

3. Козозей, В.М., Шевченко, Д.В., Нікітіна, В.М., Семенова, В.В. Пат. на корисну модель №23337, МПК C01G 1/00, C01G 37/00 (Україна). Спосіб прямого синтезу гетерометалічних комплексів хрому. – Опубл. 25.05.2007. – Бюл. №7. 4. Кублановський, В.С., Козозей, В.М., Пірський, Ю.К., Шевченко, Д.В., Левчук, Я.М., Прокопчук, О.Л. Пат. №71308 А, МПК H01M 4/90, H01M 4/92 (Україна). Гетерометалічні комплекси $[M(II)(L)]_2[ZnCl_4]$ ($M(II) = Cu, Ni$; $L = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-ен) як прекурсор для одержання електрокаталізаторів відновлення кисню. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11. 5. Кублановський, В.С., Козозей, В.М., Пірський, Ю.К., Шевченко, Д.В., Петрусенко, С.Р., Левчук, Я.М., Прокопчук, О.Л. Пат. №71307 А, МПК H01M 4/90, H01M 4/92 (Україна). гетерометалічний комплекс $[Co(L)Cl_2][Zn(DMFA)Cl_3]$ ($L = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-

3-ен, ДМФА = диметилформамід) як прекурсор для одержання електрокаталізатора відновлення кисню. – Опубл. 15.11.2004. – Бюл. №11. 6. Кублашевський, О., Олжок, К.Б. *Металлургическая термодимия* / Пер. с англ. Под ред. д.х.н. Л.А. Шварцмана. - М., "Металлургия", 1982. 7. Скопенко, В.В., Бойко А.Л., Козозей В.М., Поліщук, В.П., Прима, О.В., Петрусенко, С.Р., Будзанівська, І.Г. Пат. №48544 А, МПК C01G 1/00 (Україна). Хлоридний комплекс міді (II) та цинку (II) з етилендіаміном та диметилсульфоксидом, що виявляє антифібровірусну дію. – Опубл. 15.08.2002. – Бюл. №8. 8. Яворська, Н., Фурзікова, Т., Нестерова, О., Позур, В. Антимікробні властивості новосинтезованих гетеробіметалічних Cu/M ($M = Zn, Cd$) комплексів з етилендіаміном // Вісн. Київ. ун-ту ім. Т.Шевченка. Біологія. – 2006. – Т. 47-48. – С. 45-47

Надійшла до редколегії 22.02.08

УДК 547.759.4

О. Корольов, студ., З. Войтенко, д-р хім. наук, І. Левков, студ., Т. Єгорова, канд. хім. наук, О. Туров, д-р хім. наук, О. Шишкін, д-р хім. наук, Р. Зубатюк, канд. хім. наук, Г. Паламарчук, канд. хім. наук

СИНТЕЗ ТА ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОХІДНИХ ІЗОІНДОЛО[2,1-А]БЕНЗІМІДАЗОЛУ В УМОВАХ РЕАКЦІЙ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Вивчено взаємодію похідних ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу з малеїнімідами. Синтезовано ряд аддуктів, які було вивчено за допомогою спектроскопії ЯМР: 1H , ^{13}C та COSY, рентгеноструктурного дослідження.

Reaction of isoindolo[2,1-a]benzimidazoles with maleimides was studied. Obtained adducts were studied with NMR 1H , ^{13}C , and COSY spectroscopy techniques, X-Ray.

Вступ. При дослідженні взаємодії конденсованих ізоіндолів з дієнофілами були відкриті нові перегрупування [5; 6; 7]. Вивчення літературних даних, зокрема, результати робіт, які проведені на нашій кафедрі, показало, що в залежності від ступеня спряження ізоіндольного фрагменту з іншою частиною молекули кардинально змінюється напрямок реакції. Система ізоіндолобензімідазолу, в цьому плані, займає проміжне положення між делокалізованою загальною 18π -електронною системою та локалізованою 10π -електронною системою ізоіндольного фрагменту [2], що робить її дуже зручною для вивчення механізму і можливості зміни напрямку реакції, варіюючи умови реакції та вводячи нові замісники.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідні сполуки **4a, 4b, 4c** одержані аналогічно до відомих методик [1; 3; 4]. Контроль перебігу реакції здійснюється методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням пластинки Silufol UV-254, як елюент використана система гексан : етилацетат 1:2. Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах 1H та ^{13}C виміряні на приладі Bruker з робочою частотою 400 МГц у різних дейтерованих розчинниках ($CDCl_3$, $DMSO-d_6$), внутрішній стандарт – тетраметилсилан (ТМС).

