

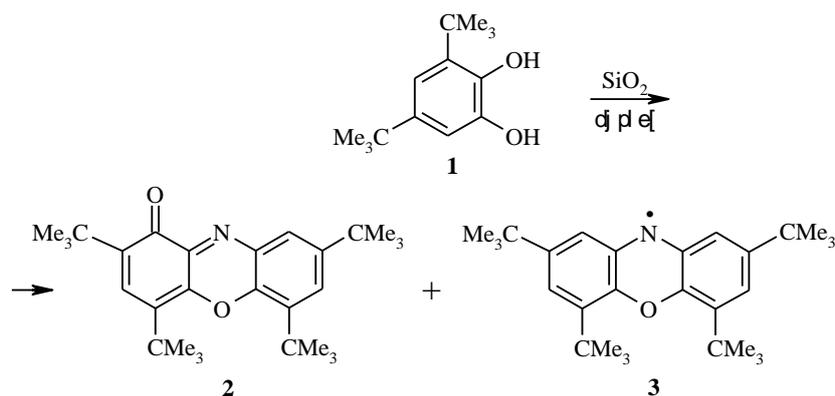
В. Б. Вольева, А. И. Прокофьев<sup>а</sup>, Н. Л. Комиссарова,  
И. С. Белостоцкая, Т. И. Прокофьева, **В. В. Ершов**

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОКСАЗИНА  
В ПРЕВРАЩЕНИЯХ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛПИРОКАТЕХИНА,  
АДСОРБИРОВАННОГО В ТОНКИХ СЛОЯХ SiO<sub>2</sub> – *n*-TiO<sub>2</sub>  
НА ВОЗДУХЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНЫМ МЕТОДОМ**

Исследован изотопный состав производных тетра-*трет*-бутилфеноксазина, образующихся в результате гетерофазных превращений 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина, адсорбированного в тонких слоях SiO<sub>2</sub> с микропримесями соединений Ti и Mn, в атмосфере азот-кислород, обогащенной <sup>15</sup>N<sub>2</sub>. Зарегистрировано образование изотопно-меченных тетра-*трет*-бутилфеноксазинильных и гидрокситетра-*трет*-бутилфеноксазинильных радикалов, тетра-*трет*-бутилфеноксазинона, свидетельствующее об участии атмосферного азота в гетерофазном каталитическом процессе.

**Ключевые слова:** 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехины, тетра-*трет*-бутилфеноксазинильный радикал, тетра-*трет*-бутилфеноксазинон, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, гетерофазные превращения, реакции атмосферного азота.

Ранее нами было обнаружено, что 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (**1**), адсорбированный в тонких слоях SiO<sub>2</sub> и экспонированный на воздухе, претерпевает окислительно-восстановительное превращение, значительную долю среди продуктов которого составляют азотсодержащие органические соединения [1]. Выделен и идентифицирован 1Н-2,4,6,8-тетраakis-*трет*-бутилфеноксазин-1-он (**2**) и методом ЭПР зарегистрирован 3,5,7,9-тетраakis-*трет*-бутилфеноксазинильный радикал (**3**):



Пирокатехины известны как компоненты комплексных азотфиксирующих систем, способных к восстановлению азота до N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> [2]. Естественно поэтому предположить, что одним из альтернативных источников

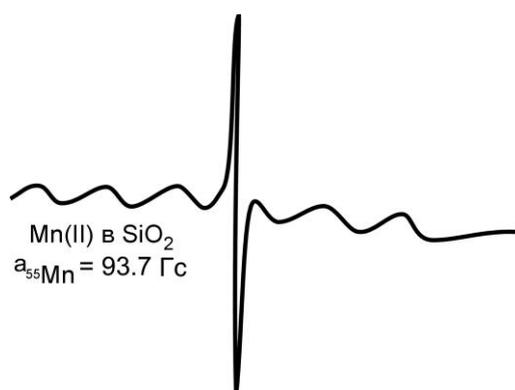
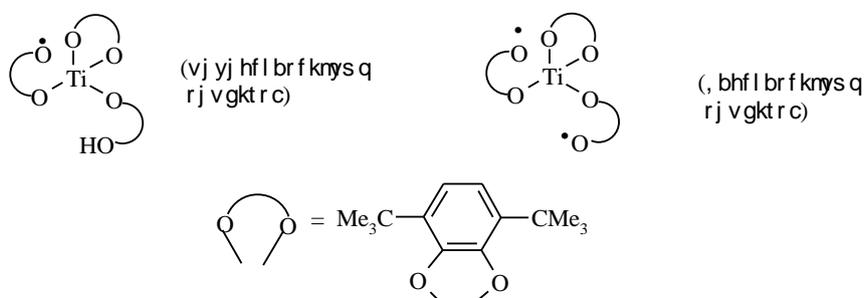


