

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

98. Фотохимическое окисление карбазола и его производных кислородом воздуха

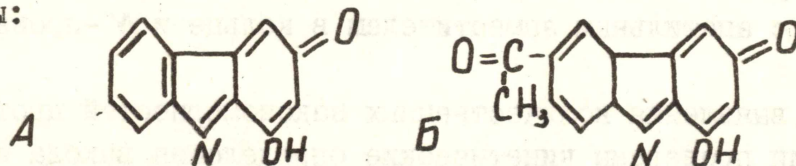
Г.Н. Иванов, В.Я. Толмачева, В.П. Лопатинский,
О.В. Ротарь, Т.Г. Ведерникова, Г.С. Якушева,
Г.М. Самойленко

(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

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- диацетил-карбазол	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-поливинил-карбазол*	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.