

О. Б. Томилин, Е. П. Коновалова, Э. П. Санаева,
А. Н. Клякин, Л. В. Рябкина

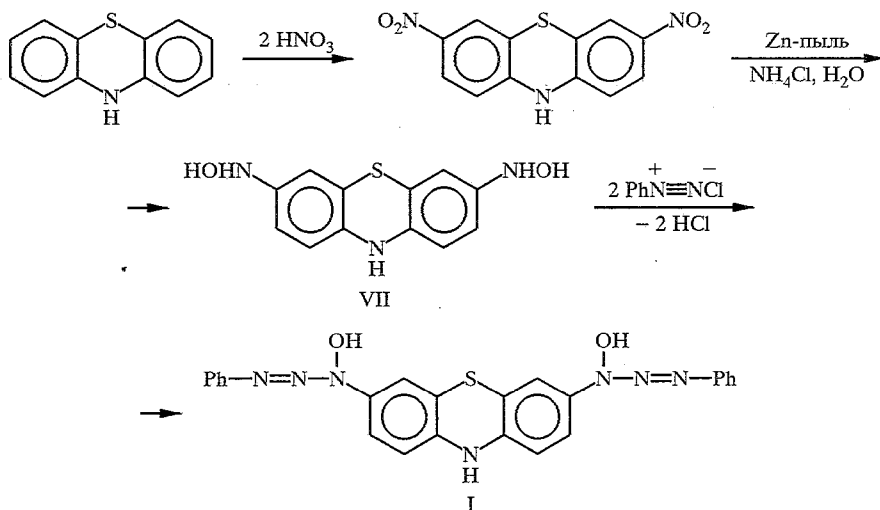
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА

1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ВИСОКСИТРИАЗЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФЕНОТИАЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

На основе фенотиазина осуществлен синтез 3,7-бис(1-фенил-3-гидрокситриазенил)фенотиазина. Установлено, что при действии нитрозосоединений и окислителей (PbO_2 , Ag_2O) это соединение распадается с образованием фенильных радикалов, азота и 3,7-биснитрозофенотиазина. Методом ЭПР изучено взаимодействие бисгидрокситриазенилфенотиазина с 2,4,6-трибромнитрозобензолом в различных растворителях.

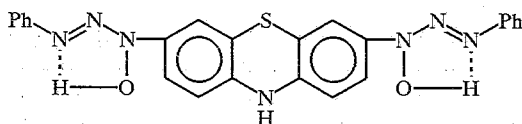
Ранее мы синтезировали и изучили некоторые N-замещенные производные фенотиазина, а также их радикальные формы [1]. Высокая стабильность полученных катион-радикалов, как показывают теоретические и экспериментальные исследования, в значительной степени связана с делокализацией неспаренного электрона в гетероцикле фенотиазина. Конденсированные ароматические кольца, с одной стороны, обеспечивают стабильность гетероциклической радикальной системы и, с другой стороны, создают условия для введения заместителей, являющихся самостоятельными носителями неспаренного электрона. Таким образом, возможны синтез высокоспиновых систем на основе фенотиазина и изучение закономерностей внутримолекулярного взаимодействия и имеющих неспаренных электронов.

Для решения этой задачи нами впервые получен 3,7-бис(1-фенил-3-гидрокситриазенил)фенотиазин (I) по схеме:



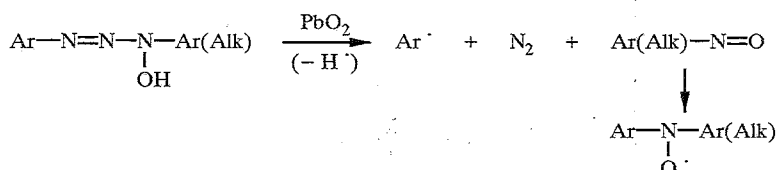
В ИК спектрах соединения I наблюдаются полосы 1200 и 1248 см^{-1} , относящиеся к колебаниям группы $-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{OH}$. В области $3300\ldots 3600 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям группы OH . В то же время имеется интенсивная полоса ν_{NH} 3200 ; колебаниям

δ_{NH} соответствует полоса 1600 см^{-1} , что свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи, приводящей к образованию устойчивого пятичленного цикла.