Методика експерименту. 8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол **3a**. В круглодонній колбі на 25 мл розчиняють 3,86 г (0,025 моль) 4-нітро-1,2-фенілєндіаміну та 4,95 г (2-бромометил)бензонітрилу (0,025 моль) в 5 мл ДМФА. Суміш нагрівають на масляній бані при 150 °C 3 години. Після охолодження з розчину випадають жовто-коричневі кристали. Осад відфільтровують, промивають ізопропанолом, сушать на повітрі. Вихід 5,1 г (67,7 %), $t_{пл}=288$ °C

5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфат **4a**. В круглодонній колбі на 25 мл суспендують 2,27 г (0,009 моль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу у 2 мл диметилсульфату. Суміш нагрівають без розчинника при 140 °C на протязі 1 години. Осад відфільтровують, промивають діетиловим етером, сушать на повітрі. Вихід неочищеного продукту 3,21 г (95 %). При перекристалізації з ізопропілового спирту одержують 2,60 г (76 %) білих кристалів у вигляді призми, $t_{пл}=186$ °C.

Одержання аддуктів I типу. 203 мг (0,5 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її ізопропілсульфонату та 1 ммоль малеїніміду розчиня-

ють при кип'ятінні у 10 мл сухого метанолу та додають 0,1 мл (0,85 ммоль) триетиламіну. Утворений осад відфільтровують, промивають метанолом, перекристалізовують з ізопропанолу

Одержання аддуктів III типу. 405 мг (1 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її ізопропілсульфонату та 1 ммоль малеїніміду за кімнатної температури розчиняють у 10 мл суміші ацетону і метанолу (1:1) та додають 0,2 мл (1,7 ммоль) триетиламіну. Утворений осад відфільтровують, промивають метанолом, перекристалізовують з ізопропанолу.

Одержання аддуктів Міхаеля.

5-метил-8-нітро-11-[3-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідін]-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфат **6a**. 188 мг (0,5 ммоль) 5-метил-8-нітро-11H-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-її метаносульфату та 93 мг (0,5 ммоль) 4-метил-N-фенілмалеїніміду розчиняють у 10 мл сухого метанолу, додають 0,1 мл (0,85 ммоль) триетиламіну. Через декілька хвилин випадає жовтий кристалічний осад. Його відфільтровують, кип'ятять з 10 мл метанолу, сушать на повітрі. Вихід 103 мг (37 %) $t_{пл}=210$ °C (з розкл.).

5-метил-8-нітро-11-[4-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідін]ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол **6b**. Фільтрат та метанольні витяжки після синтезу **6a** об'єднують та упарюють у вакуумі. Твердий залишок хроматографують на силікагелі у системі гексан:етилацетат (1:2), виділяють фракцію з $R_f=0.5$. Вихід 43 мг (19 %) $t_{пл}=237$ °C.

3a 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 5,36 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,55-8,5 м.д. (м., 7H, Ar-H).

3b 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 3,88 м.д. (с., 3H, OCH_3), 5,01 м.д. (с., 2H, CH_2), 6,91-8,0 м.д. (м., 7H, Ar-H).

3c 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 5,26 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,17-8,34 м.д. (м., 7H, Ar-H).

4a 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$): 3,33 м.д. (с., 3H, OCH_3), 4,44 м.д. (с., 3H, N- CH_3), 5,77 м.д. (с., 2H, CH_2), 7,79-9,09 м.д. (м., 7H, Ar-H).

5a 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 2,37 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=5.3$ Гц, 1H, H_c), 2,8 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=6.7$ Гц, 1H, H_c), 2,96 м.д. (д.д., $J_1=18.2$ Гц, $J_2=9.5$ Гц, 1H, H_a), 3,05 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,23 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,26 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,4 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_a), 3,55 м.д. 3,58 м.д. 3,64 м.д. 3,68 м.д. (с., 3H, N- CH_3), 3,73 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 3,95 м.д. (д., $J=21.5$ Гц, 1H, H_b), 4,06 м.д. (т., $J=8,1$ Гц, 1H, H_e), 4,16 м.д. (д.д., $J_1=6.7$, $J_2=9.5$

Гц, 1H, H_b), 4,25 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 5,42 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 6,79-8,54 м.д. (м., 17H, Ar-H).

5b ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2.19-2.41 м.д. (м., 6H, C₆H₄-CH₃), 2,44 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=5.3 Гц, 1H, H_c), 2,88 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=6,7 Гц, 1H, H_c), 3,04 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=9,5 Гц, 1H, H_d), 3,15 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,32 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,36 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 3,49 (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,61 м.д. 3,65 м.д. 3,74 м.д. 3,78 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,82 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 4,03 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 4,14 (т., J=8,1 Гц, 1H, H_e), 4,25 м.д. (д.д., J₁=6.7, J₂=9.5 Гц, 1H, H_e), 4,34 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 5,53 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 6,47-8,59 м.д. (м., 17H, Ar-H).

