

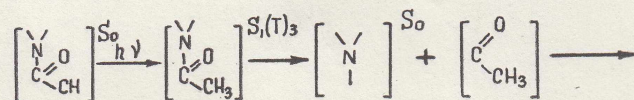
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
89. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
9-АЦЕТИЛКАРБАЗОЛА

Г. Н. ИВАНОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. Я. ТОЛМАЧЕВА

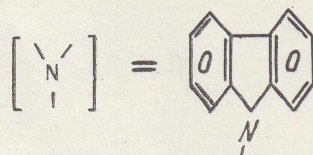
(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
и лабораторий ХТФ)

Известно, что в возбужденном состоянии молекулы органических соединений имеют иное распределение электронной плотности, чем в основном состоянии [1, 2]. Одним из основных показателей, отражающих изменение электронных состояний в молекулах, является изменение их кислотности при возбуждении по отношению к основному состоянию. Изменение pK при возбуждении органических слабых кислот приводит к закономерному увеличению кислотности на несколько порядков, что проявляется в увеличении подвижности протонов или эквивалентных им групп.

Ранее нами было показано [3], что при возбуждении 9-ацетилкарбазола в спиртовых средах наблюдается образование изомеров 1-ацетилкарбазола и 3-ацетилкарбазола. Механизм изомеризации в этом случае можно объяснить существующими положениями фотохимии возбужденного состояния для реакций гетеролитического типа [1]. Резкое возрастание кислотности исходного соединения приводит к диссоциации ацетильного фрагмента в первичном акте с последующим его включением по ионному механизму в ароматическое ядро.



$[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]$ *изомеры 1- и 3-ацетилкарбазолы*



Как видно из этой схемы, протекание темновых ионных реакций неизбежно должно сопровождаться появлением в реакционной среде незамещенного карбазола как наиболее вероятного побочного продукта. Действительно, в проведенных опытах наблюдалось совместное увеличение выхода изомеров и заметных количеств карбазола, которое достигало средней величины 8%.

Такие явления не наблюдаются, если облучение 9-ацетилкарбазо-

ла проводить в присутствии кислорода воздуха. В этом варианте (в зависимости от условий) выход изомеров и карбазола резко уменьшается. В конечных продуктах реакции были выделены, кроме изомеров и карбазола, интенсивно окрашенные в красно-коричневый цвет продукты окисления, выход которых достигал максимальной величины 24% по весу от исходного 9-ацетилкарбазола при исходной концентрации последнего 0,1—4,0 г/л.

В связи с изложенным представлялось интересным исследование структуры получаемых продуктов окисления. Выяснение последнего обстоятельства могло бы дать ключ к пониманию механизма фотохимической деструкции производных карбазола под действием кислорода воздуха, что имеет прикладное значение при использовании fotocувствительных материалов на карбазольной основе, а также при оценке стабильности некоторых замещенных карбазола.

Наиболее характерной химической особенностью продуктов окисления является проявление ими способности образовывать с ионами щелочных металлов растворимые в водных средах соли, что использовалось нами при их выделении.

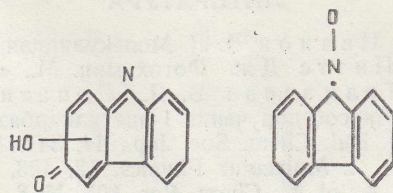
Хроматографическим анализом было показано, что эти продукты состоят из двух индивидуальных соединений. В их составе было (химическими реакциями) выявлено наличие кетонного кислорода, который не идентичен кислороду в ацетильном радикале: вещество не омыляется, хорошо восстанавливается атомарным водородом, при выделении восстановленного продукта последний быстро окисляется воздухом до исходного.

Спектрофотометрический анализ функциональных групп на ИКС-14 показал, что продукт имеет карбазольную основу, в составе его имеются карбонильный кислород, иминная структура, гидроксильная группа, отмечается наличие в одном бензольном кольце С-замещения (хотя место присоединения неясно), отсутствие водорода у атома азота, отсутствие перекисных и гидроперекисных групп. Наличие карбонильного кислорода не ацетильного происхождения доказывается синтезом идентичного продукта окисления из незамещенного карбазола.