Рис. 1. Спектр ЭПР микропримеси Mn(II) в SiO<sub>2</sub>

азота для образования азотсодержащих соединений в рассматриваемой нами гетерофазной системе может быть атмосферный азот. Свидетельство в пользу такого предположения получено при исследовании процесса изотопным методом в атмосфере N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, 4 : 1, обогащенной <sup>15</sup>N<sub>2</sub> (степень обогащения 95%). Изотопным экспериментам предшествовало исследование воспроизводимости образования соединений **2** и **3** с использованием различных образцов адсорбента – пластинки Silufol и Kieselgel, порошки SiO<sub>2</sub>, тонкоизмельченный кварц. Установлено, что образование соединений **2** и **3** происходит лишь на образцах SiO<sub>2</sub>, в которых присутствуют микропримеси Ti или Ti + Mn. Наличие примесей Mn в виде ионов Mn<sup>2+</sup> регистрируется непосредственно в адсорбенте (рис. 1).

Параметры спектров ЭПР для соединений Mn<sup>2+</sup> соответствуют данным [3]. Наличие микропримесей Ti в образцах SiO<sub>2</sub> также установлено методом ЭПР с использованием 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (**4**) в качестве комплексона [4]. Взаимодействие пирокатехина **4** с оксидами Al, Zn, Ti в гетерофазных условиях позволяет зарегистрировать свободнорадикальные *o*-семихиноновые комплексы соответствующих металлов. Самое существенное в этих экспериментах заключается в том, что на подложке SiO<sub>2</sub>-*n*-TiO<sub>2</sub> наблюдается образование моно- и бирадикального комплексов Ti, содержащих семихиноновые лиганды. При этом для монаорадикального комплекса обнаружены сателлитные линии изотопов <sup>47</sup>Ti и <sup>49</sup>Ti [4]:



Для изотопных исследований избраны образцы  $\text{SiO}_2\text{-}n\text{-TiO}_2$  с надежным воспроизведением образования азотсодержащих соединений **2** и **3**. Выбранные образцы промывали метиловым спиртом, дегазировали длительным вакуумированием при температуре 150–160 °С для освобождения от адсорбированных на поверхности примесей. Особенно важным для целей настоящего исследования представлялось удаление адсорбированного  $\text{NH}_3$ , поэтому для его определения разработан экспрессный ЭПР-тест, заключающийся в растирании порции адсорбента с небольшим количеством пирокатехина **1**: при наличии адсорбированного  $\text{NH}_3$  мгновенно регистрируется образование феноксазинильного радикала **3**. В очищенных образцах этот радикал не обнаруживается. Наблюдение за ходом превращения пирокатехина **1** в атмосфере  $^{15}\text{N}_2\text{-O}_2$  осуществляли визуально по изменению окраски адсорбента. Следует отметить, что на очищенном адсорбенте превращение протекает заметно медленнее, чем на образцах, не прошедших специальной обработки, по-видимому, вследствие изменения структуры поверхности, потери групп и соединений, способных катализировать гетерофазный процесс (группы  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ). Интенсивная малиновая окраска, обусловленная продуктами превращения, развивается лишь спустя 30 сут после начала процесса.

Изотопный состав радикала **3** анализировали методом ЭПР, позволяющим идентифицировать производные  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ . На рис. 2 представлены спектры ЭПР феноксазинильного радикала **3**, полученного в результате превращения пирокатехина **1** на  $\text{SiO}_2\text{-}n\text{-TiO}_2$  в газовой смеси  $^{15}\text{N}_2\text{-O}_2$ .