5c ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 2,41 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=5.3 Гц, 1H, H_c), 2,92 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=6,7 Гц, 1H, H_c), 3,05 м.д. (д.д., J₁=18.2 Гц, J₂=9,5 Гц, 1H, H_d), 3,18 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,36 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,41 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 3,56 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_a), 3,71-3,89 м.д. (м., 9H, N-CH₃ та OCH₃), 4,05 м.д. (д., J=21.5 Гц, 1H, H_b), 4,16 м.д. (т., J=8,1 Гц, 1H, H_e), 4,27 м.д. (д.д., J₁=6.7, J₂=9.5 Гц, 1H, H_e), 4,38 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 5,43 м.д. (уш. с., 1H, H_e), 6,25-8,71 м.д. (м., 17H, Ar-H).

6a ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 1.69 м.д. (с., 3H, CH₃), 2.35 м.д. (д., J=18.2 Гц, 1H, CH₂), 2.74 м.д. (д., J=18.2 Гц, 1H, CH₂), 3,02 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,19 м.д. (с., 3H, OCH₃), 5,13 м.д. (с., 1H, CH), 6.57-7.88 м.д. (м., 12H, Ar-H).

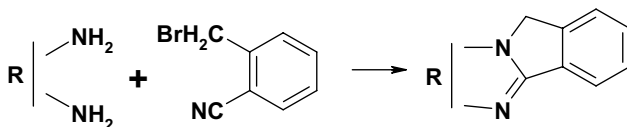
6b ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 1,30 м.д. (д., J=7.3 Гц, 3H, CH₃), 3,72 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 4,26 м.д. (д.д., J₁=7.3 Гц, J₂=2.2, 1H, CH), 7,32 м.д. (д., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,39 м.д. (т., J=7.4 Гц, 1H, N-Ph), 7,42 м.д. (д., J=2.2 Гц, 1H, CH), 7,47 м.д. (т., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,64-7,77 м.д. (м., 3H, Ar-H), 7,88 м.д. (д., J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолні), 8,00 м.д. (д., J=8 Гц, 1H, Ar-H), 8,25 м.д. (д.д., J₁=9 Гц, J₂=1.9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолні), 8,61 м.д. (д., J=1.9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолні).

7a ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 3,74 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,92 м.д. (д., J=2.3 Гц, 2H, CH₂ в малеїніміді), 7,31 м.д. (д., J=7.4 Гц, 1H, N-Ph), 7,38 м.д. (уш. с., 1H, C=C-H), 7,41 м.д. (д., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,48 м.д. (т., J=7.4 Гц, 2H, N-Ph), 7,65-7,8 м.д. (м., 3H, Ar-H), 7,93 м.д. (д. J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 7,99 м.д. (д., J=8.2 Гц, 1H, Ar-H), 8,27 м.д. (д.д., J₁=2.2 Гц, J₂=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 8,62 м.д. (д., J=2.2 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу); ¹³C ЯМР (DMSO-d₆): 32.4 м.д. (N-CH₃), 34.6 м.д. (CH₂), 112.2 м.д., 116,1 м.д., 118,9 м.д., 127,7 м.д., 128,2 м.д., 128,9 м.д., 129,5 м.д., 129,7 м.д., 130,1 м.д., 130,3 м.д., 131,0 м.д., 131,6 м.д., 131,9 м.д., 133,1 м.д., 134,5 м.д., 140,8 м.д., 142,2 м.д., 143,8 м.д., 156,3 м.д., 170,3 м.д. (C=O), 174.0 м.д. (C=O).

7b ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2.35 м.д. (с., 3H, C₆H₄-CH₃), 3.73 м.д. (д., J=2.3 Гц, 2H, CH₂ в малеїніміді), 3.75 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 7.17 м.д. (д., J=8.3 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7.24 м.д. (д., J=8.3 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,48 м.д. (д., J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 7,55 м.д. (уш. с., 1H, C=C-H), 7,6 – 7,71 м.д. (м., 4H, Ar-H), 8,30 м.д. (д.д., J₁=2.2 Гц, J₂=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 8,73 м.д. (д., J=2.2 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу).

7c ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 3.72 м.д. (д., J=2.3 Гц, 2H, CH₂ в малеїніміді), 3,74 м.д. (с., 3H, N-CH₃), 3,79 м.д. (с., 3H, OCH₃), 6,95 м.д. (д., J=8.9 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,21 м.д. (д., J=8.9 Гц, 2H, N-C₆H₄), 7,46 м.д. (д. J=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 7,57 м.д. (т., J=2.3 Гц, 1H, C=C-H), 7,59-7,73 м.д. (м., 4H, Ar-H), 8,29 м.д. (д.д., J₁=2.2 Гц, J₂=9 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу), 8,72 (д., J=2.2 Гц, 1H, Ar-H бензімідазолу).

