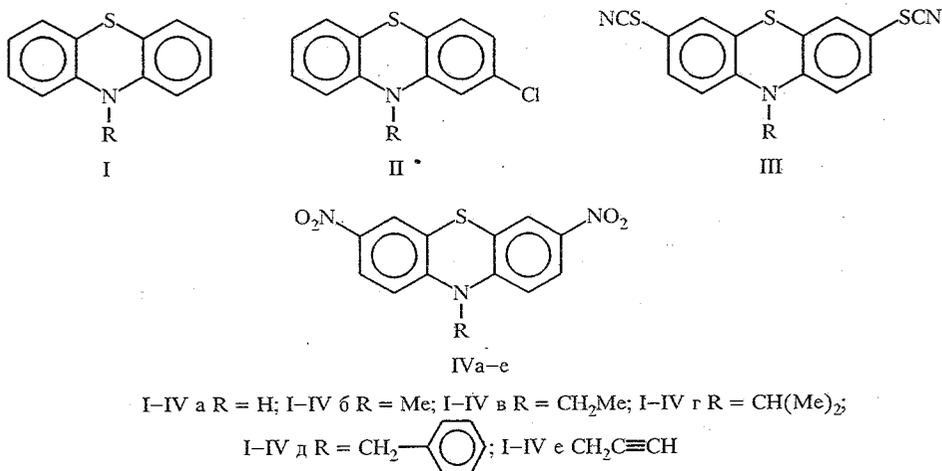


О. Б. Томилин, Е. П. Коновалова, В. Н. Южалкин,  
А. Н. Клякин, Э. П. Санаева

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОТИАЗИНОВ С ГАЛОГЕНОСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Методом ЭПР спектроскопии изучено взаимодействие ряда N-замещенных фенотиазинов с галогеносодержащими растворителями (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>). Установлено, что растворение фенотиазинов в указанных растворителях сопровождается появлением сигнала ЭПР, свидетельствующего о протекании окислительно-восстановительной реакции, в которой галогеносодержащие соединения выступают в качестве акцептора, а фенотиазины — донора электронов. Изучена СТС спектров ЭПР полученных катион-радикалов.

В предыдущих работах [1, 2] нами осуществлен синтез ряда производных фенотиазина типа



и изучена их способность к одноэлектронному окислению под действием концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрированной HNO<sub>3</sub> в среде HClO<sub>4</sub>, а также *o*-хлоранила. Природа полученных при этом катион-радикалов подтверждена методом ЭПР и измерением магнитной восприимчивости. Установлено, что характерной особенностью спектров ЭПР катион-радикалов, содержащих у атома азота группировку CH<sub>2</sub>R, является наличие квартета с соотношением интенсивностей линий 1 : 2 : 2 : 1 (рис. 1), что отличается от ожидаемой картины сверхтонкой структуры спектра, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота и двумя эквивалентными протонами. Одной из возможных причин, объясняющих этот факт, могло бы служить протонирование радикального центра в кислых средах. Однако при действии *o*-хлоранила на соединения I—IVв,д,е, содержащие фрагмент N—CH<sub>2</sub>R, в среде бензола в спектрах ЭПР также наблюдается квартет (1 : 2 : 2 : 1), аналогичный описанному выше. Очевидно, что в этом случае гипотеза протонирования радикального центра неприемлема.

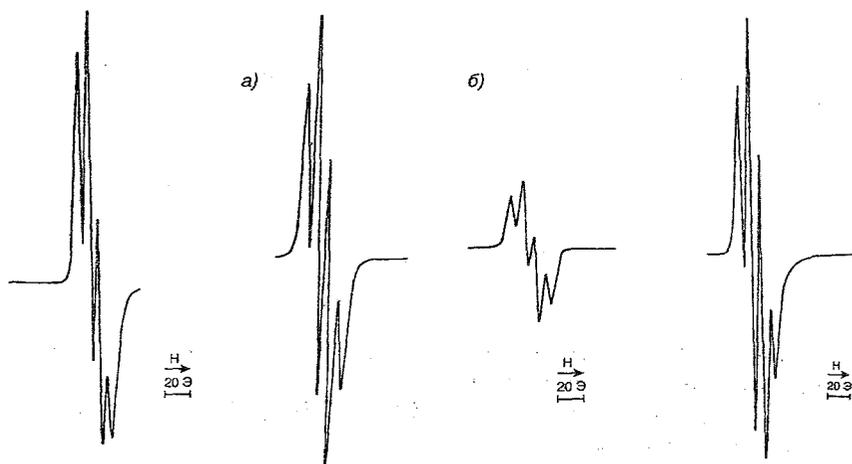


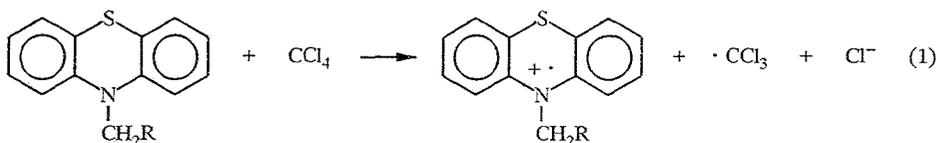
Рис. 1. Спектр ЭПР, полученный при окислении соединения IVв в конц.  $H_2SO_4$