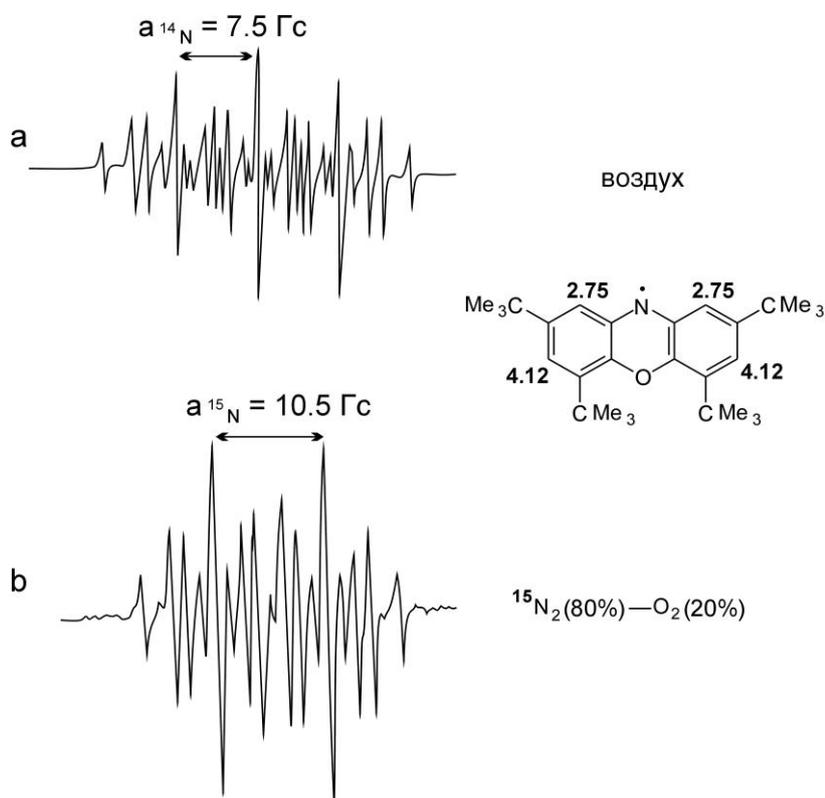


Рис. 2. Спектры ЭПР тетра-*трет*-бутилфеноксазинильного радикала **3** с ядрами  $^{14}\text{N}$  (а) и  $^{15}\text{N}$  (б)

Как следует из анализа сверхтонкой структуры спектров ЭПР, в случае  $^{14}\text{N}$  наблюдается триплет (1:1:1) за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $^{14}\text{N}$  ( $a_{14\text{N}} = 7.5$  Гс), каждый компонент которого содержит триплет триплетов от попарно эквивалентных *n*- и *m*-протонов к двухвалентному атому азота ( $a_{\text{H}}^{\text{пара}} = 4.12$ ,  $a_{\text{H}}^{\text{мета}} = 2.75$  Гс). При использовании смеси  $^{15}\text{N}_2\text{-O}_2$  константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с кольцевыми протонами остаются неизменными, а главный триплет от ядер  $^{14}\text{N}$  трансформируется в дублет от ядра  $^{15}\text{N}$  (ядерный спин = 1/2),  $a_{15\text{N}} = 10.5$  Гс. Отношение констант СТВ  $a_{15\text{N}} / a_{14\text{N}} = 1.4$  совпадает с отношением магнитных моментов ядер и согласуется с частотами ЯМР этих изотопов.

Таким образом, данные спектроскопии ЭПР являются прямым доказательством образования феноксазинильных радикалов при участии атмосферного азота.

Тетра-*трет*-бутилфеноксазинон **2**, образующийся в изотопно-меченной атмосфере, выделен препаративно методом ТСХ и проанализирован масс-спектрометрически. Зарегистрирован молекулярный ион  $\text{M}^+$  422, соответствующий тетра-*трет*-бутилфеноксазину –  $^{15}\text{N}$  (рис. 3). Молекулярный ион с массой 423, сопутствующий иону 422, соответствует 2-гидрокси-3,5,7,9-тетракис-*трет*-бутилфеноксазинильному радикалу, что подтверждено методом ЭПР (рис. 4).