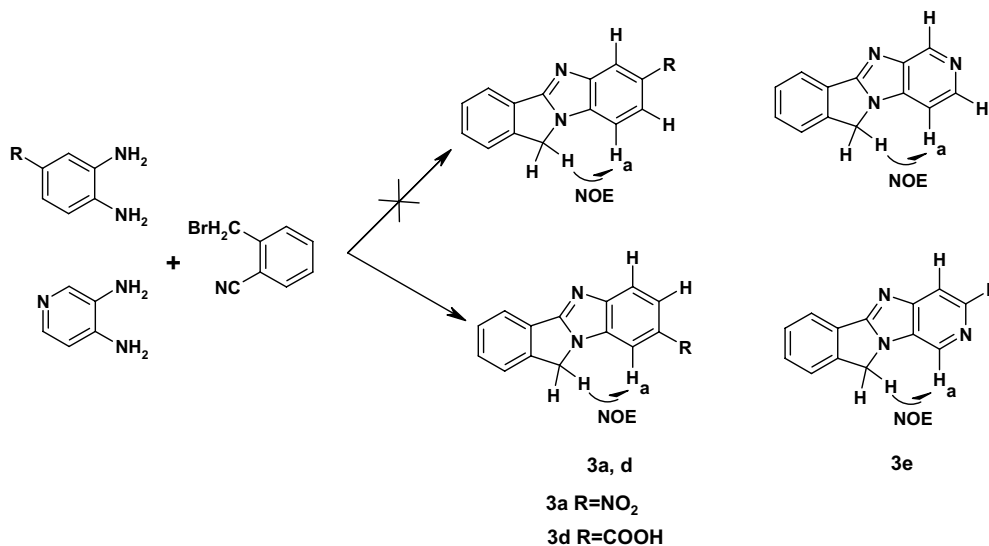
Обговорення результатів. Під час синтезу вихідних сполук постало питання: як впливатиме будова діаміну на селективність реакції? В попередніх дослідженнях [3] було показано, що 2-бромметилбензонітрил реагує з орто-діамінами з утворенням конденсованих похідних ізоіндолу:



У випадку симетричних діамінів можливий тільки один продукт конденсації. При введенні в реакцію діаміну несиметричної будови можливе утворення двох ізомерів.

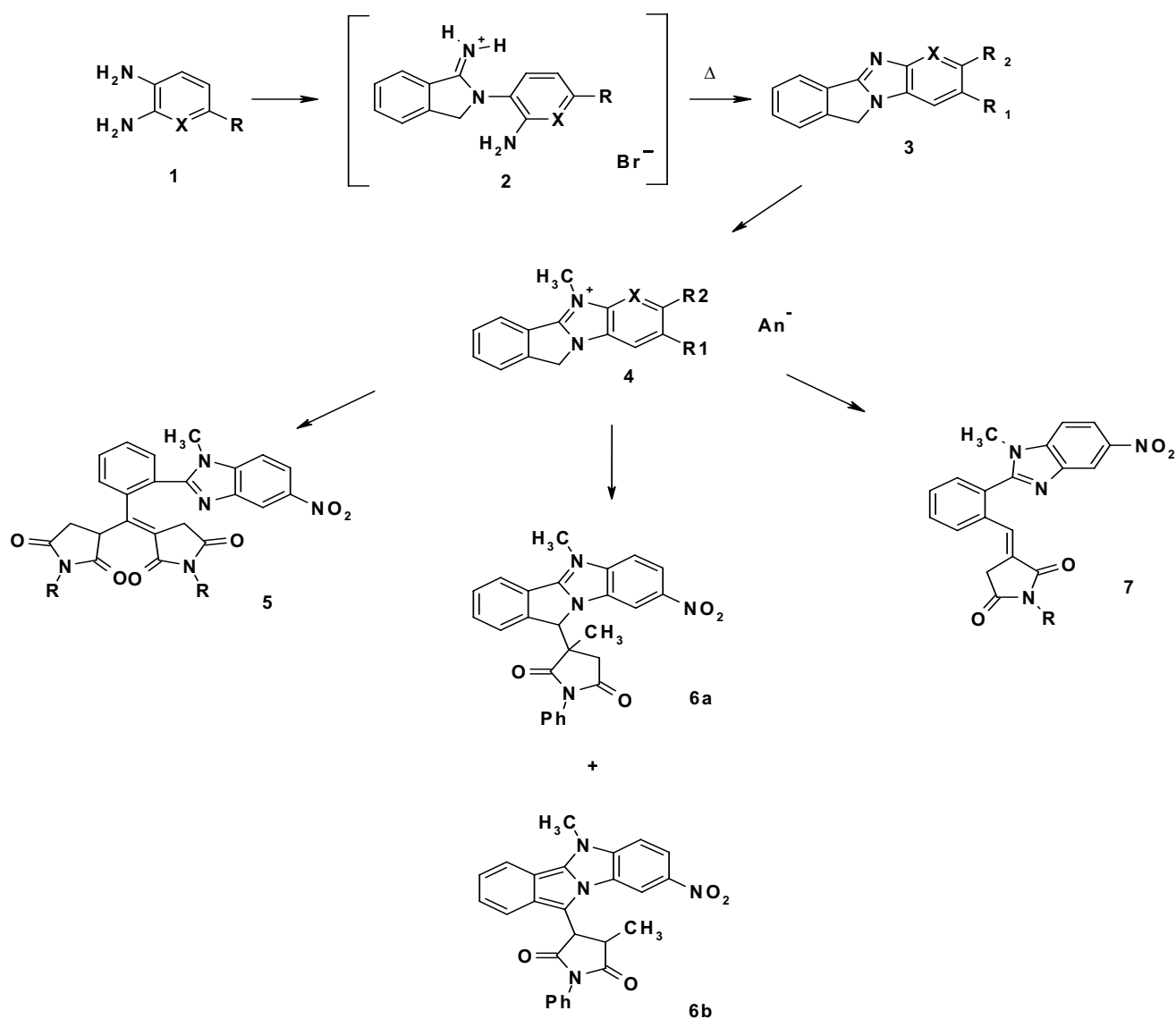
Нами було встановлено, що у випадку 3,4-діамінобензойної кислоти, 3,4-діамінонітробензолу та 3,4-діамінопіридину реакція проходить селективно з утворенням лише одного ізомеру зі структурою 3. Це

