

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

98. Фотохимическое окисление карбазола и его производных кислородом воздуха

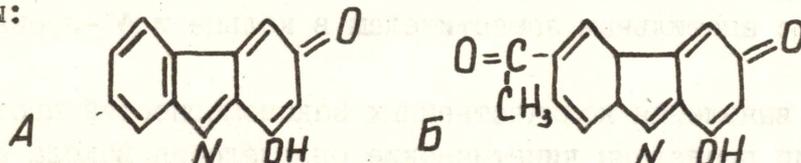
Г.Н. Иванов, В.Я. Толмачева, В.П. Лопатинский,
О.В. Ротарь, Т.Г. Ведерникова, Г.С. Якушева,
Г.М. Самойленко

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр и лабораторий ТПИ)

Объектами фотохимического окисления были: карбазол (I), *N*-метилкарбазол (II), *N*-ацетилкарбазол (III), *N*-поливинилкарбазол (IV), 3-ацетилкарбазол (V), *N*-метил-3-ацетилкарбазол (VI), 3,6-диацетилкарбазол (VII), *N*-метил-3,6-диацетилкарбазол (VIII).

Установлено, что реакция эффективно протекает в полярных растворителях с добавлением небольших количеств разбавленной серной кислоты.

На основании проведенных исследований показано, что при окислении указанных веществ получают два продукта, один из которых образуется при окислении I, II, III и IV (продукт А), а другой — при окислении V, VI, VII, VIII (продукт Б). Для них предложены структурные формулы:

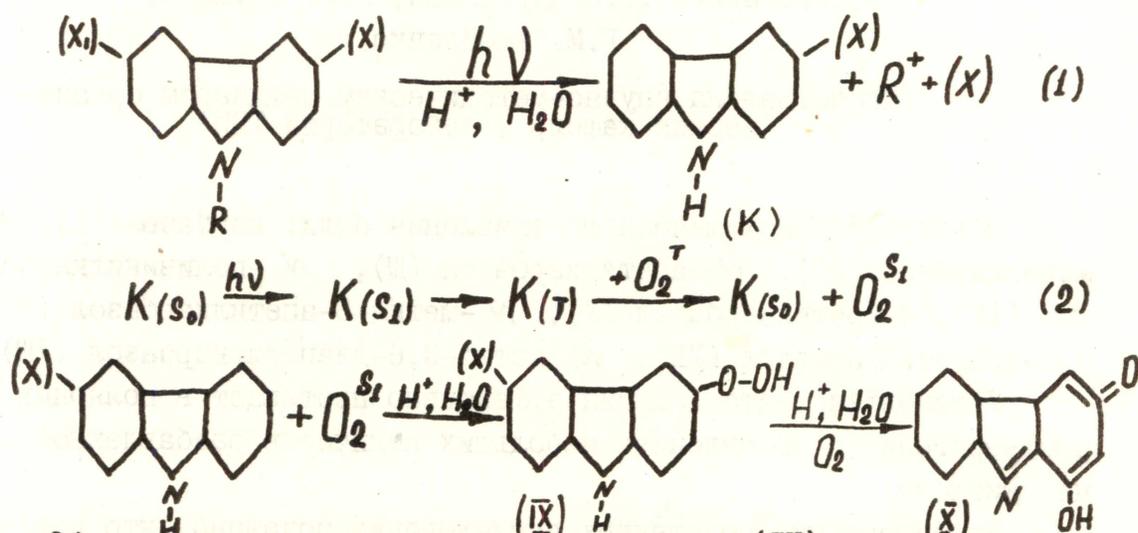


Полученные при фотоокислении результаты позволили предположить, что реакции окисления названных соединений предшествует процесс фотохимического расщепления с образованием промежуточного карбазола (для А) и 3-ацетилкарбазола (для Б), которые впоследствии выступают в роли окисляемых объектов. Эта гипотеза была подтверждена прямым фотолизом соединений II, III, IV, VI, VII, VIII в отсутствие кислорода. Установленный факт хорошо согласуется с

с представлениями о кислотно-основных свойствах гетероциклов в возбужденном состоянии [1,2]. В рассмотренных случаях карбазол с его нижним возбужденным состоянием $T_{\pi-\pi^*}$ - типа [3] может выступать, по-видимому, лишь в роли сенсibilизатора окислительного процесса. Деактивация возбужденного карбазола направлена на получение активного синглетного кислорода, действие которого сводится к электрофильной атаке карбазольного фрагмента в основном состоянии.

Таким образом, суммарная реакция окисления может быть представлена следующими стадиями:

- 1) фотолиз производного карбазола или 3-ацетилкарбазола,
- 2) сенсibilизация кислорода воздуха,
- 3) темновые реакции окисления.



Образование гидроперекисного соединения (IX) в заметных количествах фиксировалось лишь для случаев, когда окислению подвергались соединения УI-УШ. В остальных случаях гидроперекись обнаружить не удалось, что обусловлено, по-видимому, различной стабильностью IX с ацетильным заместителем в кольце и *N*-производных карбазола.