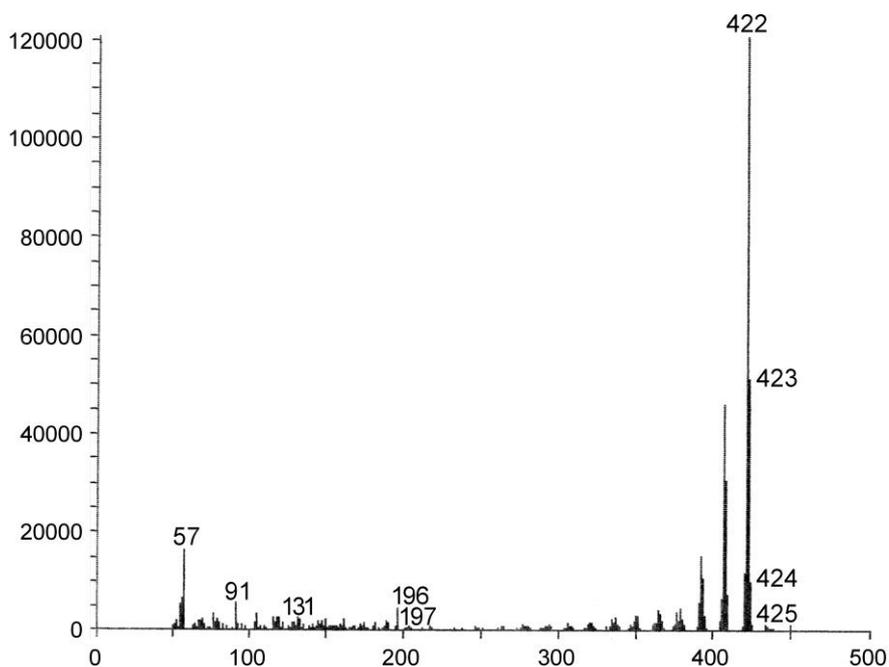


Рис. 3. Масс-спектр тетра-*трет*-бутилфеноксазинильного радикала  $^{15}\text{N}$  ( $\text{M}^+$  422) и сопутствующего гидрокситетра-*трет*-бутилфеноксазинильного радикала  $^{15}\text{N}$  ( $\text{M}^+$  423)

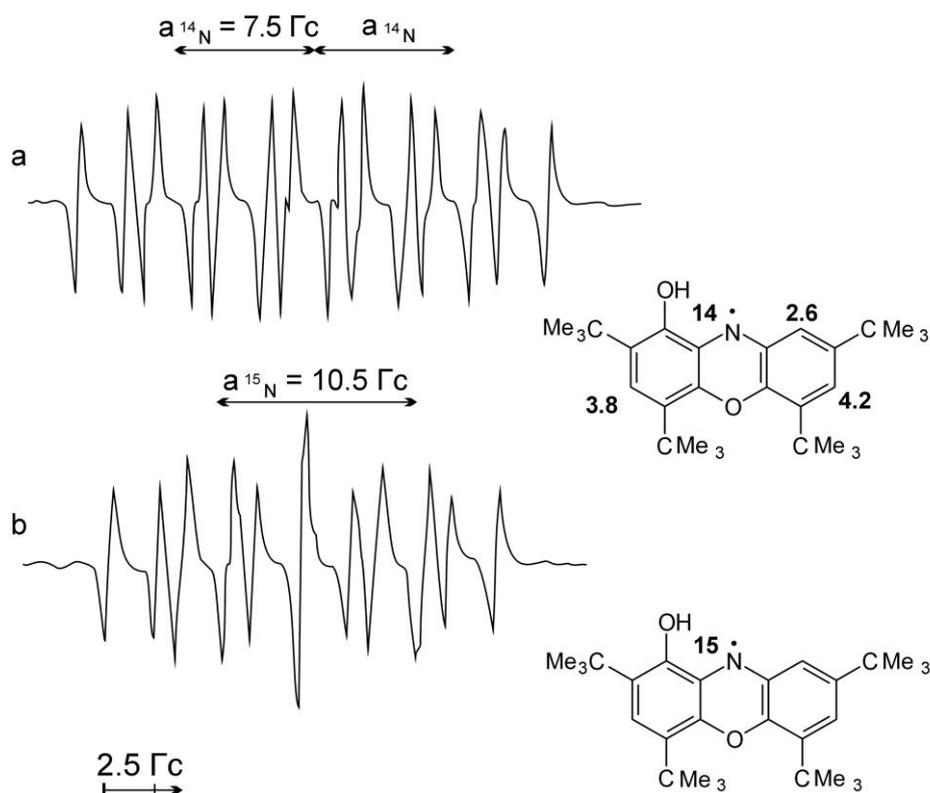


Рис. 4. Спектры ЭПР гидрокситетра-*трет*-бутилфеноксазинильного радикала с ядрами  $^{14}\text{N}$  (a) и  $^{15}\text{N}$  (b)