було підтверджено даними ТШХ, ЯМР-спектроскопії та ядерного ефекту Оверхаузера (ЯЕО). При опроміненні зразка на частоті поглинання протонів метиленової групи (δCH₂=5.285 м.д.) ЯЕО спостерігався на синглеті протона H_a, просторова близькість якого с протонами метиленової групи підтверджує структуру 3:



При одержанні вихідних сполук **3** також вдалось виділити проміжні продукти **2** $X=CH$, $R_1=H$, $R_2=NO_2$, які при введенні в реакцію утворюють ізоіндолобензімідазоли **3**. Серед продуктів цієї реакції було виявлено лише один з двох можливих ізомерів, що підтверджує запропонований механізм, за яким першочергової атаки зазнає більш нуклеофільна аміногрупа арилендіаміну **1**. При взаємодії заміщеного ізоіндолобензімідазолу **4a** з малеїнімідами утворюється, як і у незаміщеному аналізі, продукти перегрупування першого типу **5**. Початкові спроби виділити з реакційної суміші проміжні аддукти Міхаєля зазнали невдачі,

скоріш за все через високу швидкість взаємодії з наступним молекул малеїніміду. Для зменшення активності було запропоновано використати стерично утруднений дієнофіл. При введенні металльної групи у молекулу малеїніміду, вдалось виділити два ізомерних аддукти Міхаєля **6a**, **6b**. Підбираючи умови реакції, змінюючи співвідношення реагентів, температуру і розчинник вперше для азолоізоіндолів було виділено продукти перегрупування третього типу **7** [4], що підтвердило принципову можливість спрямування напрямку реакції. Нижче наведено схему вказаних перетворень.



4a $X=CH$, $R_1=NO_2$, $R_2=H$ $An=MeOSO_3$, $i-PrOSO_3$, OTs

4b $X=N$, $R_1=H$, $R_2=H$, $An=ClO_4$

3a $X=CH$, $R_1=NO_2$, $R_2=H$

3b $X=CH$, $R_1=H$, $R_2=OMe$

3c $X=N$, $R_1=H$, $R_2=H$

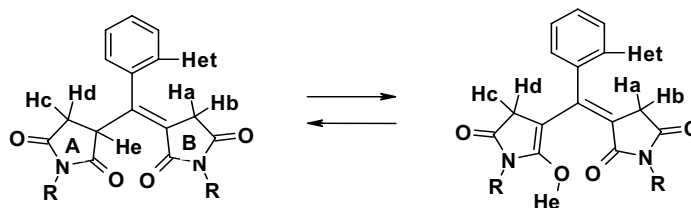
5,7a $R=Ph$

5,7b $R=p-CH_3C_6H_4$

5,7c $R=p-OCH_3C_6H_4$

Будова перегрупованих аддуктів підтверджувалась критеріями, встановленими у роботі [2]. Так для сполук **5** доказом будови є характерне значення 21.5-22 Гц гемінальної константи спин-спінової взаємодії (KCCB)