Рис. 2. Спектры ЭПР: а — соединения Id в  $CCl_4$  (конц.  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л); б — I в  $CHCl_3$  (конц.  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

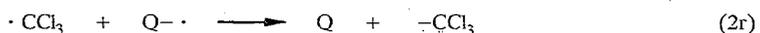
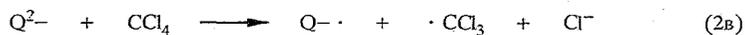
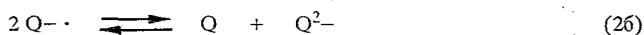
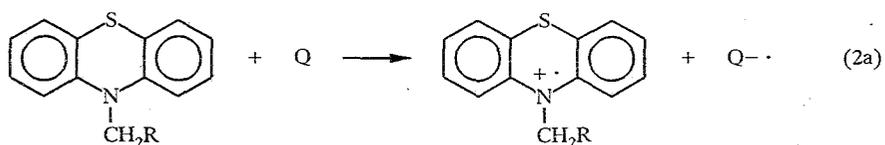
Рис. 3. Спектр ЭПР, полученный при окислении соединения Id *o*-хлоранилом в бензоле (конц.  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

В связи со сказанным представлялось интересным исследовать влияние неокислительных окислителей на характер спектров ЭПР катион-радикалов, в том числе содержащих у атома азота группировку  $CH_2R$ .

При проведении исследования обнаружена способность некоторых галогеносодержащих соединений ( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Br_2$ ) окислять полученные феноптиазины при комнатной температуре как в присутствии, так и в отсутствие кислорода с образованием радикальных продуктов. Установлено, что растворение всех исследованных производных феноптиазина (I—IVа—е) в указанных растворителях при комнатной температуре сопровождается изменением окраски и появлением нарастающего во времени сигнала ЭПР, причем максимум интенсивности достигался в течение 1 ч. Спектры ЭПР, полученные при окислении в данных условиях производных I—IVв, д, е, как и при действии кислот (концентрированной  $H_2SO_4$ , смеси концентрированной  $HNO_3$  и  $HClO_4$ ) или *o*-хлоранила, представляли собой кватер (1 : 2 : 2 : 1) (рис. 2, а, б, 3). Очевидно, в данном случае также протекает окислительно-восстановительная реакция в соответствии, например, со схемой (1):



Нами установлено, что реакция производных феноптиазина (I—IVа—г) с  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и  $CH_2Br_2$  резко ускоряется при введении в систему каталитических количеств *o*-хлоранила (сам *o*-хлоранил взаимодействует с феноптиазинами гораздо медленнее). Подобный каталитический эффект наблюдался ранее в работе [3] при окислении  $N,N,N',N'$ -тетраметил-*n*-фенилендиамин тетрахлорметаном в присутствии 1,4-бензохинона. Авторы работы [3] объяснили это редокс-катализом электронного переноса, что может служить удовлетворительной гипотезой и в нашем случае (схема 2а—2г).



*o*-Хлоранил (Q) выполняет при этом роль переносчика электрона от донора (фенотиазин) к акцептору (CCl<sub>4</sub>).

Галогеносодержащие растворители CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> испытаны на отсутствие пероксидов и фосгена.

*Выражаем благодарность Б. И. Бузыкину за обсуждение полученных результатов.*

*Работа выполнена благодаря поддержке Международного научного фонда (грант N NS 1000).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалова Е. П., Томилин О. Б., Южалкин В. Р., Санаева Э. П. // ХГС. — 1993. — № 1. — С. 1422.
2. Томилин О. Б., Ницев К. Н., Зюзин А. М., Явкина А. В., Санаева Э. П. // Ж. физ. химии. — 1994. — Т. 68, № 8. — С. 1518.
3. Сосонкин И. М., Калб Г. Л., Юрьев В. П. // ДАН. — 1983. — Т. 270, № 2. — С. 340.

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

Поступило в редакцию 16.06.95