

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

72. О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА С ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

В. Л. ИВАСЕНКО, Ю. Г. ЮРЬЕВ, Е. Е. СИРОТКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В ходе исследований, проведенных с целью уточнения некоторых особенностей механизма перегруппировки 9-ацетилкарбазола в 3-ацетилкарбазол, для выяснения центра донорной активности ацетильных производных карбазола был использован метод ИК-спектроскопии. Были сняты ИК-спектры следующих двух систем:

Группа I — 9-ацетилкарбазол, 9-ацетилкарбазол с хлористым алюминием, 9-ацетилкарбазол с хлористым алюминием и хлористым водородом.

Группа II — 3-ацетилкарбазол, 3-ацетилкарбазол с хлористым алюминием, 3-ацетилкарбазол с хлористым алюминием и хлористым водородом.

Все измерения были проведены в растворе хлористого метилена на спектрофотометре ИКС-14 (призмы: NaCl, LiF, кюветы CaF₂) при температуре 20°C ($\pm 1^\circ$). Концентрация доноров составляла $2 \cdot 10^{-1}$ м, толщина слоя — 0,124 мм.

При сравнении ИК-спектров соединений группы I видно (табл. 1 и 2), что полоса поглощения несвязанных N—C групп находится в обла-

Т а б л и ц а 1

Вещество	$\nu_{\max} \text{ N—C } (\text{см}^{-1})$	Интенсивность полосы поглощения N—C в относит. едн.
9-ацетилкарбазол	2984—3104	0,32
9-ацетилкарбазол с хлористым алюминием	2984—3550	0,95
9-ацетилкарбазол с хлористым алюминием и хлористым водородом	2984—3550	0,94

сти 2984—3104 см^{-1} . Возникновение комплекса приводит к появлению новой сильной полосы поглощения с частотой связанных N—C групп 3450 см^{-1} , которая примерно в три раза превосходит по интенсивности полосу поглощения несвязанной N—C группы.

Положение и интенсивность валентных колебаний карбонильной группы 9-ацетилкарбазола с хлористым алюминием и хлористым водородом не изменяются (табл. 2).

Следовательно, центром координации в молекуле донора является атом азота, а не карбонильный кислород ацетильной группы (1).

Т а б л и ц а 2

Вещество	$\nu_{\max} \text{C=O} \text{ (см}^{-1}\text{)}$	Интенсивность полосы поглощения C=O в относит. ед.
9-ацетилкарбазол	1682—1705	0,9
9-ацетилкарбазол с хлористым алюминием	1682—1705	0,9
9-ацетилкарбазол с хлористым алюминием и хлористым водородом	1698—1705	0,91

При рассмотрении ИК-спектров соединений группы II (табл. 3) найдено, что в молекуле 3-ацетилкарбазола полоса поглощения N—H лежит в области частот 3449 см^{-1} . При взаимодействии 3-ацетилкарбазола с хлористым алюминием и хлористым водородом, кроме нее, по-

Т а б л и ц а 3

Вещество	$\nu_{\max} \text{NH свободн. (см}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\max} \text{N—H связан. (см}^{-1}\text{)}$
3-ацетилкарбазол	3449	—
3-ацетилкарбазол с хлористым алюминием	3449	3000—3300
3-ацетилкарбазол с хлористым алюминием и хлористым водородом	3449	3000—3300

является новая интенсивная и широкая полоса поглощения в области $3000—3300 \text{ см}^{-1}$. Это является прямым следствием понижения силовых констант связи N—H , которое обусловлено переходом электронов от донора аминогруппы к хлористому алюминию.

Обращает на себя внимание тот факт (табл. 4), что при образовании комплекса 3-ацетилкарбазола с хлористым алюминием и хлористым

Т а б л и ц а 4

Вещество	$\nu_{\max} \text{C=O (см}^{-1}\text{)}$	Интенсивность полосы поглощения CO (относ. ед.)
3-ацетилкарбазол	1682	0,79
3-ацетилкарбазол с хлористым алюминием	1682	0,73
3-ацетилкарбазол с хлористым алюминием и хлористым водородом	1682	0,68

водородом незначительно изменяется интенсивность карбонильной группы, а частота остается постоянной, что можно объяснить, по-видимому, за счет чувствительности карбонильной группы ко всякого рода изменениям в молекуле (2, 3).

Выводы

1. Установлено, что центром донорной активности 9-ацетилкарбазола и 3-ацетилкарбазола при образовании комплексов с хлористым алюминием является атом азота, а не карбонильный кислород.
2. Образование комплексного соединения сопровождается возникновением новой интенсивной полосы поглощения.
3. При взаимодействии 9-ацетилкарбазола и 3-ацетилкарбазола с хлористым алюминием и хлористым водородом, вероятно, протонируется атом азота карбазольного ядра.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Казакова, Я. К. Сыркин. Известия Академии наук СССР, серия химическая, 673, 1958.
 2. В. Веста (ред.) Применение спектроскопии в химии. М., ИЛ., 1964.
 3. Л. Белами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ., 1963.
-