



UNIwersytet
Opole



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Politechnika
Wrocławska

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL NMR STUDIES ON CARBAZOLES

Klaudia Radula-Janik, Teobald Kupka.

Krzysztof Ejsmont, Zdzisław Daszkiewicz

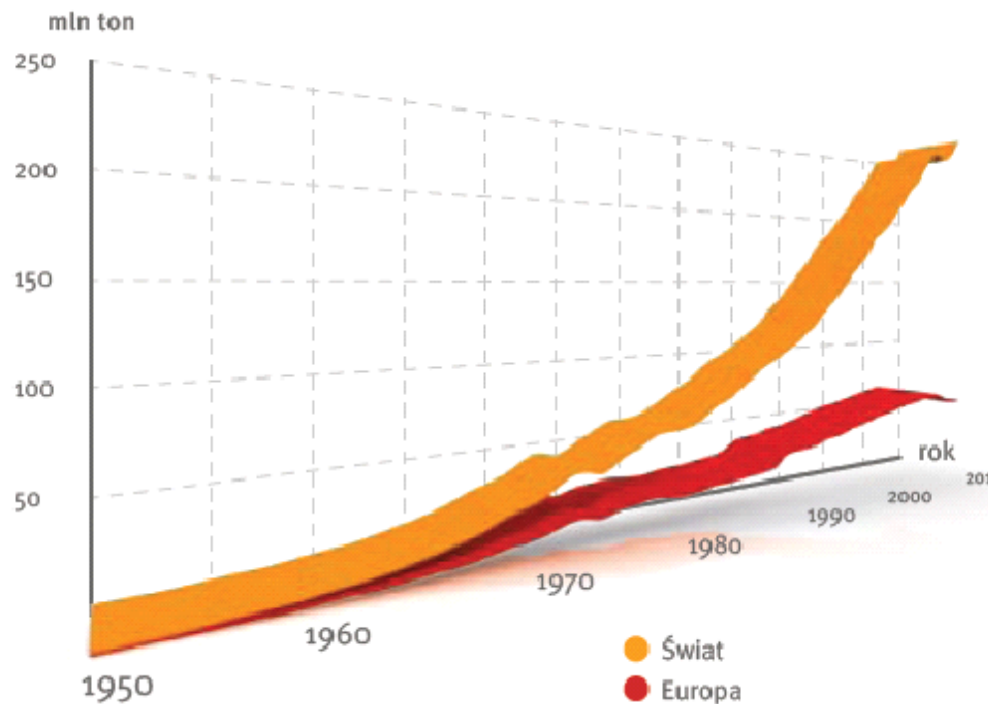
Faculty of Chemistry, University of Opole, 48 Oleska Street, 45-052 Opole, Poland



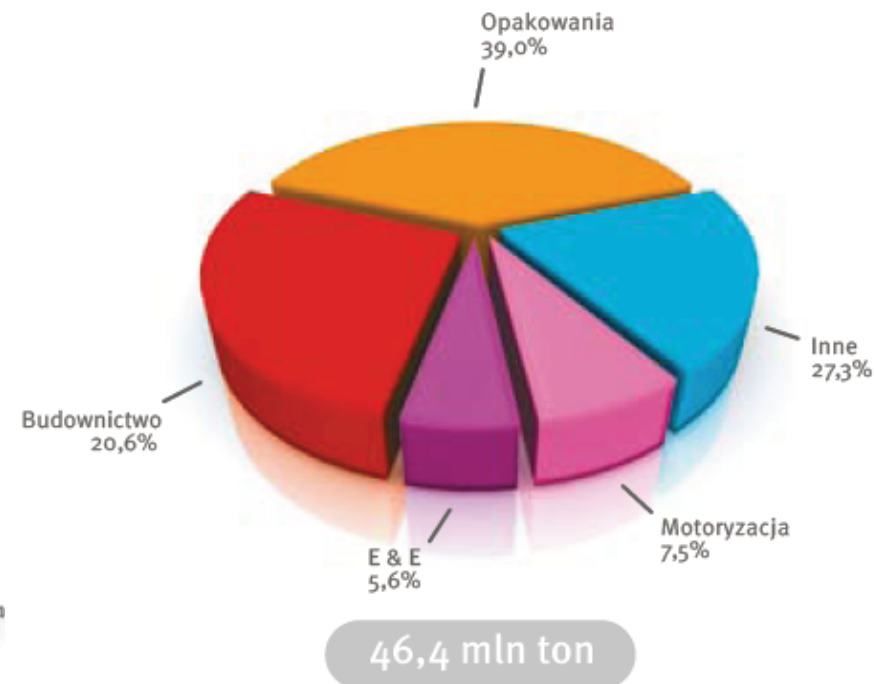
**Konferencja Użytkowników
Komputerów Dużej Mocy**

Zakopane, 28 lutego - 1 marca 2013 r.

Tworzywa sztuczne motorem innowacji



Produkcja tworzyw sztucznych w latach 1950 - 2010



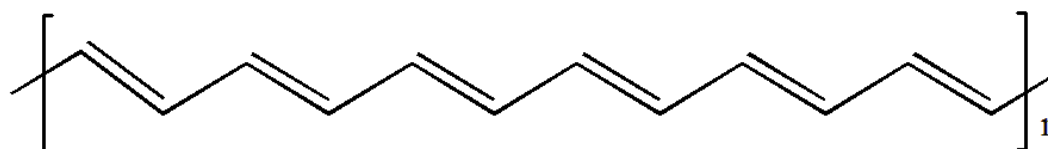
Zużycie tworzyw sztucznych w Europie wg segmentów zastosowań (rok 2010)

Źródło: *PlasticsEurope Marker Research Group (PEMRG)*

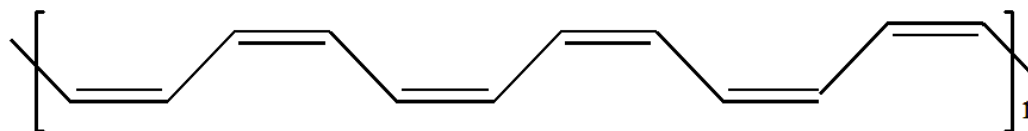


Polimery skoniugowane w świetle półprzewodników

■ Poliacetylen (1977)



trans poliacetylen

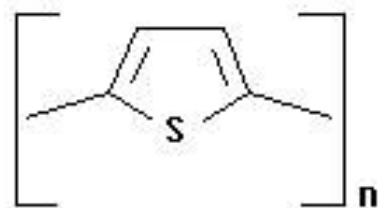


cis poliacetylen

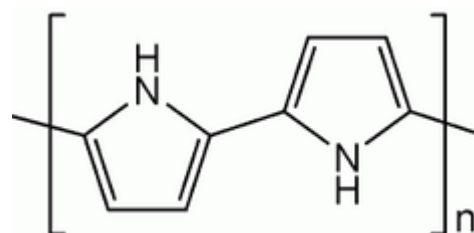
- nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych
- duża reaktywność na powietrzu

