

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

95. Ионизация 3-нитрокарбазола в основных средах

И.П. Жеребцов, В.П. Лопатинский, С.П. Юдина,
Т.В.Мельникова

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

Карбазол и его замещенные в ядре производные являются слабыми кислотами [1]. Это свойство карбазолов позволяет предположить протекание некоторых основно-каталитических реакций с их участием через образование анионов, концентрация и свойства которых в значительной мере определяют направление и кинетику превращений.

В этой связи важно знать термодинамические характеристики ионизации карбазолов в основных средах, чему и посвящена эта работа, причем в качестве модели, характеризующей поведение карбазолов, был выбран 3-нитрокарбазол (3-нк).

3-нк является достаточно сильной кислотой, pK_a которой известна [2]. Оптические свойства аниона 3-нк и неионизированной его молекулы позволяют работать в видимой области спектра, используя такие простые приборы, как фотоэлектроколориметры [3]. Ионизация 3-нк была изучена как в индивидуальных органических растворителях, так и в их смесях под действием едкого кали.

Согласно Бренстеду [4] сила кислоты в растворителе определяется протофильностью растворителя и его диэлектрической постоянной, причем, чем более протофилен растворитель, тем более ионизирована в нем кислота. Поскольку мерой влияния растворителя на степень ионизации служит величина ΔPK , которая определяется выражением (5) :

$$\Delta pK = pK_i - pK_a, \quad (5)$$

где pK_i - константа ионизации 3-нк в данном растворителе,
 pK_a - константа ионизации 3-нк в воде, известна из литературы [2] ,

задача сводилась к определению pK_i в данной среде.

Так как значения кислотностей для используемых нами растворителей (спиртов), приведенные в литературе [6] , определены различными методами и значительно отличаются друг от друга, что не позволяет использовать эти значения в нашей работе, для определения относительных кислотностей спиртов мы использовали зависимость функции основности H_- [7] , являющей мерой склонности среды к отнятию протона, от количества едкого кали (рис. I). В качестве индикатора был использован 3-нк.

Т а б л и ц а I

$t = 24^\circ C$

Растворители	pK_i	ΔpK	H_-^*	ΔH ккал/ моль	Δg ккал/ моль	ΔS° ккал/ моль
1. Этиленгликоль	-0,07	-14,17	12,66	3,08	-0,10	0,011
2. Метанол	-0,25	-14,35	12,79	2,29	-0,36	0,009
3. Этанол	-1,25	-15,36	13,88	2,22	-1,86	0,014
4. Метилцелло- зольв	-1,55	-15,65	14,03	3,20	-2,28	0,019
5. Бутанол	-1,70	-15,80	14,24	1,76	-2,51	0,014
6. Н-пропанол	-1,92	-16,02	14,48	2,17	-2,84	0,017
7. i-пропанол	-3,60	-17,70	16,50	1,71	-5,31	0,024

* - Значения функции кислотности приведены для $C_{кон} = 0,0251$ моль/л и $50^\circ C$.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. I и в табл. I, позволяют расположить спирты по их влиянию на способность щелочной среды к отнятию протона в ряд: этиленгликоль < метанол < этанол < нометиловый эфир этиленгликоля < бутанол < н-пропиловый спирт < i-пропиловый спирт. Как видно из приведенных данных, степень ионизации 3-нк определяется протофильностью растворителя при одном и том же количестве едкого кали. Небольшая положительная величина ΔS° свидетельствует о незначительных пространственных затруднениях ионизации. Причем меньше всего они в метаноле и выше в изо-пропиловом спирте, что связано, вероятно, со сравнительно малыми

размерами молекулы метанола и со стерическими трудностями в случае изопропилового спирта.