Полученные данные свидетельствуют, что в рассматриваемой гетерофазной системе осуществляется процесс с участием атмосферного азота как реагента. Показано также, что определяющую роль в этом процессе играют примеси переходных металлов, являющиеся, по-видимому, центрами реализации координационно-каталитического механизма, в котором пирокатехин выполняет функцию лиганда – донора электронов, а  $\text{SiO}_2$  играет роль структурно-организующего фактора, позволяющего осуществить многоэлектронный механизм восстановления молекулы  $\text{N}_2$ .

В настоящей работе предпринята попытка модификации каталитической системы путем добавок к  $\text{SiO}_2$  неорганических соединений ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ) и порошков металлов (Mo, Mn, W, V, Co). На механической смеси  $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ , 100:1, образование соединений **2** и **3** не наблюдается. Можно предположить, что избыток  $\text{Ti}(\text{IV})$  ингибирует взаимодействие с  $\text{N}_2$ , для которого необходимо участие низковалентных ионов  $\text{Ti}$ , образующихся в присутствии органического восстановителя.

На  $\text{SiO}_2$  с добавкой  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  основным азотсодержащим продуктом реакции является металлокомплекс **5**, обнаруживаемый при анализе ТСХ, однако превалирует окисление пирокатехина **1** с образованием 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (**6**). Сходная картина наблюдается в системе  $\text{SiO}_2$ –Mn, 100:1. Образование азотсодержащих соединений не наблюдается на  $\text{SiO}_2$  с добавками W, Co, и V. На  $\text{SiO}_2$ –V, 100:1, методом ТСХ зарегистрировано образование смеси одно-, двух- и трехлигандных комплексов V(III) с

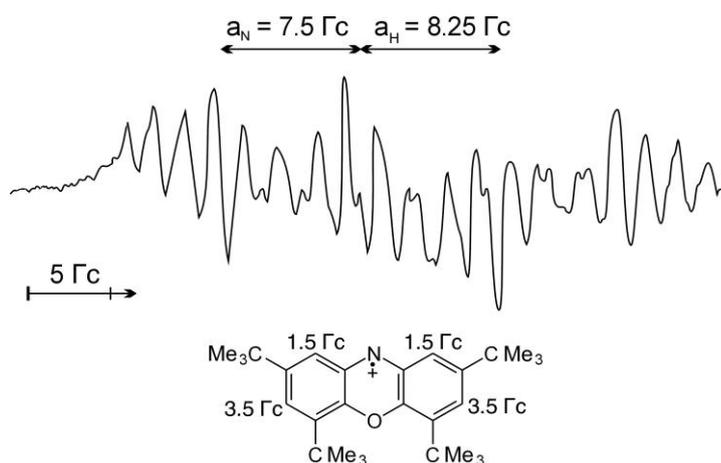


Рис. 5. Спектр ЭПР протонированного тетра-*tert*-бутилфеноксазинильного радикала

3,5-ди-*tert*-бутил-*орто*-бензосемихинолятными лигандами, идентичных металлокомплексам, образующимся при взаимодействии пирокатехина **1** и хинона **6** с V и его соединениями. Трехлигандный V-комплекс **7** выделен препаративно и проанализирован.

В системе SiO<sub>2</sub>-Mo, 100 : 1, методом ЭПР зарегистрирован слабый сигнал свободного радикала, спектр ЭПР которого соответствует структуре протонированного тетра-*tert*-бутилфеноксазинильного радикала (**8**) (см. рис. 5).