Polimery skoniugowane w świetle półprzewodników

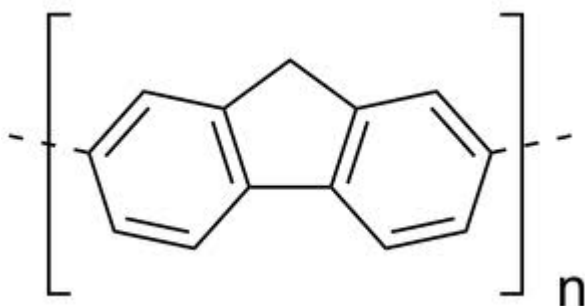
■ Politiofeny



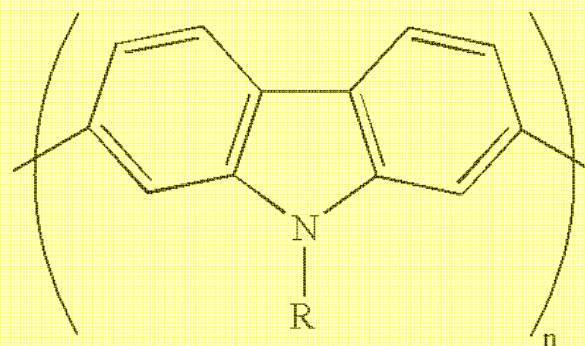
■ Polipirole



■ Polifluoreny

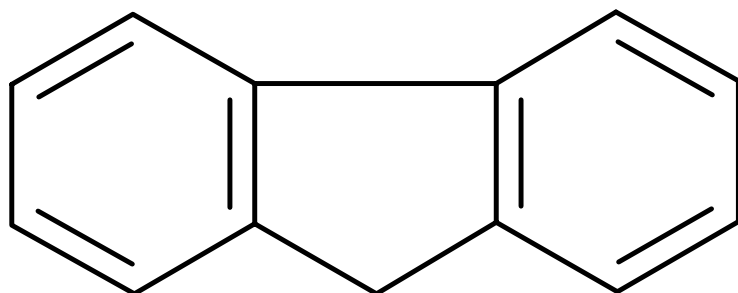


■ Polikarbazole

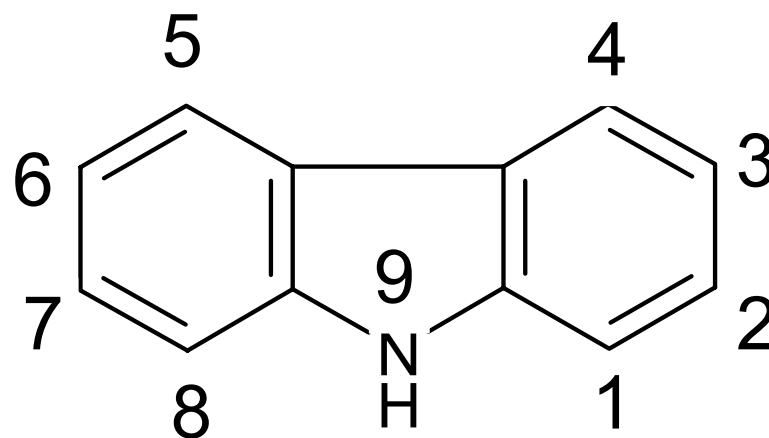




- Karbazol (dibenzopirol, difenylenoimina, 9-azafluoren)



Fluoren



Karbazol

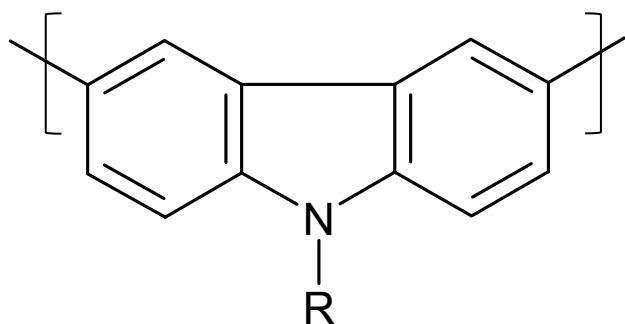


Dlaczego karbazol?

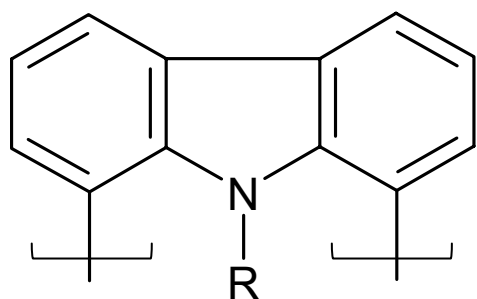
- Grupa karbazolowa łatwo tworzy stabilne rodniki kationowe
- Podstawniki mogą być łatwo wprowadzane do pierścienia karbazolowego
- Związki zawierające karbazol wykazują wysoką stabilność termiczną i fotochemiczną
- Karbazol jest surowcem tanim.



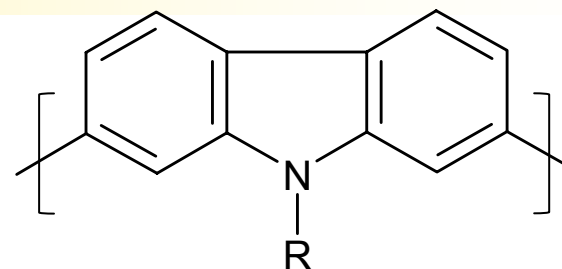
Manipulacija



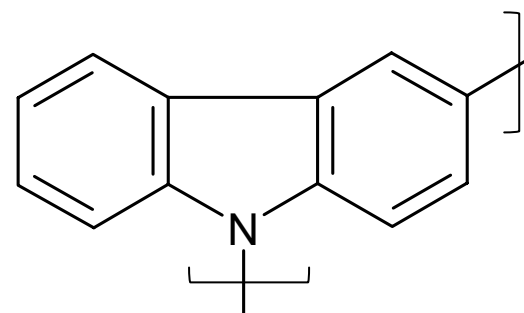
Poli (3,6-karbazol)



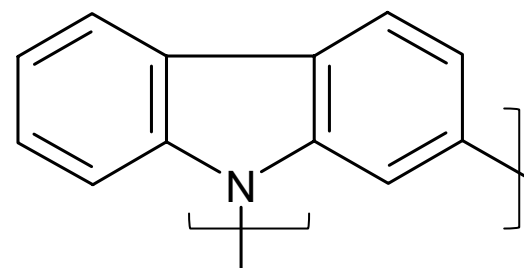
Poli (1,8-karbazol)



Poli (2,7-karbazol)



Poli (3,9-karbazol)

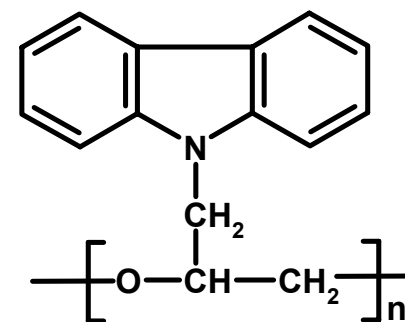
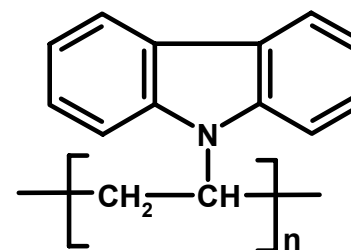
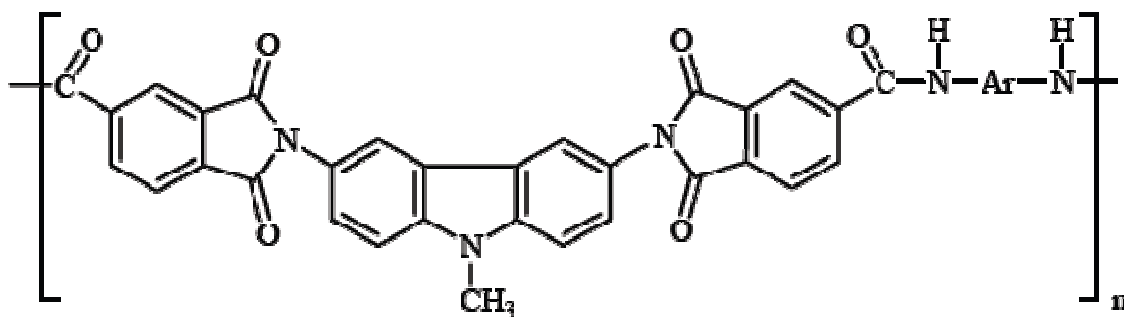