Формальное предположение об образовании карбазолкарбоновых кислот было снято по соображениям материального баланса, для образования которых недостающие (минимум одна) углеродные единицы могут поставляться только за счет углеродных атомов спирта. Но облучение сухих 9-ацетилкарбазола и карбазола, слегка смоченных водным раствором соляной кислоты, приводит к получению тех же продуктов окисления, что свидетельствует об инертности спиртовой среды в процессе окисления 9-ацетилкарбазола. Продукт окисления является термически неустойчивым соединением. При нагревании вещество выделяет газообразные продукты, не содержащие кислорода, спекается в черную массу, которая уже не имеет свойств кислоты и теряет способность растворяться в спиртах, бензоле, хлороформе.

Вещество дает при комнатной температуре сигнал ЭПР (10^{19} спин/грамм), который не исчезает после термической обработки до 200°C .

Исходя из литературных данных [4, 5, 6] и свойств нашего продукта, мы предлагаем для продуктов окисления следующие структуры:



Экспериментальная часть

Реакция окисления проводилась в изопропиловом спирте при указанных выше концентрациях 9-ацетилкарбазола.

В качестве источника излучения использовался полный спектр ксеноновой лампы ДКС-1000, работающей в режиме электрической мощности 300 ватт. Температура в опытах поддерживалась в пределах 40—60°C. Аппаратурное оформление реактора аналогично описанному в [3]. Подача кислорода в реакционный объем осуществлялась интенсивной продувкой воздуха через раствор с его одновременным перемешиванием механической мешалкой; протекание окислительной реакции сопровождается окрашиванием раствора в красно-коричневый цвет.

Аналитический контроль за концом реакции осуществлялся путем отбора 1 см³ пробы и дальнейшего спектрофотометрического определения концентрации продуктов окисления на приборе ФЭК-57 до момента, когда концентрация последних не изменялась в течение часа. Обычно это не превышало 3—4 часов. Рабочим светофильтром при измерении концентрации продуктов окисления был фильтр с максимумом пропускания 420 нм.

Для разделения продуктов окисления была принята следующая схема. Из реакционной массы под вакуумом водоструйного насоса отгонялось 90% растворителя. Затем оставшийся концентрированный раствор обрабатывался 10-кратным объемом 40%-ной щелочи, что позволяло перевести в водную фазу продукты окисления в виде солей, а оставшийся 9-ацетилкарбазол, изомеры и карбазол выпадали в осадок. Маточный раствор темно-коричневого цвета отфильтровывался от осадка и обрабатывался 20%-ным раствором соляной кислоты до слабой кислой реакции. При этом продукты окисления выпадали в осадок. Осадок отфильтровывался, промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушился при температуре 25—35°C до постоянного веса.

Исходные вещества для синтеза и продукты окисления характеризовались следующими показателями.

9-ацетилкарбазол, перекристаллизованный из этанола, имел т. пл. 74°C и не содержал примесей карбазола (по хроматограмме).

Изопропиловый спирт имел квалификацию «ЧДА».

Продукты окисления — порошок темно-коричневого цвета, термически неустойчив и не имеет четкой температуры плавления (начало плавления с одновременным разложением примерно при 80°C было определено термовесовым методом на дериватографе).

Продукт хорошо растворяется в водных растворах щелочей, соды, спирте, ацетоне, хлороформе, уксусной кислоте, очень плохо — в бензоле и четыреххлористом углероде.

Выводы

Показано, что при облучении 9-ацетилкарбазола в присутствии кислорода воздуха одновременно образуются изомеры 9-ацетилкарбазола и продукты окисления с хинониминной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин М. Г., Иванов В. Л. Молекулярная фотоника, Л., «Наука», 1970.
2. Колверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., «Мир», 1968.
3. Иванов Г. Н., Толмачева В. Я., Лопатинский В. П. Авторское свидетельство № 332085, «Способ получения 1-ацетилкарбазола», 1971.
4. Iwaoка Т. et. al. Bul. Chem. Soc. Jap., **44**, 341, 1971.
5. Luckhurst G. R. I. Molecular Physics, **12**, 493, 1967.
6. Neugebauer F. A. et. al. Chem. Ber. **105**, № 8, 1972.