

К.О. Марічев¹, М.І. Короткіх¹, А.В. Кисельов¹, О.С. Папаяніна¹, Г.В. Дударенко², О.П. Швайка¹ (¹ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України, ²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України)

СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ МАКРОЦИКЛІЧНИХ КАРБЕНОЇДІВ РЯДУ АЗОЛІВ

Полімерний макроциклічний тетраазафульвален синтезовано на основі відповідної краун-бензімідазолієвої солі; вивчено напрямки його взаємодії з солями перехідних металів і органічними електрофілами. Отримано нові полімерні комплекси макроциклічних біскарбенів з перехідними металами.

Ключові слова: макроциклічні солі, біскарбени, карбеноїди, полімерні карбенові комплекси металів.

Полимерный макроциклический тетраазафульвален синтезирован на основе соответствующей краун-бензимидазолиевой соли; изучены направления его взаимодействия с солями переходных металлов и органическими электрофилами. Получены новые полимерные комплексы макроциклических бискарбенов с переходными металлами.

Ключевые слова: макроциклические соли, бискарбены, карбеноиды, полимерные карбеновые комплексы металлов.

Макроциклічні сполуки, що містять гетероатоми та карбенові центри, є перспективними для створення ефективних комплексонів металів. Питання про існування стабільних макроциклічних карбенів є досі не вирішеним, а вплив кооперативної дії гетероатомакарбенової системи на комплексоутворюючу здатність залишається маловивченим. Одним з найпростіших варіантів зв'язування металів з утворенням комплексів макроциклічних карбенів можна вважати хелатизацію та комплексування металу карбеновмісним подандом. Раніше вже були синтезовані карбенові комплекси срібла такого типу [1–3]. Хелатні комплекси металів, що містять аміно-функції синтезовано з відповідних бісімідазолієвих солей. Так, отримано внутрішньомолекулярний комплекс з хлоридом паладію [4]. Біскарбеновий комплекс паладію на основі каліксаренового остову [5] не відноситься до хелатних, але жорстка будова його дає можливість фіксувати атом металу в каліксареновій порожнині. В роботах [6, 7] отримано макроциклічні біскарбенові сольові структури, що містять 1,3-пропіленовий місток.

Координація металу з карбеновими лігандами частіше за все відбува-

ється таким чином, що метал знаходиться в структурі зовні макроциклу, і тільки в роботі [8] отримано чотиридендатний комплекс нікелю, в якому атом нікелю знаходиться в середині макроциклу. Перший макроциклічний комплекс платини (II) був синтезований темплатною циклізацією 2-азидофенілізонітрилу [9], а перші макроциклічні карбенові комплекси паладію, міді(I) та срібла, що містять чотири імідазол-2-іліденових фрагменти, з'єднаних 1,3-пропіленовими містками отримано на основі імідазолу та 1,3-дйодпропану [10].

Метою даної роботи є синтез і вивчення властивостей макроциклічних біскарбенів ряду імідазолу й бензімідазолу, в тому числі сполук, що містять краун-етерний фрагмент, зокрема, їх реакцій зі сполуками перехідних металів та органічними електрофілами. Отримання сполук даного типу є важливим для пошуку ефективних каталізаторів органічних реакцій і комплексонів лужних та перехідних металів.

Результати та їх обговорення

При обробці краун-солі 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію перхлорату **1a**, синтезованої з 1,5-дихлор-3-оксапентану та бензімі-

дазолу за методикою роботи [11], *трет*-бутоксидом калію в піридині отримано полімер 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензотетраазафульвалену **2**, що виділений у вигляді сольвату з піридином.

Склад отриманої сполуки **2** підтверджено елементним аналізом, а будову – методами ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії.

У спектрах ^1H ЯМР полімеру **2** в Py-d_5 спостерігаються чіткі сигнали протонів 3-оксапентиленового містка CH_2N і CH_2O (δ 3,96 і 4,88 м.ч. відповідно) та ароматичних протонів (δ 6,70 – 7,05 м.ч.). Для порівняння: в спектрі перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1a** в DMSO-d_6 сигнали ароматичних протонів знаходяться в слабшому полі (δ 7,48 – 7,93 м.ч.). Крім того, в спектрі ^1H ЯМР полімеру **2** спостерігаються сигнали протонів сольватованого піридину δ 7,21, 7,58, 8,73 м.ч. Зіставляючи співвідношення кількості протонів у полімері до кількості протонів у піридині, обчислено, що кількість сольватованого піридину, що припадає на елементарну ланку полімеру дорівнює 1 (формула $2\cdot\text{Py}$). У спектрі ^{13}C ЯМР, крім сигналів атомів вуглецю алкіленового ланцюга (δ 40,7 і 68,1 м.ч. для груп CH_2N і CH_2O відпо-

відно) й атомів ароматичного кільця (δ 107,8–129,2 м.ч.), виявляється сигнал атома вуглецю C^2 (δ 145,0 м.ч.). Слід зазначити, що полімер **2** нестійкий до кисню повітря (сигнал C^2 продукту окислення 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-ону спостерігається при δ 154,8 м.ч.).

Сполука **2** в реакціях з електрофілами веде себе подібно до карбонів. Для отримання карбенових комплексів перехідних металів достатньо генерувати цю сполуку *in situ*, що здійснено реакцією з солями металів нового типу карбеноїдів – ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1b** ($\text{X} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}$), одержаного, в свою чергу, йонообміном в солі **1a** з ацетилацетонатом калію [12]. Так, при обробці ацетилацетонату **1b** відповідно йодидом міді(I) та нітратом срібла в ацетонітрилі одержано полімерні біс-карбенові комплекси – йодид 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-іліденміді(I) **3a** [13] і нітрат 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-іліденсрібла **3b**. Особливістю синтезу карбенових комплексів металів зазначеним методом є високі виходи (до 82%) і чистота продуктів.