Poli (2,9-karbazol)



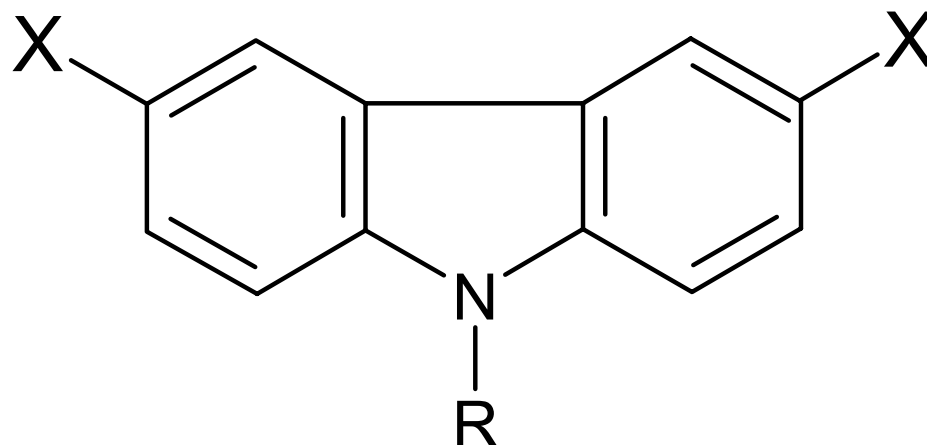
Polimery bazujące na karbazolu

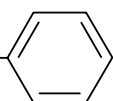
- Karbazol w łańcuchu bocznym polimerów
- Karbazol w łańcuchu głównym polimerów





Badane monomery



$R = H, CH_3, C_2H_5, CH_2-$ 

$X = F, Cl, Br, I$



Techniczne aspekty wykonywanych obliczeń



o Gaussian 09 (ACK CYFRONET AGH, WCSS)

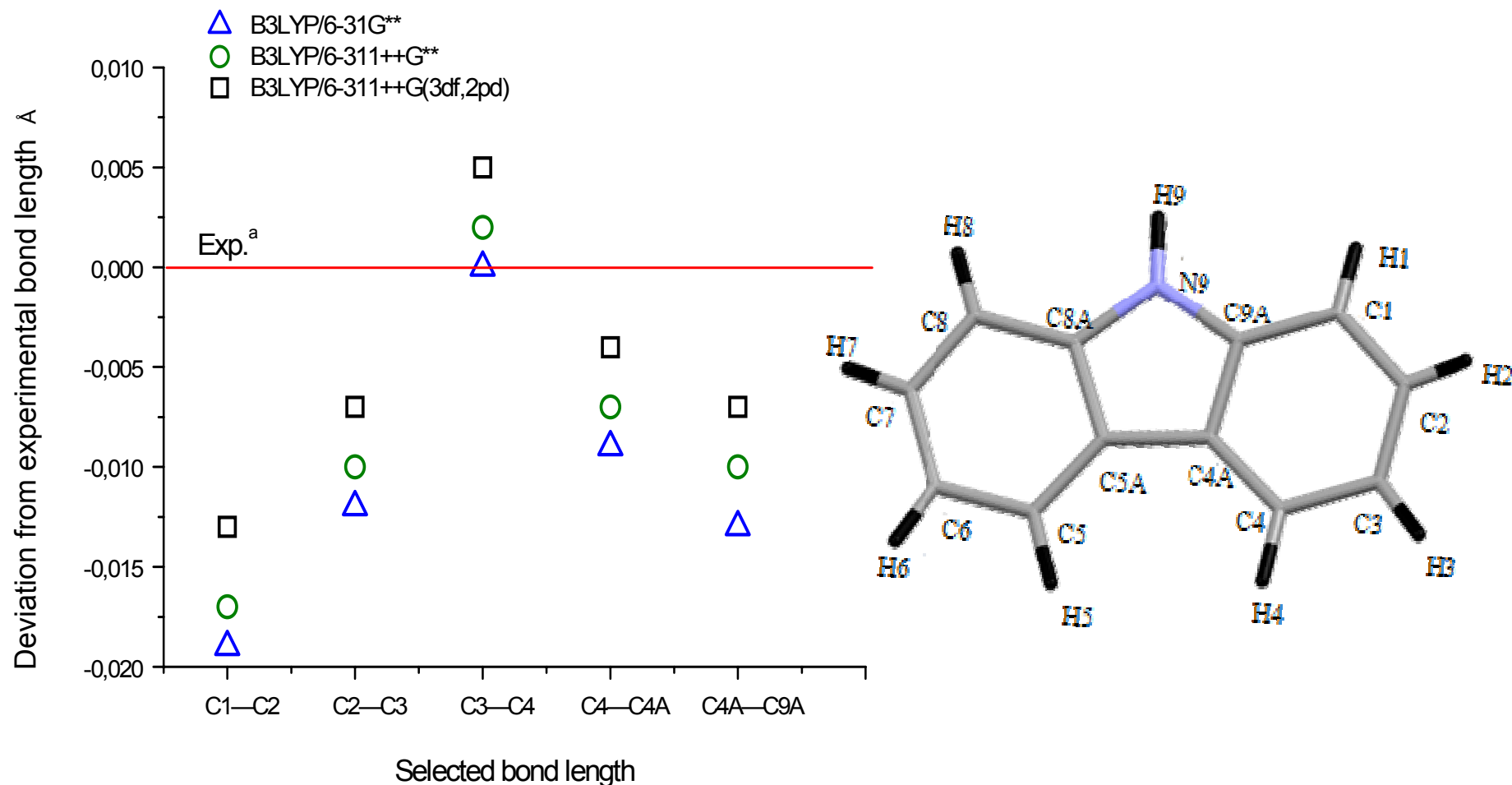
o metody obliczeniowe: **B3LYP** oraz **VSXC**



o bazy funkcyjne:

- **Pople'a** [6-31G**, 6-311++G**, 6-311++G(3df,2pd)]
- **Jensena** [pcS-n, pcJ-n; n=2.3]
- **Sauera** [aug-cc-pVTZ-J]
- **Leszczyńskiego** [STO^{##}-3G_{mag}]

Struktura geometryczna karbazolu

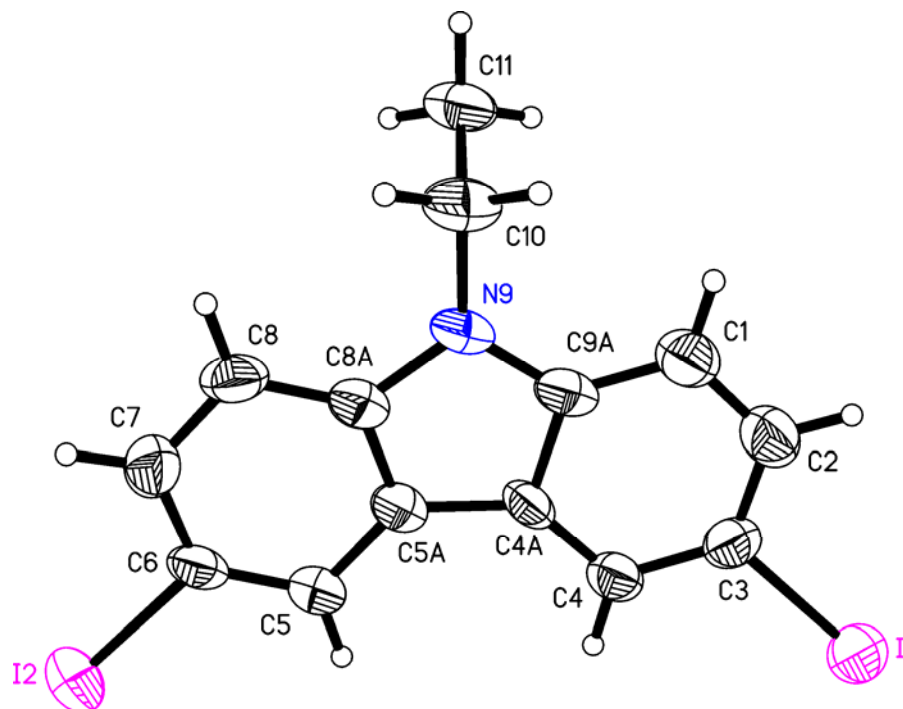


^a M.Kurahashi, M.Fukuyo, A.Shimada, A.Furusaki, I.Nitta. *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 42 (1969) 2174