Т а б л и ц а 2

$$t = 24^{\circ}\text{C}$$

Смесь метанола с растворителями	Моль % растворителя	pK_i	ΔpK	H^*	ΔH° ккал/моль	ΔG° ккал/моль	ΔS° кал/моль
Диметилсульфоксид	21,2	-1,04	-15,14	13,32	2,58	-1,41	13,4
	34,8	-2,18	-16,28	14,56	2,50	-2,96	18,4
	46,3	-3,02	-17,12	15,41	2,06	-4,10	20,8
	59,5	-3,82	-17,92	16,80	1,94	-5,19	24,7
Ацетон	20,6	-1,33	-15,43	13,57	2,12	-1,80	13,2
	33,8	-1,46	-15,56	13,73	2,06	-1,98	13,6
	45,3	-1,62	-15,72	13,90	2,01	-2,20	14,2
	58,5	-2,14	-16,24	14,49	1,96	-2,90	16,4
Бутанол	17,2	-0,78	-14,88	12,95	3,34	-1,06	14,8
	29,0	-1,36	-15,46	13,55	3,24	-1,84	17,1
	39,8	-1,44	-15,54	13,68	3,09	-1,95	17,0
	53,2	-2,08	-16,18	14,41	2,42	-2,42	17,1
Монометиловый эфир этиленгликоля	19,2	-0,19	-14,29	12,66	2,69	-0,26	9,9
	32,1	-0,66	-14,75	13,07	2,44	-0,88	11,2
	43,6	-0,79	-14,89	13,19	2,35	-1,06	11,5

* Значения функции кислотности приведены для $C_{кон} = 0,0159$ моль/л.

Кроме того, чем выше протофильность растворителя, тем прочнее его связь с протоном, что вызывает увеличение упорядоченности при сольватации и рост ΔS° (табл. 1 и 2). С другой стороны, при этом уменьшаются энергетические затраты на ионизацию, что ведет к уменьшению ΔH° .

Параллельность прямых на рис. 1 свидетельствует о том, что поведение 3-нк во всех исследуемых растворах одинаково, причем тангенс угла наклона этих прямых равен единице, что свидетельствует о том, что во всех используемых растворителях на ионизацию одной молекулы 3-нк расходуется одна молекула едкого кали.

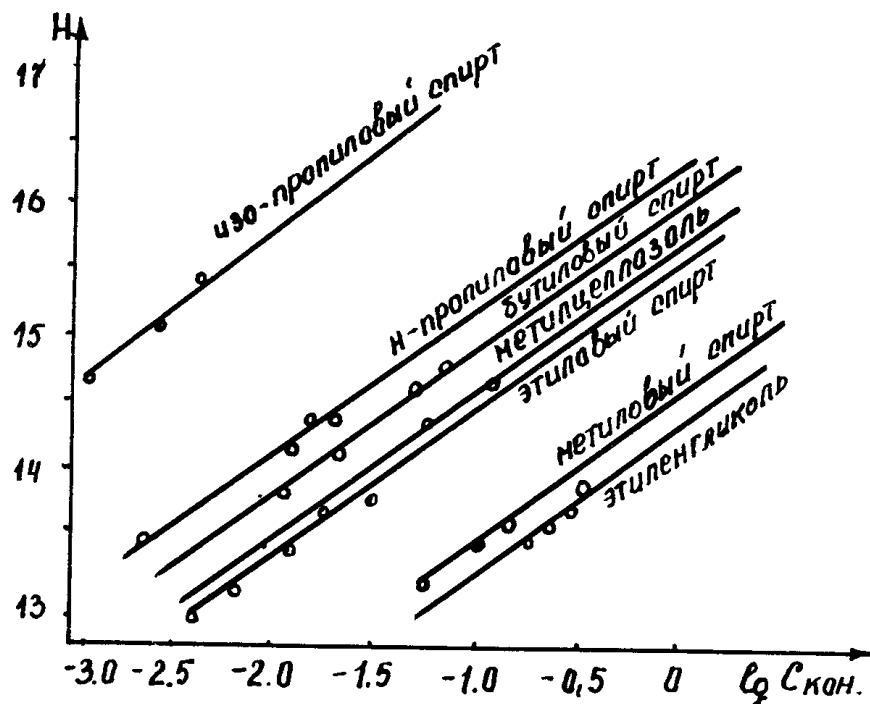


Рис. I.

Результаты исследования кислотностей смешанных растворителей, приведенные на рис. 2 и в табл. 2, показывают, что основность смеси возрастает с увеличением мольного процента более протофильного, чем метанол, растворителя. Как видно из рис. 2, чем протофильнее добавленный растворитель, тем круче наклон прямой, выражающей зависимость H_- от мольного процента протофильного растворителя.

При сравнении ΔpK 3-нк в использованных смесях и значений функции H_- при постоянном количестве щелочи видно, что степень ионизации увеличивается с ростом концентрации протофильного компонента смеси (табл. 2).

Таким образом, меняя природу и состав растворителя или содержание щелочи в нем, можно добиться нужной степени ионизации 3-нк.

Полученные результаты нами использовались при изучении кинетики взаимодействия карбазола и его производных с окисями олефинов [8].

