

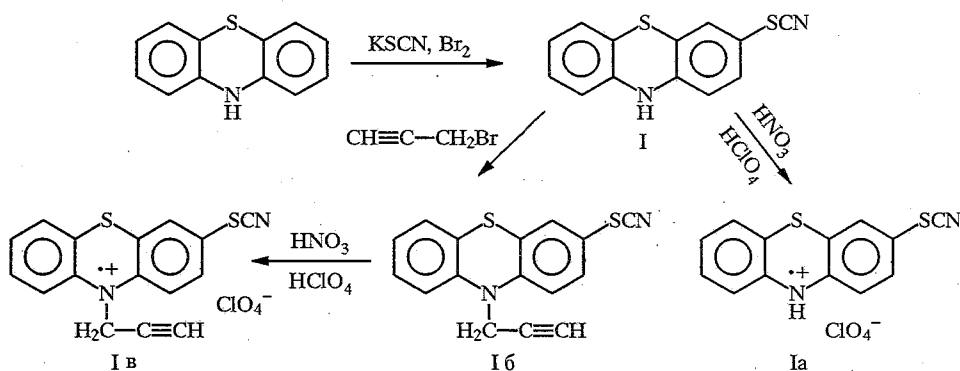
Е. П. Коновалова, О. Б. Томилин, В. Н. Южалкин,
Э. П. Санаева

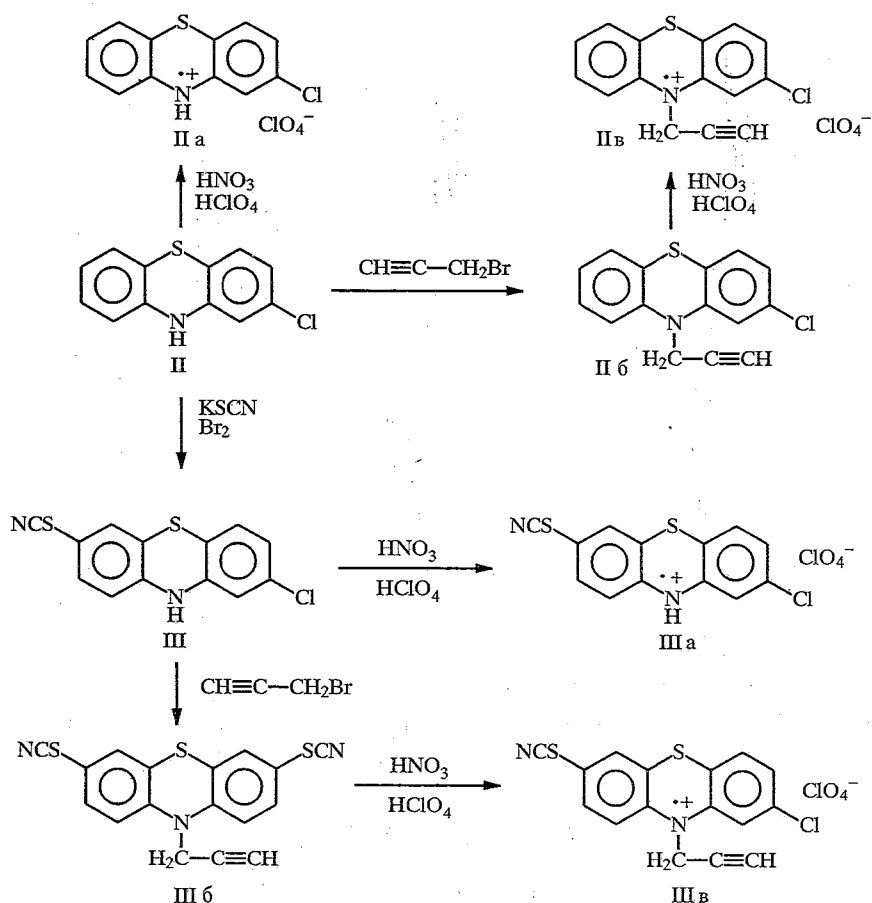
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ N-ПРОПАРГИЛФЕНОТИАЗИНОВ И ИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ

Синтезированы N-пропаргилпроизводные 3-тиоцианато-, 2-хлор- и 7-тиоцианато-2-хлорфенотиазинов. Изучена их способность к одноэлектронному окислению с образованием катион-радикалов. Исследованы спектры ЭПР катион-радикалов, полученных различными методами.