3,6-dijodo-9-etylo-9H-karbazol

R	RMS [Å]
C-C	0.0206
C-N	0.0123
C-I	0.0307



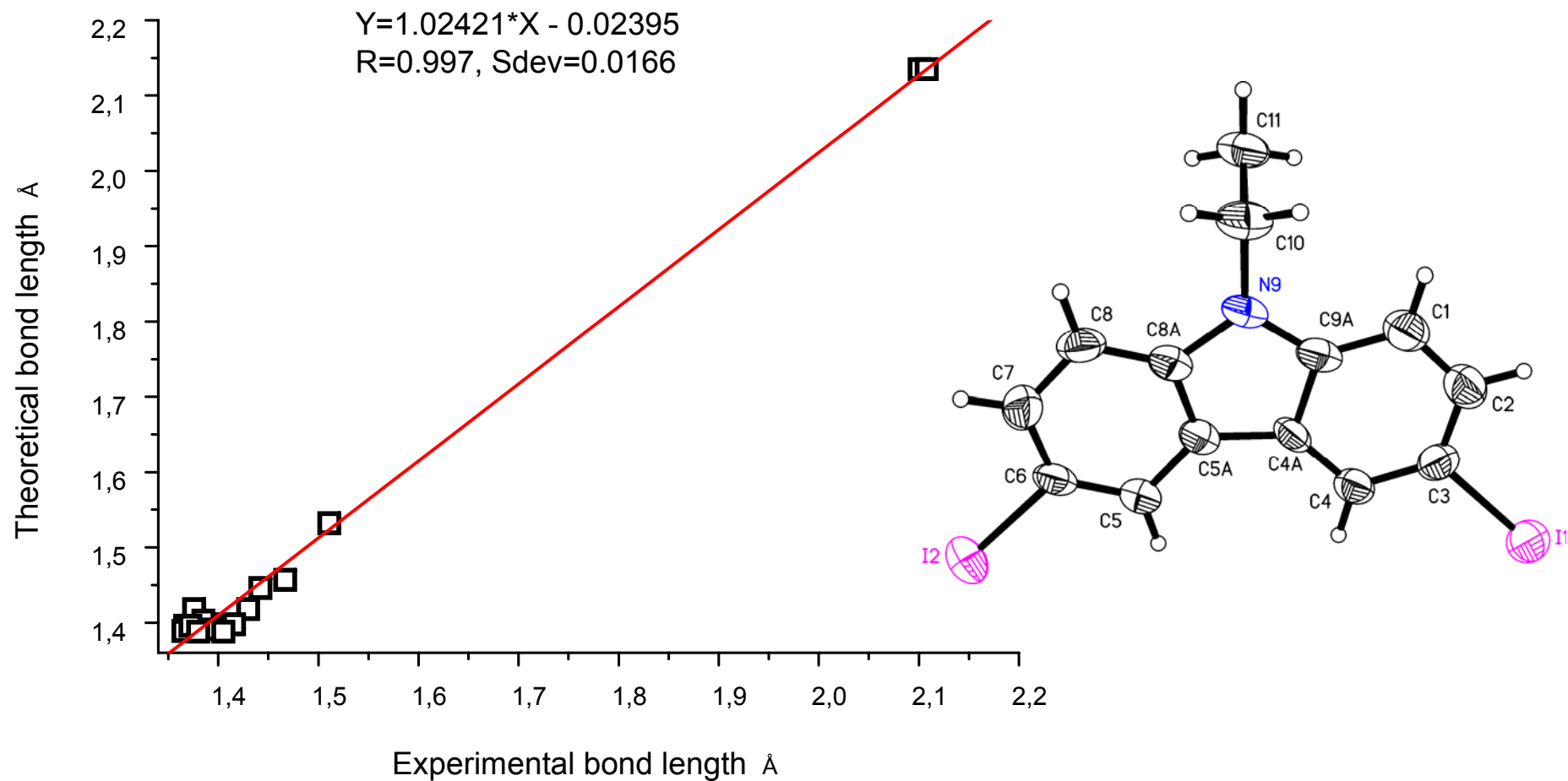
R [Å]	I1-C3	I2-C6	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C4A	C4A-C9A	C1-C9A	C4A-C5A
X-ray	2.101	2.108	1.377	1.378	1.379	1.393	1.430	1.367	1.442
DFT ^{a,b}	2.135 ^a	2.135 ^a	1.391 ^b	1.403 ^b	1.389 ^b	1.398 ^b	1.418 ^b	1.396 ^b	1.446 ^b
Δ R	-0.034	-0.027	-0.014	-0.025	-0.010	-0.005	0.012	-0.029	-0.004

R [Å]	C5A-C5	C5-C6	C6-C7	C7-C8	C8-C8A	C5A-C8A	C8A-N9	N9-C9A	N9-C10	C10-C11
X-ray	1.416	1.365	1.385	1.395	1.372	1.376	1.405	1.380	1.467	1.511
DFT ^b	1.398	1.389	1.403	1.391	1.396	1.418	1.388	1.388	1.457	1.532
Δ R	0.018	-0.024	-0.018	0.004	-0.024	-0.042	0.017	-0.008	0.010	-0.021