між протонами H_a та H_b у кільці B , які проявляються у вигляді дублетів на ділянці 3.3 -3.8 м.ч. Повна розшифровка спектрів 1H ЯМР ускладнюється існуванням атропоізомерії та кето-енольної таутомерії:



Для аддуктів Міхаєля характерною є область 2.4-4.5 м.ч., у якій проявляються протони піролідинового кільця (рис. 1). У сполуці **6a** CH_2 група проявляється у вигляді двох дублетів зі значенням КССВ $J=18.5$ Гц, наявність метиленової групи додатково підтверджується сигналом у аліфатичній області зі зворотною фазою, при

застосуванні методики DEPT. У сполуці **6b** протон сигнал CH груп у більш сильному полі спостерігається у вигляді квартету дублетів з $J_1=7.3$ Гц, $J_2=2.2$ Гц. Низьке значення віцинальної КССВ можливе через близький до 90° двохгранний кут $H-C-C-H$, що можливе у похідних циклопентану.

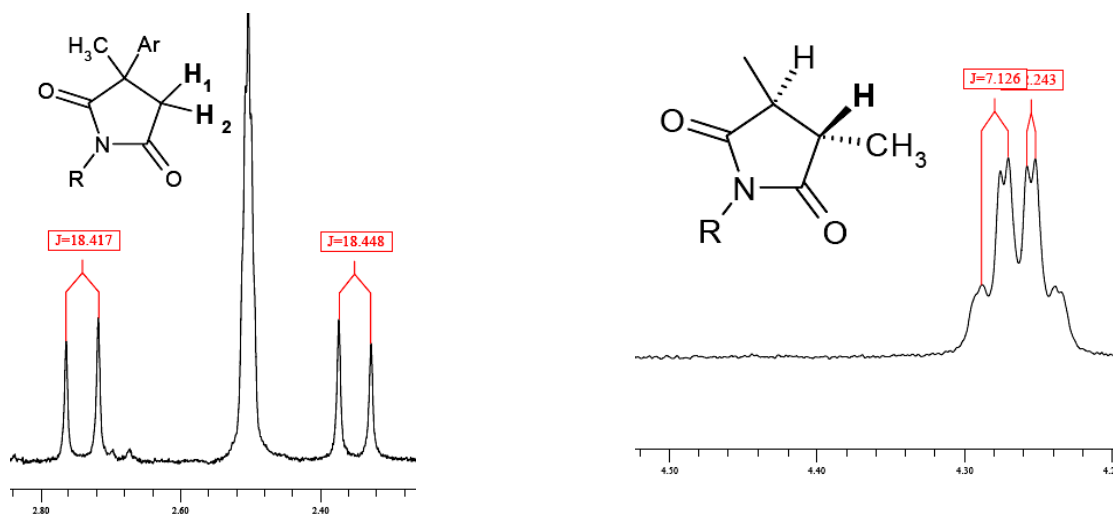


Рис. 1. Спектральні критерії, що дозволяють встановити структуру сполуки **6a** (ліворуч) та сполуки **6b** (праворуч).

Характерним критерієм для структури перегрупованих аддуктів *третього* типу є наявність транс-аліпільної КССВ $J=2.3$ Гц. У випадку коли сигнал вільного протону перекривався з ароматичними протонами, існування спін-спінової взаємодії доведено експериментом COSY. Як свідчить експеримент ЯЕО, при опромі-

ненні протонів CH_2 групи спостерігався відгук одного з ароматичних протонів, що доводить саме *E* конфігурацію біля подвійного зв'язку.

Будову перегрупованого аддукту **5** було остаточно доведено за допомогою рентгеноструктурного дослідження (рис. 2).