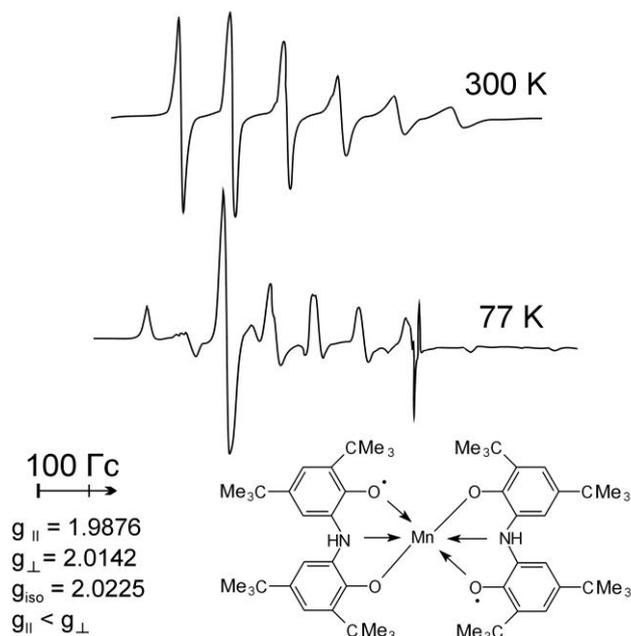
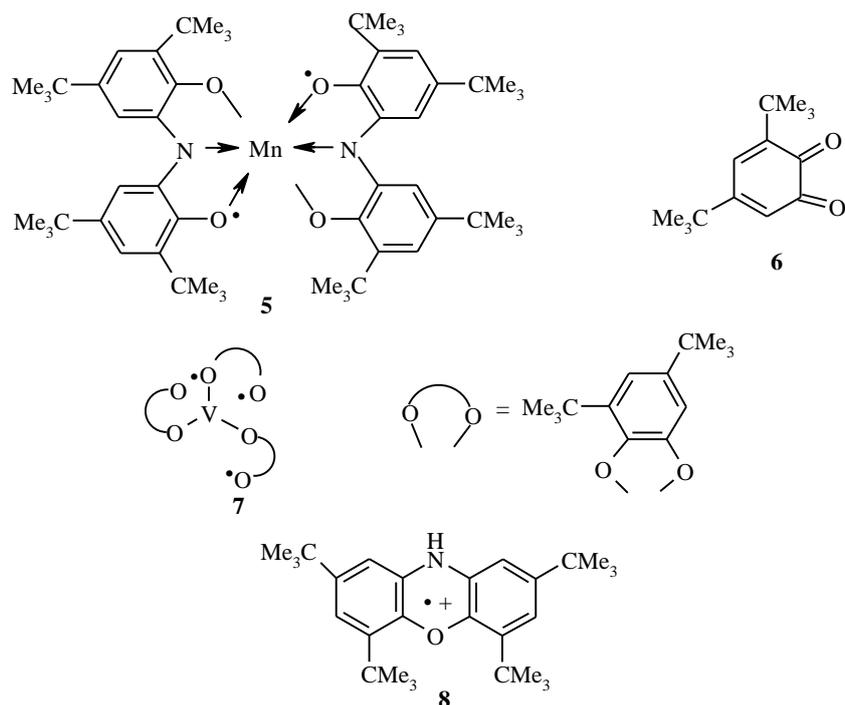


Рис. 6. Спектр ЭПР Mn-комплекса **5**



Таким образом, наилучшие результаты получены на  $\text{SiO}_2$  с естественным содержанием примесей переходных металлов (Ti и Mn). Однако участие атмосферного азота в гетерофазном превращении представляет несомненный интерес, расширяет представления о реакционной способности азота и возможных путях образования его соединений в природе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЭПР регистрировали на приборе Varian E-12A, масс-спектры соединений измерены на масс-спектрометре Hitachi M-80A (ЭУ, 70 эВ). Для изотопных экспериментов выбраны пластинки Silufol UV-254 с микропримесями Ti и Mn. Mn был обнаружен методом ЭПР непосредственно в сухом адсорбенте (рис. 1). Наличие микропримеси Ti обнаруживают с помощью пирокатехина **4** как комплексона, согласно данным работы [4]. Пластинки промывают абсолютным метиловым спиртом, сушат в вакууме ( $10^{-2}$  мм Hg) в течение 10–12 ч при 150–160 °С.

Раствор 0.1 г ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) пирокатехина **1** в гексане наносят на полоски Silufol из расчета  $0.05 \text{ мг/см}^2$  и помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл. Сосуд вакуумируют, заполняют кислородом и соединяют через гибкое соединение со стеклянным баллоном, содержащим 1 г (~800 мл)  $^{15}\text{N}_2$  (степень обогащения 95%, подтверждено масс-спектрометрически). Через 30 сут на пластинках развивается интенсивная малиновая окраска, обусловленная продуктами превращения пирокатехина **1**.