^a B3LYP/6-311G**

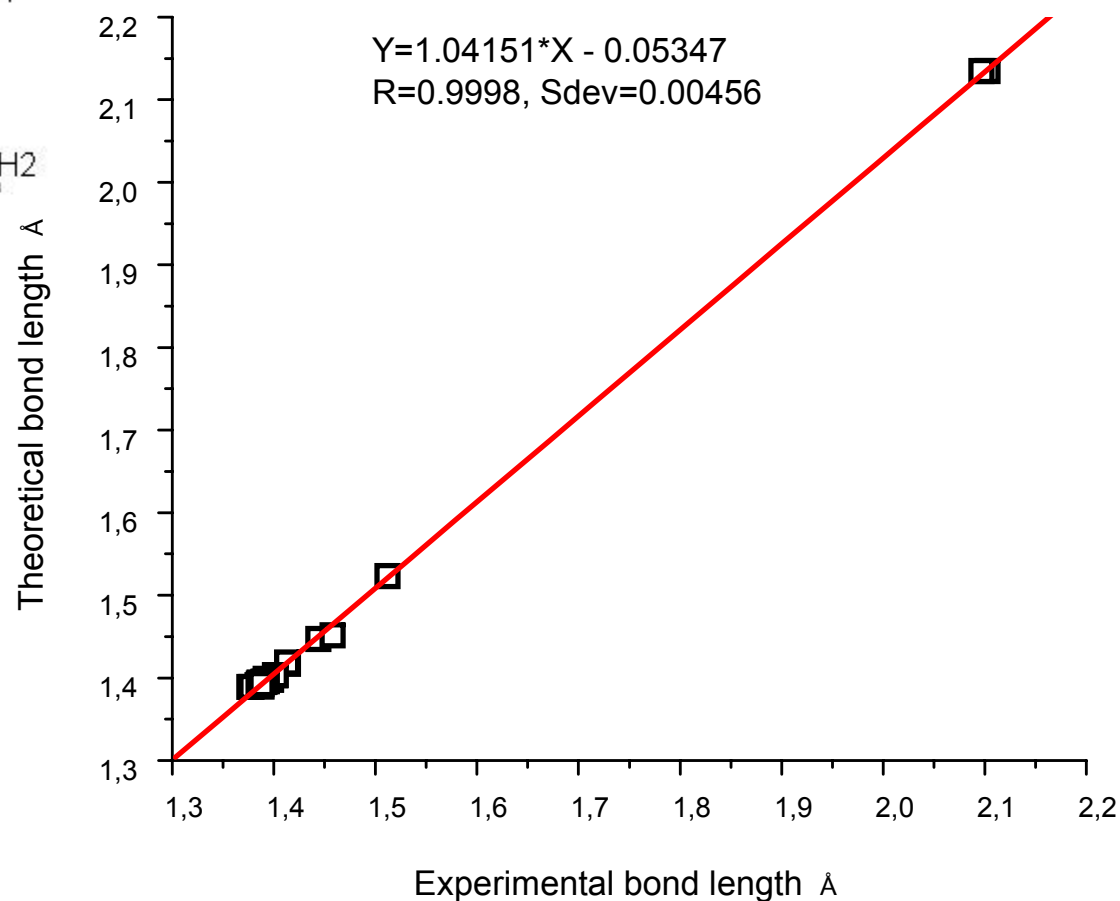
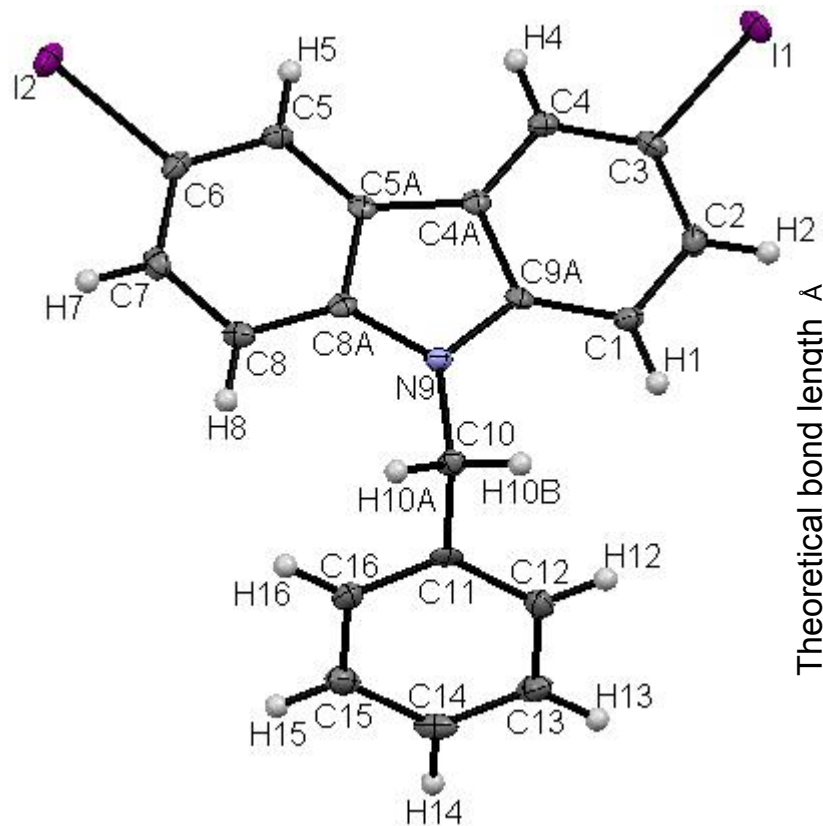
^b B3LYP/6-311++G(3df,2pd)