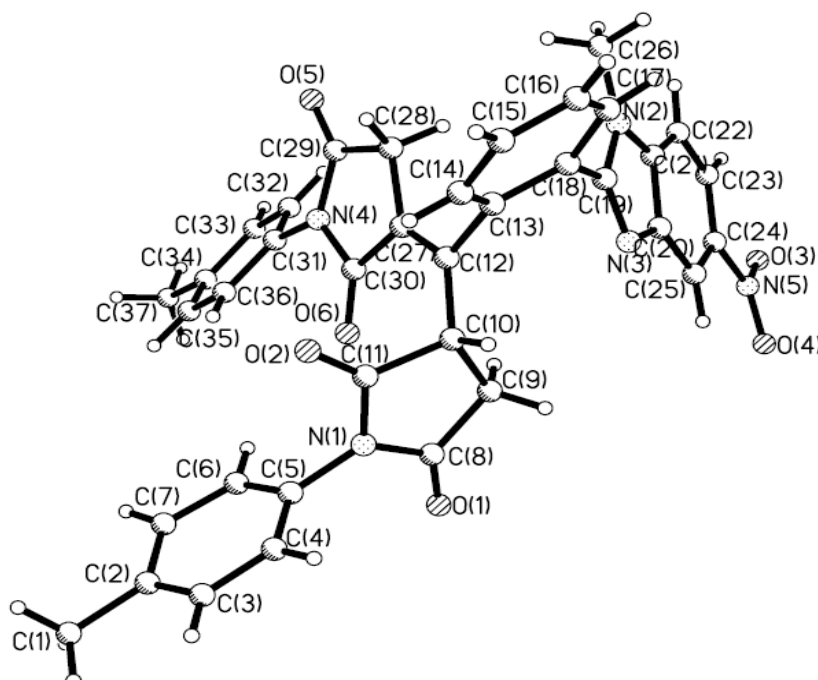


Рис. 2. Будова аддукту **5** за результатами рентгеноструктурного дослідження.

Висновки. Таким чином, синтезовано нові похідні ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу та його гетероаналогів, а саме 8-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол, метаносульфат 5-метил-8-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ію, 7-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол, 6*H*-пирідо[2',3':4,5]імідазо[2,1-а]ізоіндол, перхлорат 11-метил-6*H*-пирідо[2',3':4,5]імідазо[2,1-а]ізоіндол-11-ію. Проведено реакції метаносульфату 5-метил-8-нітро-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ію з малеїнімідами в присутності основи, та доведено, що утворюються продукти перегрупування *першого* типу 1-метил-5-нітро-2-(*E*)-[2'-(1-*R*-2,5-діоксопіролідинен)-2'-(1-*R*-2,5-діоксопіролідин)метил]-фенілбензімідазоли ($R=Ph$, $p-C_6H_4CH_3$, $p-C_6H_4OCH_3$). У випадку 2-метил-*N*-фенілмалеїніміду виділені і охарактеризовані проміжні продукти реакції перегрупування - 5-метил-8-нітро-11-[3-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідин]-11*H*-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ій метаносульфат та 5-метил-8-нітро-11-[4-метил-1-феніл-2,5-діоксопіролідин]ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол. Вперше для азолоізоіндолів синтезовано продукти перегрупування *третього* типу 3-(*E*)-1-[2-(1-метил-1*H*-бензімідазо-2-іл)феніл]метиліден-1-*R*-2,5-піролідиндіони ($R=Ph$, $p-C_6H_4CH_3$, $p-C_6H_4OCH_3$). Доведена принципова можливість змінювати напрямок перегрупування введенням замісників та змінюючи умови реакції.

Було показано, що у випадку 3,4-діамінобензойної кислоти, 3,4-діамінонітробензолу та 3,4-діамінопіридину реакція проходить селективно з

утворенням лише одного ізомеру, будову якого встановлено за допомогою ЯЕО.

Було вивчено вплив нітрогруп у реакціях піридо[2,1-а]ізоіндолу з малеїнімідами. Показано, що реакція 7,9-динітро[2,1-а]ізоіндолу з малеїнімідами не йде за термічних умов (при варіації розчинника та температури). Знайдено, що за каталітичних умов в цій реакції утворюються адукти Міхаеля, доказ будови яких зроблено на основі сучасних спектральних методів таких як 1H ЯМР, ^{13}C , COSY.

1. Бабичев, Ф.С., Ковтуненко, В.А. Химия изоиндола. – К., 1983.
2. Войтенко, З.В. Нові перегрупування в реакції циклоприєднання конденсованих по грані а ізоіндолів: стереохімічні особливості та проміжні продукти: дис. ... д-ра хім. наук – К., 2005.
3. Корнилов, М.Ю., Тылтин, А.К., Туров, А.В., Бабичев, Ф.С. Конденсація охлорметилбензонитрила с несимметричными диаминами // Укр. хім. журн. – 1975. – Т. 41, №4. – С. 390–393.
4. Lyaskovskyy, V.V., Voitenko, Z.V., Kovtunenka, V.A. 11*H*-isoindolo [2,1-*a*]benzimidazoles // Chem. Heterocycl. Compounds – 2007. – Vol. 43, №3. – P. 253–276.
5. Voitenko, Z.V., Pokholenko, O.A., Chkarov, O.O., Shishkin, O.V. Structure of the cycloaddition adducts of pyrido[2,1-*a*]isoindole with maleimide derivatives: X-ray diffraction analysis and 1H NMR variable temperature spectra // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 7. – P. 1401–1405.
6. Voitenko, Z.V., Pokholenko, O.A., Ilkun, O.T., Mazieres, M.R. Benzof[*j*]isoindole derivatives from cycloaddition reaction of 2,4-dimethylpyrimido[2,1-*a*]isoindole and maleimides // Compt. Rend. Chim. – 2006. – Vol. 9, №11–12. – P. 1482–1487.
7. Voitenko, Z.V., Samoilenko, V.P., Kovtunenka, V.A., Gurkevich, V.Yu. Cycloaddition in condensed isoindoles 1. Preparation of 2-aryl-3-methyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazoline. // Chem. Heterocycl. Compounds – 1999. – Vol. 35, №5. – P. 600–607.