С целью поиска новых модельных соединений, способных к твердофазной топохимической полимеризации с образованием полисопряженных высокоспиновых структур [1, 2] нами синтезированы N-пропаргил-3-тиоцианатофенотиазин (Iб), N-пропаргил-2-хлорфенотиазин (IIб), N-пропаргил-7-тиоцианато-2-хлорфенотиазин (IIIб) и катион-радикалы на их основе (Iв—IIIв) в соответствии со схемой.

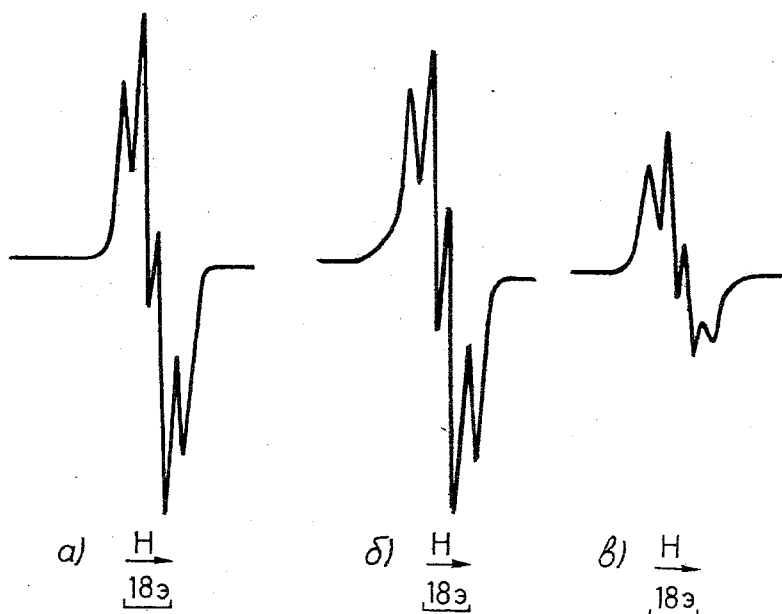
3- и 7-Тиоцианатофенотиазины получены при действии на фенотиазин и 2-хлорфенотиазин роданида калия в присутствии брома в ледяной уксусной кислоте [3]. Введение пропаргильной группы в положение 10 фенотиазинового кольца проводили в условиях межфазного катализа в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА) [4]. В качестве окислителей использовали раствор азотной кислоты в хлорной, а также такие одноэлектронные окислители, как пергаллоидированные о-хиноны. Во втором случае реакция проводилась сливанием растворов о-хлоранила или о-броманила с растворами I—III, Iб—IIIб при комнатной температуре (ацетонитрил). Отмечена большая легкость окисления в случае не замещенных по атому азота I—III по сравнению с Iб—IIIб, что соответствует литературным данным [5]. Наличие объемистого заместителя в положении 10 фенотиазинового кольца заставляет молекулу фенотиазина принять конфигурацию Н-экстра, в которой электронная пара азота расположена между плоскостями бензольных колец и в меньшей степени сопряжена с π -системой фенотиазинового кольца. Азот тем самым в меньшей степени участвует в делокализации электронов, что ведет к уменьшению энергии ВЗМО [5]. Полученные при окислении продукты в обоих случаях представляли собой кристаллические вещества темно-фиолетового цвета; хорошо растворимы в ТГФ, ацетонитриле, ацетоне; нерастворимы в бензоле, толуоле.