Органические вещества с адсорбента экстрагируют эфиром, разделяют методом ТСХ в системе гексан–эфир, 5 : 1. Отбирают две фракции – с малиновой и синей окраской, отдельно анализируют методом ЭПР непосредственно на адсорбенте или после экстракции толуолом. В "малиновой" фракции зарегистрировано образование тетра-*трет*-бутилфеноксазинильного радикала- $^{15}\text{N}$  (рис. 2). В "синей" фракции обнаружен гидрокситетра-*трет*-бутилфеноксазинильный радикал- $^{15}\text{N}$ . Масс-спектрометрически зарегистрированы молекулярные ионы с массой 422 и 423, соответствующие тетра-*трет*-бутилфеноксазину- $^{15}\text{N}$  и сопутствующему ему гидрокситетра-*трет*-бутилфеноксазинильному радикалу- $^{15}\text{N}$  (рис. 3 и 4). Адсорбенты с добавками готовят механическим перемешиванием в высокоскоростном

смесителе с Z-образным ножом. Весовое соотношение адсорбент – добавка (Mn, Mn(OAc)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Mo, V, Co, W), 100 : 1. Пирокатехин **1** наносят на стеклянные пластинки с тонким слоем адсорбента (~1 мм), экспонируют на воздухе, экстрагируют толуолом и анализируют методами ТСХ и ЭПР.

**SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>**. Азотсодержащие соединения не обнаружены, зарегистрировано образование хинона **6**. Эталонный хинон получают окислением пирокатехина **1** Ag<sub>2</sub>O, т. пл. 114–115 °С (из гексана) [5].

**SiO<sub>2</sub>–Mn** и **SiO<sub>2</sub>–Mn(OAc)<sub>2</sub>**. Основными продуктами реакции являются хинон **6** и металлокомплекс **5**, обнаруженные методом ТСХ с эталонированием. Mn-металлокомплекс **5** получают взаимодействием пирокатехина **1** с NH<sub>3</sub> и Mn(OAc)<sub>2</sub> в этиловом спирте, т. пл. 217–218 °С (из EtOH, с разл.). Найдено, %: С 74.81; Н 9.35; N 3.47. C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 74.58; Н 9.10; N 3.17. Спектр ЭПР приведен на рис. 6.

**SiO<sub>2</sub>–Co**, **SiO<sub>2</sub>–W**. Азотсодержащие соединения не обнаружены. Единственным зарегистрированным продуктом превращения является хинон **6**.

**SiO<sub>2</sub>–V**. Азотсодержащие соединения не обнаружены. При помощи анализа ТСХ зарегистрировано образование ванадиевых моно-, ди- и трисемихиноновых комплексов.

Трисемихинолят ванадия **7** выделяют препаративно; он идентичен эталонному образцу, полученному взаимодействием соединений **1** и **5** [6]. Масс-спектр: M<sup>+</sup> 711.

**SiO<sub>2</sub>–Mo**. Зарегистрировано образование катион-радикала **7** (рис. 5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Б. Вольева, И. С. Белостоцкая, А. Ю. Бундель, Н. Л. Комиссарова, В. В. Ершов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 398 (1997).
2. А. Е. Шилов, *Новое в химической фиксации азота*, под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса, Мир, Москва, 1983, 147.
3. В. В. Сараев, Д. К. Шмидт, *ЭПР металлоорганических катализаторов*, под ред. А. С. Черняка, Изд-во Иркут. ун-та, Иркутск, 1985, 115.
4. В. Б. Вольева, А. И. Прокофьев, А. Ю. Кармилов, Н. Д. Комиссарова, И. С. Белостоцкая, Т. И. Прокофьева, В. В. Ершов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1975 (1998).
5. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*, под ред. И. Л. Кнунянца, Р. Г. Костяновского, Мир, Москва, 1975, **6**, 58.
6. Т. И. Прокофьева, Н. А. Малышева, В. Б. Вольева, С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, В. В. Ершов, М. И. Кабачник, *ДАН*, **295**, 1143 (1987).

*Институт биохимической физики РАН  
им. Н. М. Эмануэля, Москва 117977, Россия  
e-mail: ibcp@sky.chph.ras.ru  
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru*

*Поступило в редакцию 26.04.2000*

<sup>a</sup>*Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва 117813, Россия*