Надійшла до редколегії 27.02.08

УДК 541.128.13

В. Яцимирський, д-р хім. наук, В. Лісняк, канд. хім. наук, Т. Кіндер, асп., О. Болдирєва, канд. хім. наук

ВПЛИВ Pt ТА Cs⁺ НА СТАН ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ТА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ Nb₂O₅ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення H₂ для Pt та Cs⁺/Pt катализаторів, нанесених на Nb₂O₅. Показано, що композитні катализатори проявляють вищу активність, ніж традиційні катализатори з таким же вмістом нанесеної платини. методами РФА, РФЕС та електронної мікроскопії встановлено формування активної поверхні – кисень-дефіцитних оксидів NbO_x.

The catalytic activity in the hydrogen oxidation reaction has been examined for supported Pt–NbO_x and Cs⁺/Pt–NbO_x catalysts. It has been shown that the composite catalysts show higher catalytic activity than traditional catalysts with the same content of supported platinum. By XRD, XPS and electron microscopy it has been determined the active surface formation – oxygen deficient oxides NbO_x.

Вступ. Розвиток сучасної водневої енергетики тісно пов'язаний із створенням нових композитних катализаторів [10]. метали платинової групи (Pt, Pd, Rh та Ir), нанесені на носії різної хімічної природи, є високоактивними в реакціях гетерогенно-каталітичного окиснення малих молекул (H₂, CO, NH₃) [2], тому можуть бути перспективними для дизайну водневих паливних елементів [6]. В роботах [13, 14] нами було показано, що композитні платинові катализатори, отримані відновлення воднем триоксидів молібдену та вольфраму у присутності невеликих кількостей Pt(Pd), а також іонів Cs⁺, містять в своєму складі кисень-дефіцитні оксиди MO_{3-x} (M = Mo та W), які є високоактивними в реакції каталітичного окиснення водню. Подібно до вищих оксидів молібдену та вольфраму, Nb₂O₅ в умовах відновлення воднем, утворює кисень-дефіцитні оксиди NbO_x, які проявляють високу каталітичну активність у реакціях гідрування CO [7], CO₂ та кетонів [3]; гідроформілювання [3]; окиснення CO [7, 9], окиснення пропану [8]; дегідрогенізації [1] та окислювальної дегідрогенізації [4]. Відомо, що формування оксидами перехідних металів кисень-дефіцитних фаз сприяє швидкому перебігу процесу обміну кисню в області міжфазних границь, що призводить до високої активності таких оксидів у каталітичних Red-Ox процесах [12].

Однак, відомості щодо активності композитних ніобієвих катализаторів у реакції окиснення H₂ у сучасній літературі відсутні. Тому метою даної роботи було оде-

ржання Pt та Cs⁺/Pt катализаторів, сформованих при відновленні воднем пентаоксиду ніобію, дослідження властивостей їх приповерхневого шару та вивчення активності зразків у реакції окиснення водню.

Об'єкти та методи дослідження. Катализатори готували просочуванням оксиду Nb₂O₅ (99,92 % мас., середній розмір частинок: $\mu = 100$ нм) розчином H₂PtCl₆ із розрахунку 0,5 % мас. платини у композитному катализаторі. Після просочування зразки Pt/Nb₂O₅ сушили при $T = 393$ К (1 год.) та відновлювали воднем (10 % об. H₂ в Ar) при $T = 673$ К протягом 1 год. Введення іонів Cs⁺ проводили просочуванням Nb₂O₅ або Pt/Nb₂O₅ водним розчином Cs₂CO₃ із розрахунку 0,05 % мас. Cs⁺ у складі катализатора з подальшим висушуванням та відновленням зразку. Каталітичну активність отриманих зразків співставляли з активністю традиційного нанесеного катализатора Pt/Al₂O₃, який готували у відповідності із вищезазначеними умовами.

Каталітичну активність досліджували в установці проточного типу при атмосферному тиску у реакційній суміші із надлишком кисню (C(H₂)/C(O₂) = 1:20). Аналіз компонентів реакції проводили, використовуючи хроматограф ЛХм–8мД з детектором за теплопровідністю (газ-носії – аргон). Швидкість потоку реакційної суміші складала 0,1 л/хв, наважка катализатора становила 0,5 г. Ступінь перетворення H₂, яка визначалась експериментально, слугувала мірою каталітичної активності.