3,6-dijodo-9-etylo-9H-karbazol

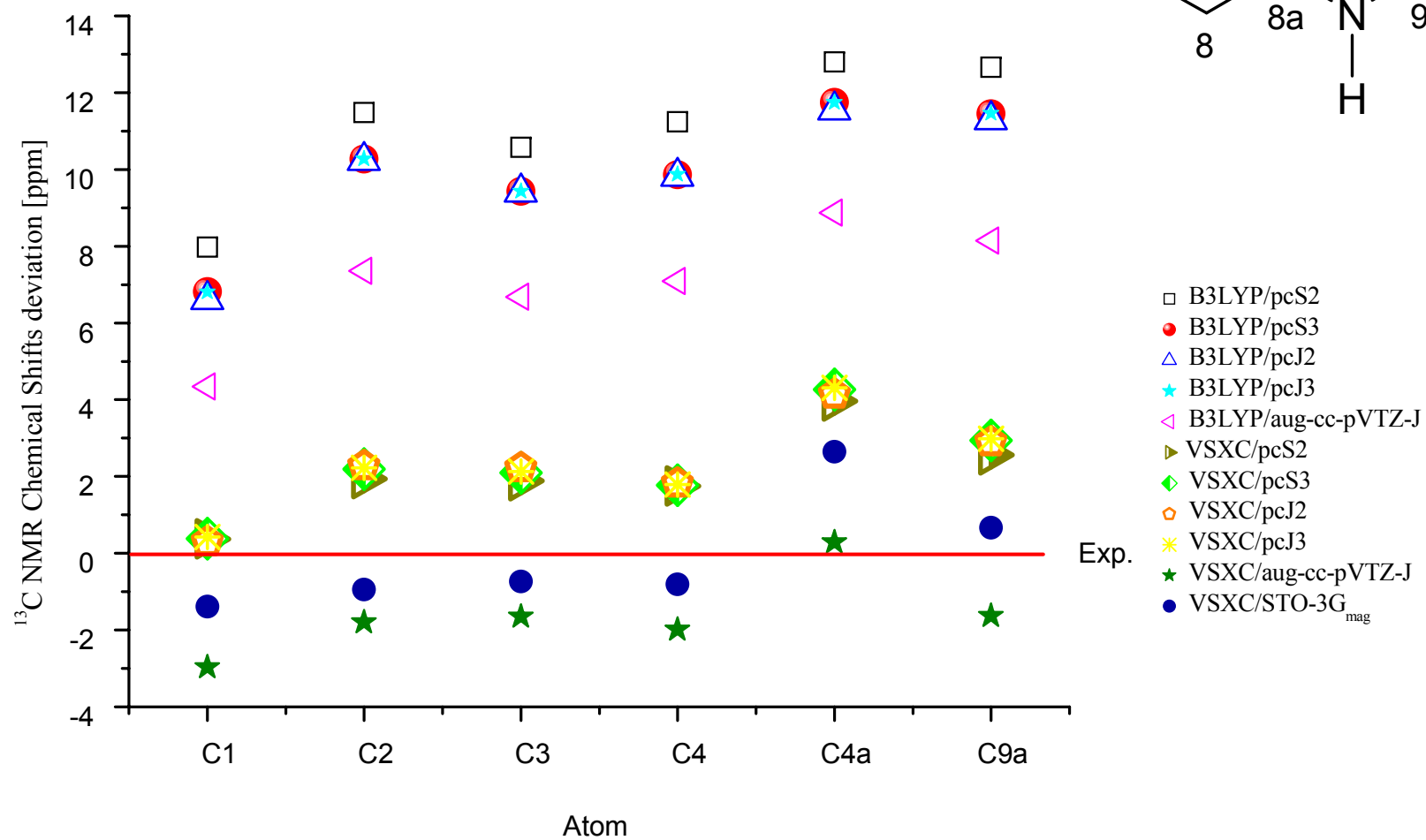




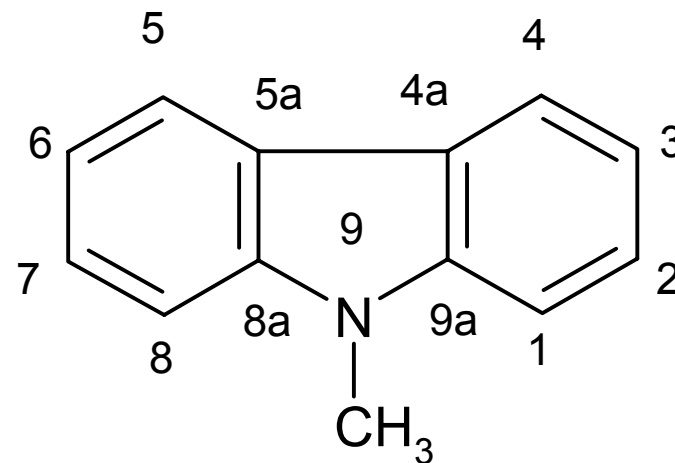
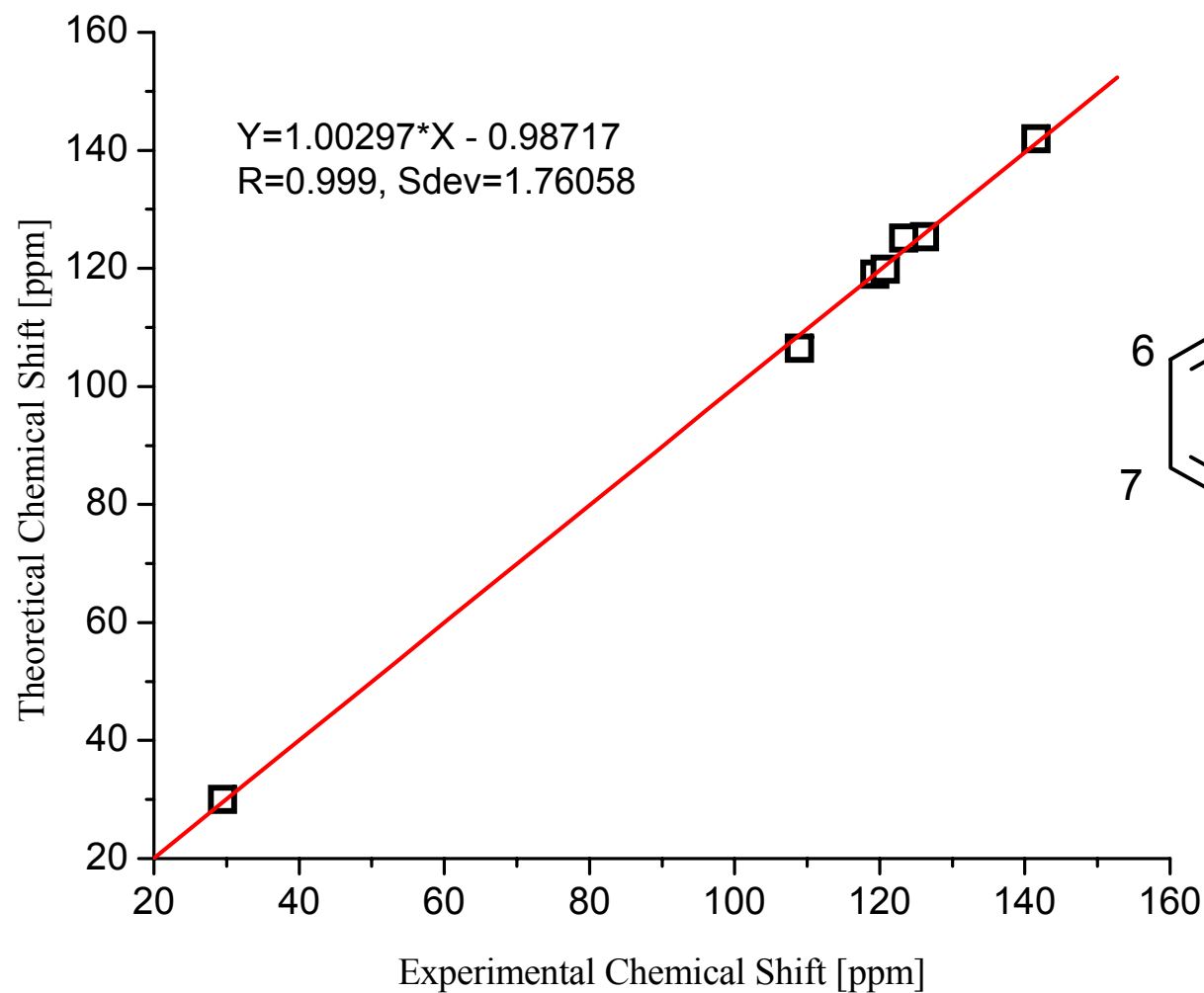
9-benzylo-3,6-dijodo-9H-karbazol



¹³C NMR



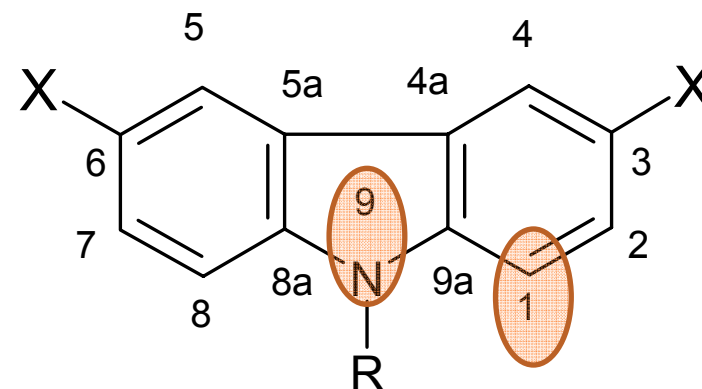
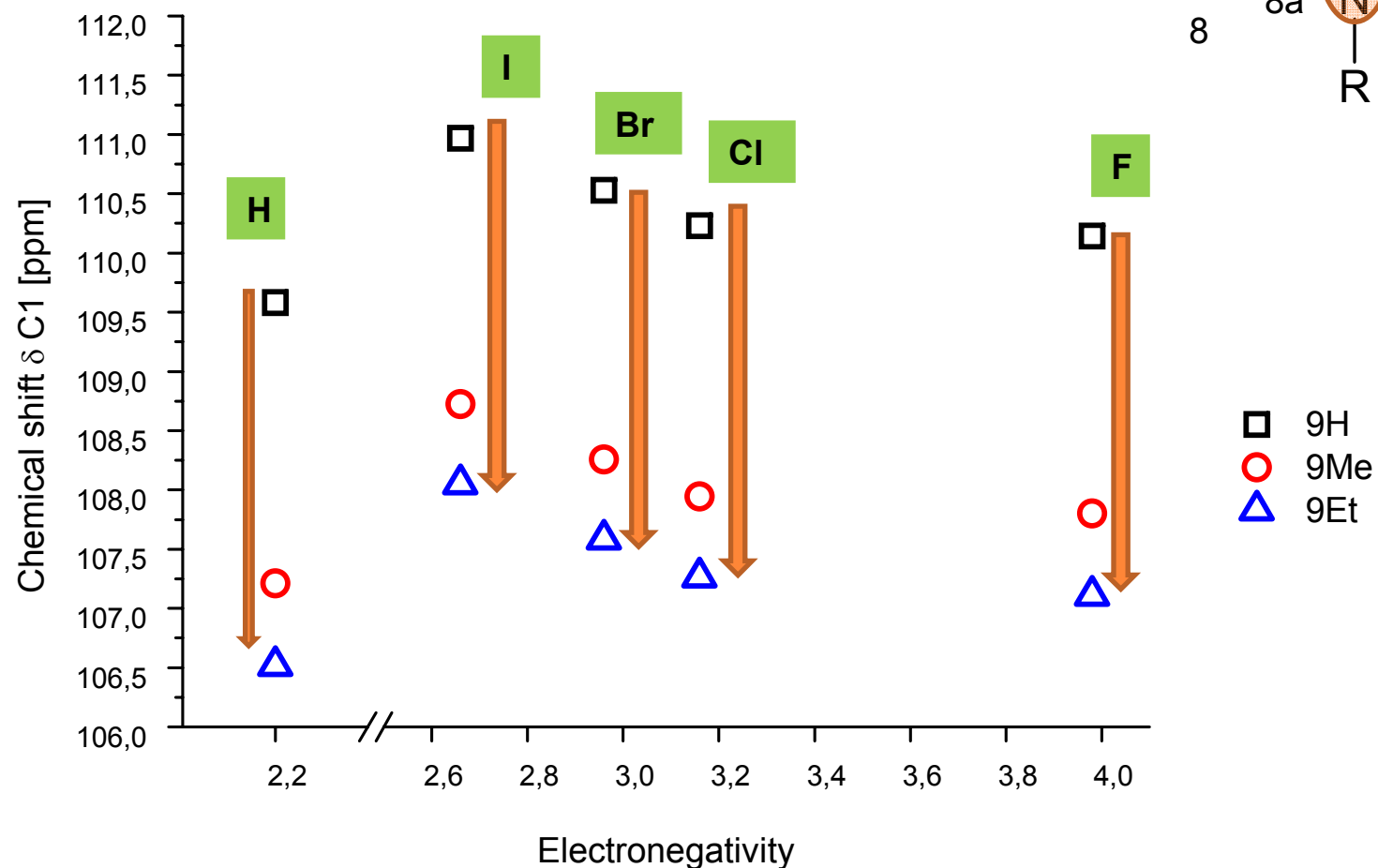
^{13}C NMR (VSXC/STO##-3G_{mag})