Радикальная природа Ia—IIIa и Ib—IIIb доказана методом ЭПР — полученные перхлораты парамагнитны в твердом состоянии и в растворе. Для изучения спектров ЭПР Ia—IIIa и Ib—IIIb готовили растворы в различных растворителях с концентрациями $7 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ацетонитрил, хлорбензол, ТГФ). Природа растворителя и концентрация не влияют на характер СТС спектров ЭПР, уменьшение концентрации раствора приводит к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР, при концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л сигнал не регистрировался. СТС спектров ЭПР образцов Ia—IIIa и Ib—IIIb, полученных обоими способами, представляет собой квартет с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1, что можно объяснить взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота и одним протоном, причем $a_N \sim a_H \sim 7...8$ Э (рисунок).

Подобный характер спектров ЭПР в случае катион-радикалов Ib—IIIb оказался несколько неожиданным. Одной из возможных причин того, что в спектре ЭПР виден только один протон метиленовой группы, может служить стерический фактор, приводящий к неэквивалентности протонов группы CH_2 ($a_{H1} \gg a_{H2}$). При этом пропаргильная группа находится над фенойтиазиновым кольцом в положении Н-экстра. Следует отметить, что аналогичная картина наблюдалась нами и в случае спектра ЭПР перхлората N-этилфенотиазиния. В то же время, в случае катион-радикала N-метилфенотиазина нами получен спектр ЭПР, представляющий собой секстет с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 7 : 7 : 4 : 1, что указывает на почти равное взаимодействие неспаренного электрона с ядром азота и тремя эквивалентными протонами метильной группы, что соответствует литературным данным [6].



Спектры ЭПР: а — катион-радикала Па в ацетонитриле; б — катион-радикала, полученного при окислении Пб хлоранилом в ацетонитриле; в — катион-радикала, полученного при окислении Пб хлоранилом в ацетонитриле

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 (в вазелиновом масле и в таблетках KBr), спектры ЭПР — на приборе ЭПА-2М (в качестве эталона использовали ионы Mn^{2+} в решетке MgO). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проводили ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление в УФ свете.

Данные элементного анализа соединений Иб, Пб, Шб на С, Н, N соответствуют вычисленным.

3-Тиоцианатофенотиазин (I) и 7-тиоцианато-2-хлорфенотиазин (III) синтезированы по описанным ранее методикам [3].

Пропаргилбромид. К охлажденной до 0°C смеси 68,4 г (1,04 моль) пропаргилового спирта и 15 мл пиридина в течение 1,5 ч при перемешивании прикапывают 37 мл свежеперегнанного PBr_3 , температуру поддерживают при $50...60^\circ\text{C}$, затем кипятят реакционную смесь 1 ч. Пропаргилбромид отгоняют из реакционной смеси, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} 82...84^\circ\text{C}$. Полученный пропаргилбромид высушивают над K_2CO_3 и перегоняют. Выход 59%.

N-Пропаргил-3-тиоцианатофенотиазин (Иб, $C_{16}H_{10}N_2S_2$). К смеси 1,02 г (0,004 моль) фенотиазина I в 50 мл бензола, 0,8 мл ДМСО и 1 мл 50% водного раствора NaOH добавляют ТЭБА (на кончике скальпеля), прикапывают при перемешивании смесь 0,7 мл (0,008 моль) пропаргилбромида и 0,8 мл ДМСО при $37...39^\circ\text{C}$, перемешивание продолжают 6 ч. По окончании реакции (ТСХ в системе гексан—этилацетат, 4 : 1,5) к реакционной смеси добавляют воду (1 : 1), отделяют органический слой, промывают его водой до нейтральной реакции, сушат сульфатом магния, растворитель удаляют. Остаток пропускают через слой оксида алюминия (30 см), элюируя системой гексан—ацетон, 10 : 1, растворитель удаляют. $T_{\text{пл}} 75...77^\circ\text{C}$. ИК спектр: 2170 см^{-1} (SCN). Выход 40%.