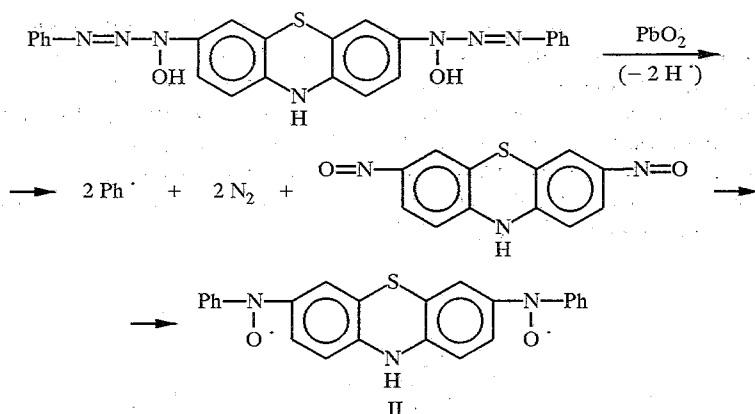


Возможность образования внутримолекулярной водородной связи в аналогичных структурах установлена в работах [2, 3].

Согласно литературным данным [3—5], 1-арил-3-гидрокситриазены распадаются при действии окислителей (PbO_2 , Ag_2O) в соответствии со схемой:



Образование в ходе окисления нитрозосоединения дает возможность фиксировать радикалы Ar^\cdot или радикалы растворителя (субстрата или добавки) в виде стабильных нитроксильных радикалов (метод спиновой фиксации). Однако при окислении соединения I диоксидом свинца в бензольном растворе мы не обнаружили сигнал ЭПР биснитроксила II, который должен образоваться в этом случае:

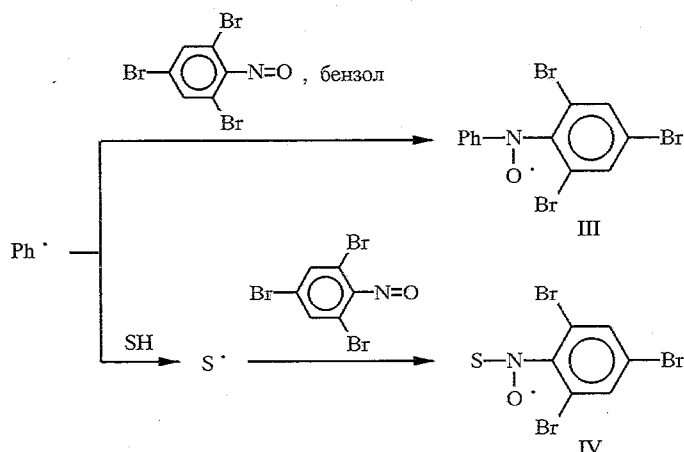


В то же время при окислении наблюдалась характерная картина распада: выделялись пузырьки азота, раствор приобретал характерную для нитроксильных радикалов красно-коричневую окраску. Соединение, выделенное из реакционной смеси, по окончании реакции способно окислять 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол до феноксильного радикала и дифенилпикрилгидразил — до радикала дифенилпикрилгидразида, что подтверждает его радикальную природу. Аналогичный результат наблюдается при проведении окисления соединения I диоксидом свинца в других растворителях. Вместе с тем окисление в присутствии другого нитрозосоединения, например

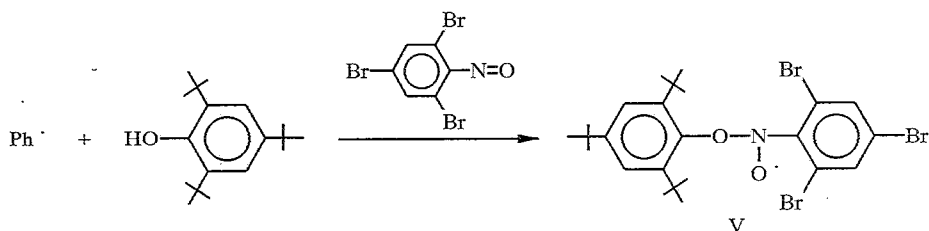
2,4,6-трибромнитрозобензола, позволяет фиксировать свободные фенильные радикалы, образующиеся при распаде в виде парамагнитных стабильных нитроксильных радикалов.

Резюмируя, можно сделать вывод, что биснитроксил II, получающийся в результате окисления соединения I, является низкоспиновым соединением ($S=0$, основное состояние — синглет).

