увеличивается не только с ростом M_0 , но и с ростом числа молекул в единице объема.

В табл. 3 сведены результаты, которые хорошо согласуются с правилом аддитивности и с закономерностью Бертло [5].

Исследуемые вещества (табл. 3) являются полярными и по мере увеличения линейной длины радикала, присоединенного к карбазольному кольцу, поляризация, а, следовательно, и дипольный момент M_0 увеличивается до Н-пропила; начиная же от Н-пропильного радикала дипольный момент почти не меняется из-за ослабления индукционного эффекта радикала.

Этот эффект наблюдается и в других исследованиях [8, 9, 10].

Из табл. 4 видно, что псевдомомент связи $S=0$ увеличивается в ряду ацетильных производных 9-алкилкарбазолов по мере увеличения

алкильного радикала у азота. Таким образом, карбонильная группа чувствительна к такого рода структурным изменениям в молекуле 3-ацетил-9-алкилкарбазолов [11].

Выводы

1. Впервые определены дипольные моменты ацетильных производных 9-алкилкарбазолов и оценена полярность связей $C=O$ в них.
2. Установлено, что несмотря на большое различие алкильных радикалов дипольные моменты исследуемых веществ лишь незначительно отличаются друг от друга, колеблясь в пределах 3,70—3,86D.
3. Для гомологического ряда моноацетил-9-алкилкарбазолов наблюдается закономерность Бертло.
4. Псевдомомент связи $C=O$ увеличивается в ряду моноацетил-9-алкилкарбазолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Halverstadt, W. Kumler, I. Am. Chem. Soc. **64**, 2988, (1942).
 2. В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. Физматгиз, М., 1959.
 3. E. B. Wilson, A. Wells, I. Chem. Phys. **14**, 578, (1946).
 4. Д. А. Ramsay, I. Am. Chem. Soc. **74**, 72, (1952).
 5. В. К. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Госхимиздат, М., 1960.
 6. П. Дебай. Полярные молекулы. ГНИТИ, М., 1931.
 7. П. Дебай, Г. Закк. Теория электрических свойств молекул. ГНИТИ, М., 1936.
 8. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов. Ж., техн. физ. **27**, 694, 1957.
 9. К. Д. Неницеску. Органическая химия. Т. I, Издательство, М., 1962.
 10. С. Т. Барсемян. Высокомолекулярные соединения. **9**, 749, (1967).
 11. А. Гиллем, Е. Штерн. Электронные спектры поглощения органических соединений. Издательство, М., 1957.
-