N-Пропаргил-2-хлорфенотиазин (Пб, $C_{15}H_{10}ClNS$). К смеси 3,36 г (0,014 моль) фенотиазина II в 34 мл бензола, 2,1 мл ДМСО и 4,5 мл 50% водного раствора NaOH добавляют ТЭБА (на кончике скальпеля), прикапывают при перемешивании смесь 2,47 мл (0,028 моль) пропаргилбромида и 2,1 мл ДМСО при $37...39^\circ\text{C}$. Перемешивание реакционной смеси продолжают в течение 6 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют хроматографически на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан—этилацетат, 4 : 1,5; проявление в УФ свете. По окончании реакции к реакционной смеси добавляют воду (1 : 1), отделяют органический слой, промывают его водой до

нейтральной реакции, сушат над сульфатом магния, растворитель удаляют. Остаток пропускают через слой оксида алюминия (30 см), элюируя системой гексан—бензол, 5 : 1, растворитель удаляют. $T_{пл}$ 110...111 °С. ИК спектр: 840 $см^{-1}$. Выход 45%.

N-Пропаргил-7-тиоцианато-2-хлорфенотиазин (Шб, $C_{16}H_9ClN_2S_2$). К смеси 1,4 г (0,004 моль) Ш в 50 мл бензола, 0,8 мл ДМСО и 1 мл 50% водного раствора NaOH добавляют ТЭБА (на кончике скальпеля). К полученной смеси при перемешивании добавляют из капельной воронки смесь 0,7 мл (0,008 моль) пропаргилбромид с 0,8 мл ДМСО при 37...39 °С. Перемешивание реакционной смеси продолжают в течение 6 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют хроматографически на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан—этилацетат, 4 : 1,5; проявление в УФ свете. По окончании реакции к реакционной смеси добавляют воду (1 : 1), отделяют органический слой, промывают его водой до нейтральной реакции, сушат над сульфатом магния, растворитель удаляют. Остаток после удаления растворителя пропускают через слой оксида алюминия (30 см), элюируя системой гексан—ацетон, 10 : 1, растворитель удаляют. $T_{пл}$ 87...88 °С. ИК спектр: 2172 $см^{-1}$ (SCN). Выход 32%.

Перхлораты фенотиазинов (Ia—IIIa) и N-пропаргилфенотиазинов (Iв—IIIв). Суспендируют 0,001 моль производного фенотиазина (I—III, Iб—IIIб) в 7 мл 57% $HClO_4$, охлаждают до 0 °С и при перемешивании добавляют 0,3 мл конц. HNO_3 ($d = 1,36$). Перемешивание продолжают 30 мин, затем смесь оставляют при комнатной температуре на 20 мин, добавляют воду до полного выделения кристаллического осадка. Кристаллы отфильтровывают, высушивают, промывают на фильтре гексаном и снова высушивают.

Перхлораты N-метил- и N-этилфенотиазинов получены по аналогичной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мисин В. М., Черкашин М. И. // Усп. химии. — 1985. — Т. 34. — С. 956.
2. Бучаченко А. Л. // Усп. химии. — 1990. — Т. 59. — С. 529.
3. Штырлина А. А., Яхмухаметова Д. Х., Еникеев К. М., Исмаев И. Э., Нуретдинов И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983. — № 10. — С. 2361.
4. Ремизова Л. А., Шустрова Т. А., Фаворская И. А. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 992.
5. Симов Д., Каменов Л., Стоянов Ст. // ХГС. — 1973. — № 4. — С. 497.
6. Lagercrantz C. // Acta Chem. Scand. — 1961. — N 15. — P. 1545.

Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева, Саранск 430000

Поступило в редакцию 18.10.93