Wpływ podstawnika R na przesunięcie chemiczne atomu C1 i N9

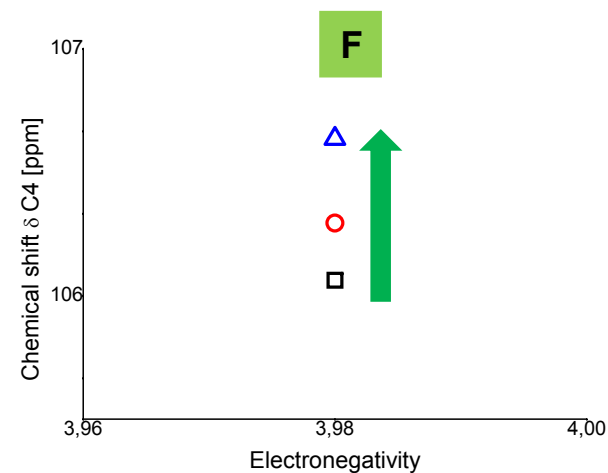
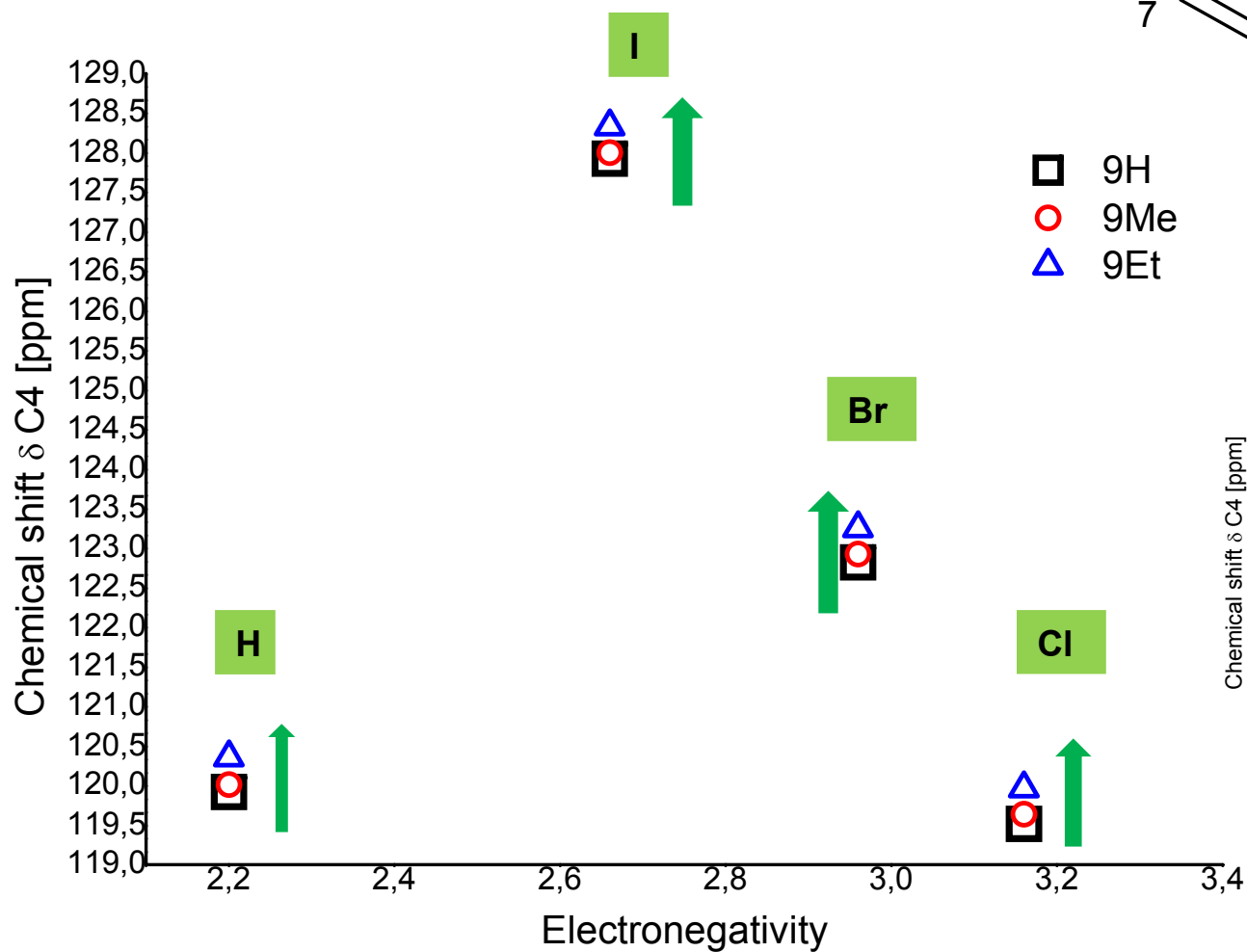
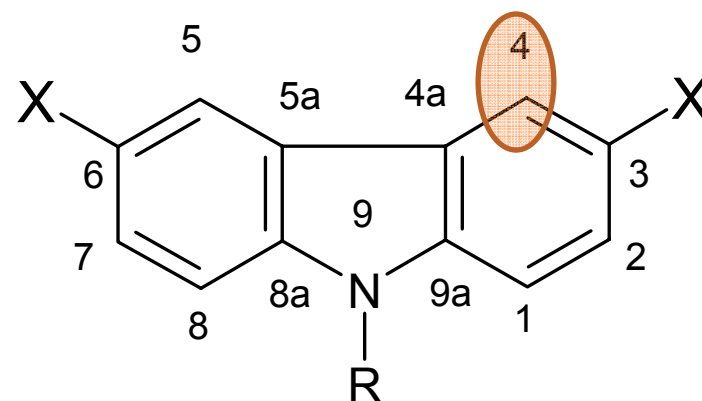
Et < Me < H