Для выявления количественных закономерностей протекающих процессов были проведены кинетические определения выхода продуктов окисления как функции времени, начальной концентрации окисляемых соединений, количеств добавляемой кислоты. Контроль за ходом реакций осуществлялся спектрофотометрическими методами. Данные экспериментов сведены в таблицу. Как видно из таблицы, выход продуктов окисления заметно возрастает при увеличении концентрации кислоты в ряду соединений I - III. Такая же зависимость наблюдается

при уменьшении начальной концентрации всех исследованных соединений. Окисление полимера подчиняется общей картине окисления *N*-производных карбазола.

Для соединений У-УШ отмечается закономерное изменение выхода продуктов окисления при увеличении концентрации кислоты. Это, по-видимому, объясняется тем, что в этих случаях накладывается еще процесс протонирования по карбонильному кислороду в ацетильных радикалах.

Т а б л и ц а

Зависимость выхода продуктов окисления от условий их получения

№	Исходное соединение	Начальная концентрация кислоты, % весовых	Концентрация исходного соединения, г/л				
			0,25	0,5	1,0	2,0	6,0
			В ы х о д, %				
I	<i>N</i> -ацетилкарбазол	0	43	41	37	24	16
		1,0	68	67	62	59	34
		2,6	85	82	80	80	50
		3,0	88	87	86	83	53
		5,2	93	90	88	84	62
		7,8	95	91	89	85	68
II	Карбазол	0	42	32	24	16	10
		2,6	85	80	77	70	40
		5,2	89	83	81	76	43
		7,8	92	86	83	78	45
III	<i>N</i> -метилкарбазол	0	36	24	12	10	4
		2,6	68	58	50	32	11
		5,2	72	66	62	46	15
		7,8	74	70	66	50	18
У	3-ацетилкарбазол	0	81	60	42	36	15
		1,0	48	42	33	23	6
		2,6	48,5	47		30	7
		5,2	51	50		33	8
		7,8	57	53	45	36	11

У I	N-метил-3-ацетилкарбазол	0	34	31	21	10	8
		0,005	27	17	9	7	3
		1,0	36	29	19	11	7
		2,6	43	36	25	14	8
		5,2	46	40	29	17	10
		7,8	48	42	34	19	14
У II	N-метил-3,6-диацетилкарбазол	0	51	32	21	10	6
		0,5	5	6	7	4	3
		1,0	8	7	8	4	3
		2,6	11	8	9	5	5
		5,2	17	11	10	6	5
		7,8	18	14	11	7	6
У III	3,6-диацетилкарбазол	0	22	15	10	6	4
		2,6	7	7	6	4	3
		5,2	4	4	3	2	3
		7,8	4	4	3	3	3
		10,0	5	5	4	4	4
У IV	N-поливинилкарбазол*	0	24	17	15	12	6
		0,48	80	66	63	59	33

* В бензольном растворе.

Экспериментальная часть

Спиртовой раствор карбазола или его производного с добавками серной кислоты уд. в. 1,3 облучали в реакторе полным спектром ксеноновой лампы ДКСШ-1000, помещенной внутри реактора, при температуре 40°C. Подачу кислорода в реакционный объем осуществляли интенсивной продувкой воздуха через раствор с одновременным его перемешиванием механической мешалкой. Процесс термостатировали подачей горячей воды во внешний кожух реактора и воздушным охлаждением лампы. Смесь продуктов после облучения концентрировали отгонкой части спирта, и полученный раствор обрабатывали 10-кратным объемом 40% раствора щелочи, что позволяло перевести продукты окисления в водную фазу в виде солей. После дальнейшей обработки

раствора кислотой выделяли продукты окисления - аморфный порошок коричневого цвета, термически нестойкий (разлагается при температуре 80°C).

ИК-спектр (KBr) показал наличие следующих хромофорных групп: 1715, 1680 cm^{-1} ($C=O$); 3300 - 3200 cm^{-1} (OH); 1640 cm^{-1} ($=N-$); 1610 cm^{-1} ($C=C$ бензольного кольца); 750 cm^{-1} (δ_{C-H} - для продукта А); 850 cm^{-1} (δ_H - для продукта Б); 1250 cm^{-1} (δ_{OH} -фенольного). Полоса 3400 cm^{-1} (NH - группа незамещенных в N - положении карбазолов) во всех продуктах окисления отсутствовала.

Для подтверждения строения полученных соединений были сняты также УФ-спектры, спектры люминесценции и спектр ЭПР. Химическими методами было установлено наличие карбонила, отсутствие NH -группы и способность веществ восстанавливаться атомарным водородом.

Л и т е р а т у р а

1. Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. Ил., 1968.
2. Молекулярная фотоника. Л., "Наука", 1970.
3. Р.Н.Нурмухаметов, А.К. Пискунов, Д.Н. Шигорин. ЖФХ. 1969, 43, 1177.