Экспериментальная часть

Константы ионизации 3-нк как в индивидуальных, так и в смешанных растворителях (pK_i) определялись графически по методу, описанному Чатанаханом и Калидасом [9]. Точка пересечения прямой, выражающей зависимость логарифма ионизационного отношения ($\lg I$)

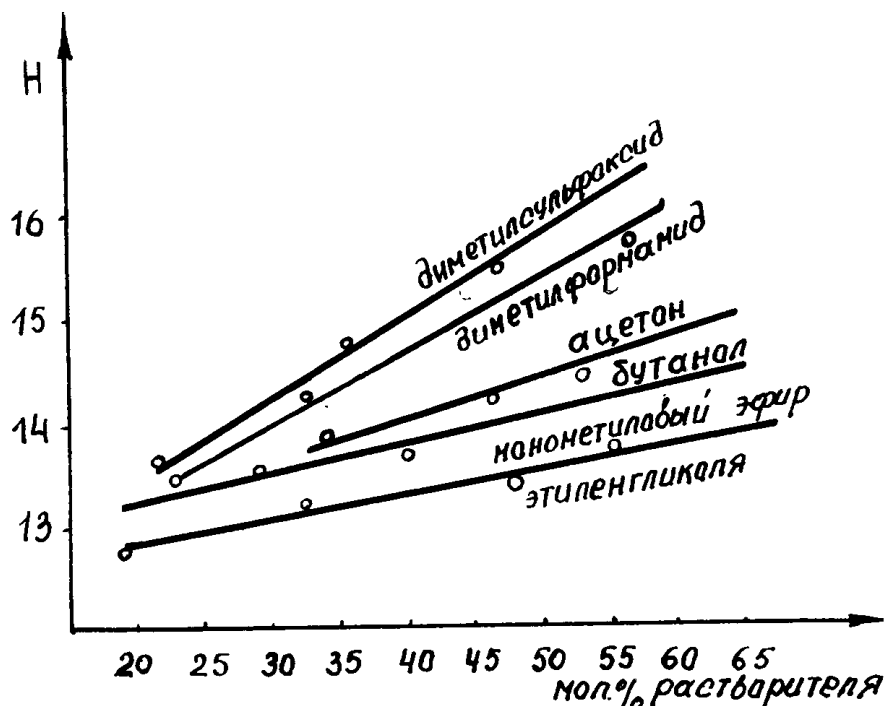


Рис. 2.

от логарифма концентрации едкого кали для каждого растворителя, с осью абсцисс, где $\lg I = 0$, дает рК 3-нк в этом растворителе.

Ионизационное отношение представляет собой отношение концентрации аниона 3-нк к концентрации неионизированной молекулы 3-нк:

$$I = \frac{[A^-]}{[HA]}; \quad [HA] = C_0 - [A],$$

где C_0 — начальная концентрация 3-нк.

Концентрация ионов 3-нк находилась с использованием фотометрического метода, описанного в [3]. Использовался фотоэлектроколориметр марки ФЭКН-57; аналитическая длина волны 453 нм

$$[A] = \frac{D}{\epsilon \ell},$$

где D — оптическая плотность раствора;

ℓ — длина кюветы, см;

ϵ — коэффициент молярного погашения иона 3-нк.

Поскольку полной ионизации 3-нк в исследуемых растворителях нам добиться не удалось, коэффициент молярного погашения иона 3-нк для каждого растворителя находился графически по методу Бенеша-Гильдебранда [10].

Л и т е р а т у р а

I. R. Stewart, J. P. B. Donnel. Canad. J. Chem., 42, 1681, 1964.

2. R.Stewart, J.P.D.Donnel. J.Am.Chem.Soc., 84, 493, 1962.
3. В.П.Лопатинский, И.П.Жеребцов, С.П.Юдина. Изв. ТПИ Т.257, 76, 1972.
4. Н.А.Измайлов. Электрохимия растворов. М., "Химия", 1966.
5. А.И.Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М., Изд. АН СССР, 1960.
6. Сб. "Современные проблемы физической органической химии". М., "Мир", 1967.
7. K.Bowden. Chem.Revs., 66, 119, 1966.
8. И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, З.А.Мичурина. Изв. ТПИ, наст. сб., 91, 1973.
9. N.Chattanathan, C.Kalidas. Austral.J.Chem., 24, №1, 83, 1971.
10. Л.Эндрюс, Р.Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. М., "Мир", 1967.