Wpływ podstawnika R na przesunięcie chemiczne atomu C4

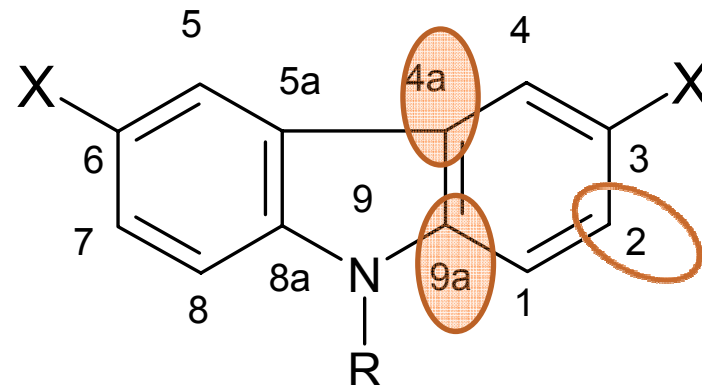
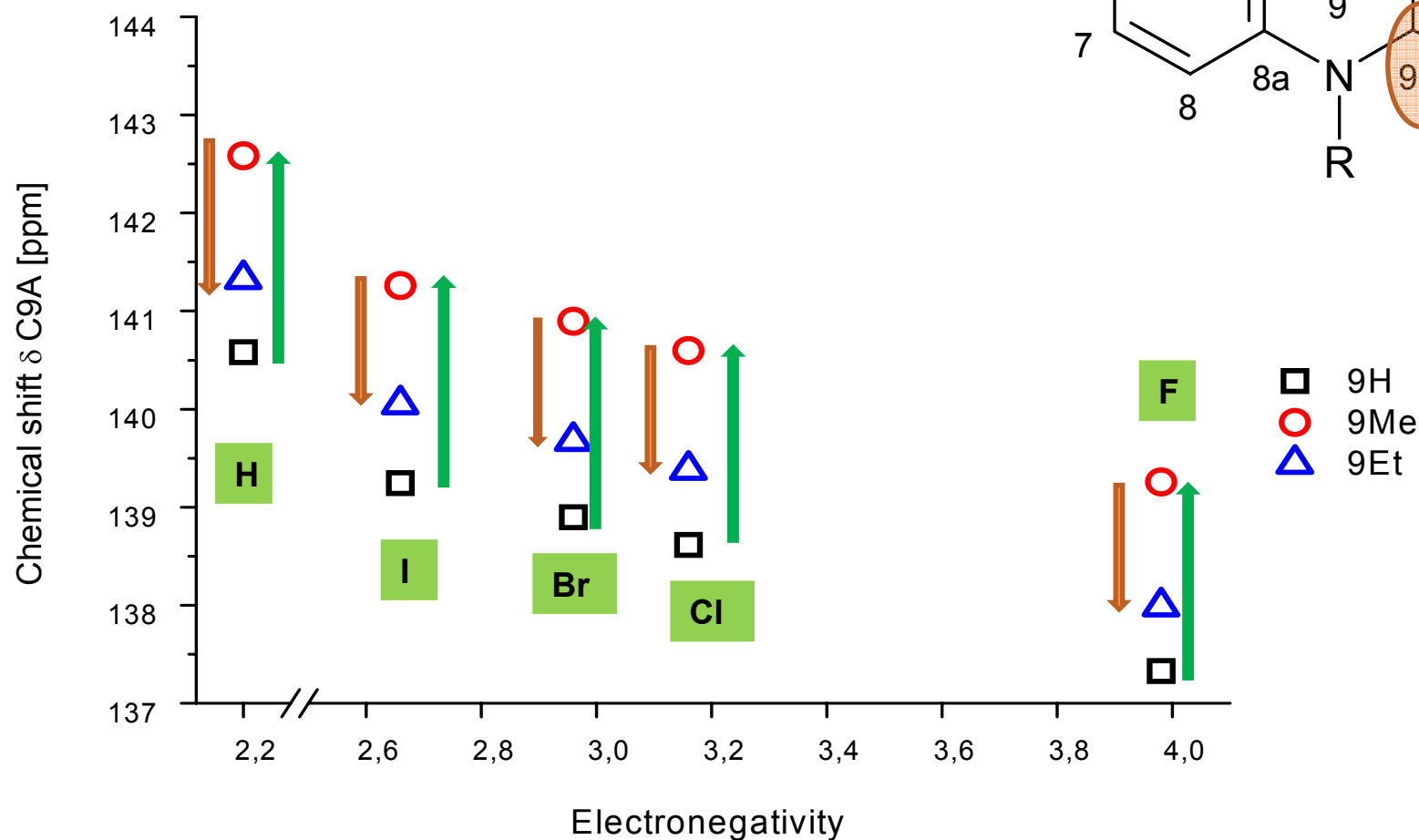
H < Me < Et





Wpływ podstawnika R na przeunięcie C9A, C2 i C4A

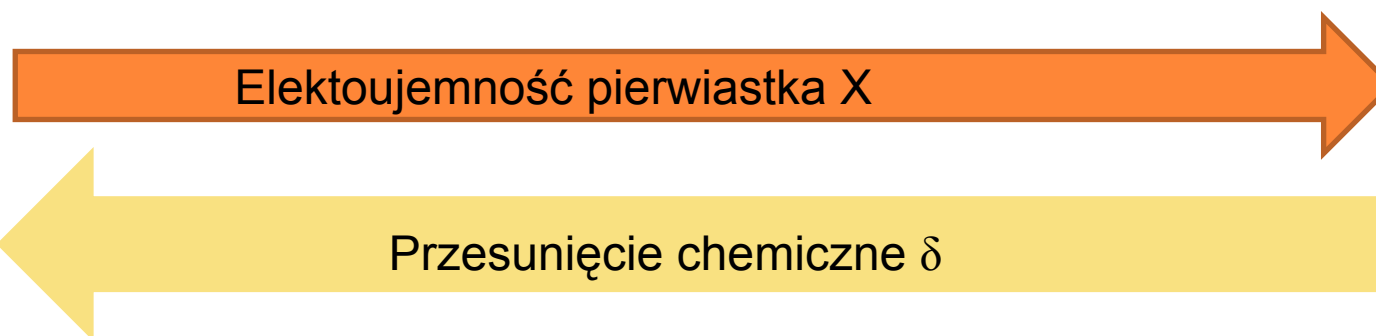
H<Me>Et





Wpływ fluorowca na przesunięcie chemiczne atomów C9A, C1, C2, C4, N9

δ C9A / Elektroujemność	H 2.2	I 2.66	Br 2.96	Cl 3.16	F 3.98
9H	140.58	139.24	138.89	138.61	137.33
9Me	-	141.26	140.89	140.60	139.26
9Et	-	140.05	139.67	139.38	137.98



I > Br > Cl > F



Wpływ fluorowca na przesunięcie chemiczne atomu C3

δ C3 / Elektoujemność X	H 2.2	I 2.66	Br 2.96	Cl 3.16	F 3.98
9H	119.11	127.13	136.82	138.85	163.10
9Me	-	126.90	136.71	138.78	163.16
9Et	-	126.63	136.50	138.60	163.06

Elektoujemność pierwiastka X

Przesunięcie chemiczne δ





Podsumowanie

- **VSXC/STO^{##}-3G_{mag} dokładnie przewiduje przesunięcia chemiczne ¹³C NMR karbazoli**
- **Wzrost wielkości przyłączonego do atomu N9 podstawnika powoduje zwiększenie/zmniejszenie wartości przesunięcia chemicznego (zależne od badanego atomu)**
- **Dla niektórych atomów wraz ze wzrostem elektroujemności maleją wartości δ**
- **Wzrost elektroujemności fluorowca zwiększa przesunięcie chemiczne δ**



Dziękuję za uwagę

Klaudia Radula-Janik jest stypendystką projektu

Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego
współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. T.Kupka i K. Ejsmont byli finansowani z projektów 8/WCH/2012-S i 7/WCH/2012-S.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIWERSYTET
O P O L S K I

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