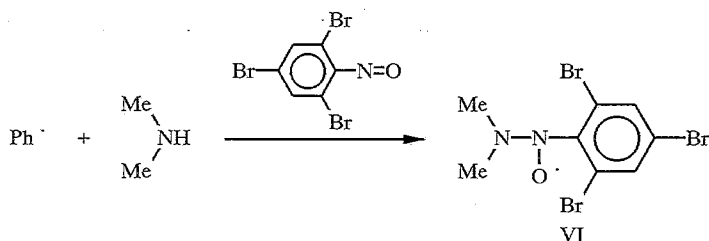
Дальнейшее исследование свойств 3,7-бис(1-фенил-3-гидрокситриазе-нил)фенотиазина показало, что нитрозосоединения способны индуцировать его свободнорадикальный распад в растворе и в отсутствие окислителя. Судьба образующихся при этом фенильных радикалов зависит от природы растворителя или добавки (SH), что можно представить схемой:



Спектры ЭПР нитроксильных радикалов III и IV наблюдались нами в растворах, содержащих смесь соединений I и 2,4,6-трибромнитрозобензола при комнатной температуре вскоре после смешивания. В качестве растворителей (или добавок) использовались соединения различных классов — бензол, толуол, бромистый метилен, диэтиловый эфир, бензиловый спирт, гексан, дифенил- и диметиламины, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол. При проведении реакции в бензоле наблюдался спектр ЭПР нитроксила III; в остальных случаях обнаружены продукты фиксации радикалов растворителя или добавки 2,4,6-трибромнитрозобензолом в виде стабильных нитроксильных радикалов IV. Так, например, при использовании в качестве добавки 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола был зарегистрирован спектр ЭПР нитроксила V с $a_N = 15,2$ Э:



При взаимодействии соединения I с 2,4,6-трибромнитрозобензолом в бензоле в присутствии диметиламина наблюдался спектр ЭПР радикала VI, являющегося продуктом фиксации диметилазотных радикалов 2,4,6-трибромнитрозобензолом.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЭПР зарегистрированы на радиоспектрометре ЭПА 2М. В качестве стандарта использовали ионы Mn^{2+} в решетке MgO .

3,7-Динитрофенотиазин. К смеси 5 г (0,017 моль) фенотиазина в 20 мл хлороформа и 5 мл уксусной кислоты добавляют 5 г (0,072 моль) нитрита натрия и перемешивают в течение 1 ч, после чего добавляют еще 5 мл CH_3COOH и продолжают перемешивание реакционной смеси в течение 15 мин. Контроль за ходом реакции осуществляют хроматографически на пластинках Silufol UV-254 в смеси петролейный эфир — этилацетат, 4 : 1; проявление в УФ свете. По окончании реакции отфильтровывают коричневый осадок, промывают ледяной уксусной кислотой, спиртом, водой и снова спиртом. Соединение кристаллизуют из анилина. Выход 60%, $T_{пл}$ 286...287 °С.

3,7-Бис(гидроксиамино)фенотиазин (VII). К 1,1 г (0,02 моль) хлорида аммония в 50 мл воды добавляют 4,5 г (0,015 моль) 3,7-динитрофенотиазина, затем небольшими порциями при перемешивании и охлаждении водой 3 г цинковой пыли. При постоянном перемешивании добавляют еще 6 г цинковой пыли. Температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 10...15 °С. Через 2 ч осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют уксусной кислотой до pH 7.

Полученный раствор используют далее без дополнительной обработки.

3,7-Бис(1-фенил-3-гидрокситриазенил)фенотиазин (I). К уксуснокислому раствору соединения VII медленно при 0...5 °С добавляют, перемешивая, раствор хлорида фенилдиазония, содержащий ацетат натрия. Образующийся через некоторое время осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из водного спирта. Получают кристаллическое вещество светло-желтого цвета. Выход 32%, $T_{пл}$ 95 °С. ИК спектр: 3200 (ν_{NH}), 1600 (ν_{NH}), 1200, 1248 ($\nu_{N=N-N-OH}$) cm^{-1} . Найдено, %: С 61,38; Н 4,07; N 20,85. $C_{24}H_{19}N_7O_2S$. Вычислено, %: С 61,41; Н 4,07; N 20,85.

Работа выполнена благодаря поддержке Международного научного фонда (NS 1300) и Российского фонда фундаментальных исследований (N 95-03-09292 а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалова Е. П., Томилин О. Б., Южалкин В. Н., Санаева Э. П. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1422.
2. Разуваев Г. А., Абакумова Л. Г., Домрачев Г. А., Абакумов Г. А. // ДАН. — 1971. — Т. 197. — С. 1315.
3. Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Санаева Э. П., Абакумова Л. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — № 1. — С. 68.
4. Абакумов Г. А., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. // ДАН. — 1971. — Т. 197. — С. 823.
5. Санаева Э. П., Черкасов В. К., Абакумов Г. А., Разуваев Г. А. // ДАН. — 1972. — Т. 205. — С. 370.