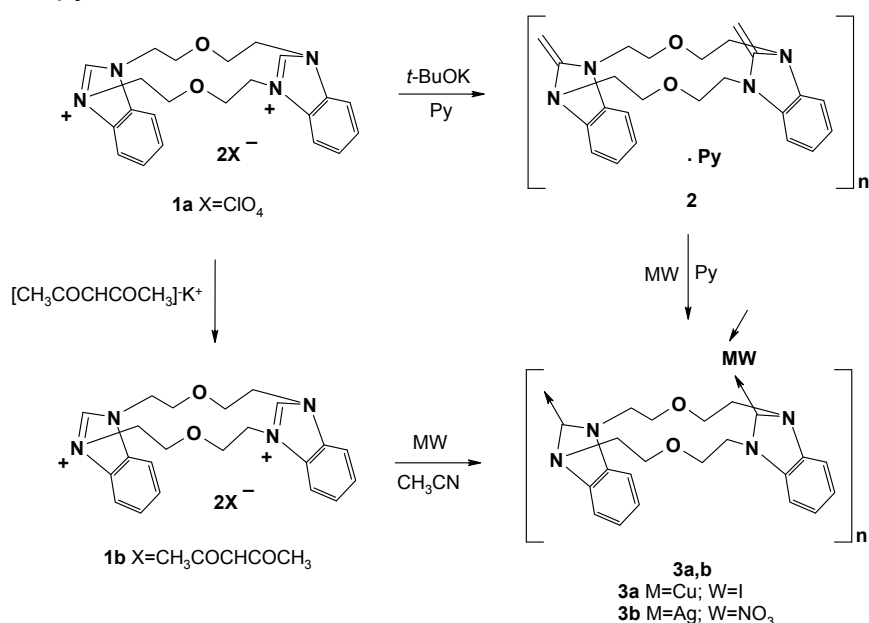
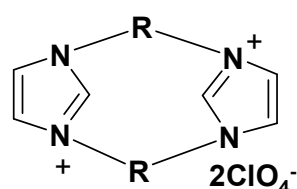


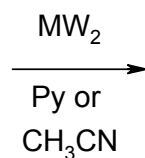
Схема 1

Спектр ^1H ЯМР полімерного срібного комплексу **3b** показав відсутність сигналів мезо-протонів азолієвого кільця і наявність сигналів груп CH_2N і CH_2O (δ 3,82 і 4,68 м.ч. відповідно) та ароматичних протонів (δ 7,25–7,66 м.ч.). У спектрі ^{13}C ЯМР сполуки **3b** в твердому стані сигнал карбеноїдного атома вуглецю зміщений у слабке поле (δ 190,2 м.ч.) у порівнянні з мідним комплексом **3a** (δ 164,9 м.ч.), що свідчить про особливо сильну донорну дію полімерного ліганду на йони міді. Сигнали алкіленових атомів вуглецю та атомів вуглецю ароматичного кільця спостерігаються в характерній області δ 50,8, 70,0 м.ч. і δ 113,4–134,2 м.ч. відповідно. Молекулярну масу полімерного комплексу міді **3b** досліджено методом рідинної хроматографії. Слід зазначити, що полімер має дуже вузький молекулярномасовий розподіл (M_w 43700; M_n 42400 ($M_w/M_n = 1.03$)).

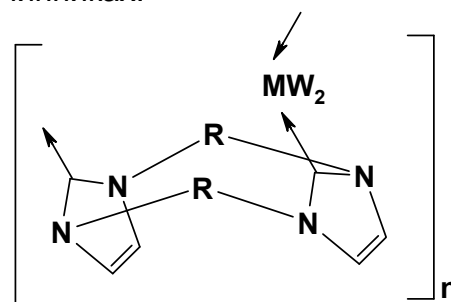


$R=(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (**4a**);

$R=(\text{CH}_2)_4$ (**4b**)



Одержання карбенових комплексів перехідних металів здійснено також шляхом генерації полімерних біскарбенив у розчині з наступною їх обробкою сполуками металів. Спосіб відрізняється від методики *in situ*, де карбен генерують в присутності металовмісної сполуки. Полімерні карбенові комплекси нікелю та паладію **5a-d**, в яких кожна елементарна ланка містить макроцикл, отримано дією відповідно хлоридів нікелю та паладію на 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-іліден та 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазол-2-іліден, що генеровані в розчинах піридину й ацетонітрилу відповідно з перхлоратів 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію **4a** [11] та 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолію [12] **4b** і *tert*-бутоксиду калію в безводному піридині або ацетонітрилі. Одержані комплекси мають низьку розчинність в органічних розчинниках.



5a-d

5a $R=(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$; $M=\text{Ni}$; $W=\text{Cl}$

5b $R=(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$; $M=\text{Pd}$; $W=\text{Cl}$

5c $R=(\text{CH}_2)_4$; $M=\text{Ni}$; $W=\text{Cl}$

5d $R=(\text{CH}_2)_4$; $M=\text{Pd}$; $W=\text{Cl}$

Схема 2

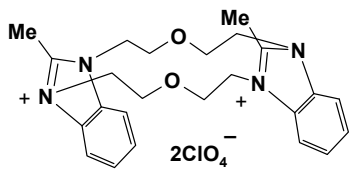
Спектри ^{13}C ЯМР, записані в твердому стані, для полімерних біскарбенових комплексів металів **5a-d** мають дуже близькі за хімічним зсувом сигнали атомів вуглецю: сигнали 3-оксапентиленової ланки δ 50,5–70,5 м.ч. для **5a,b**; тетраметиленової ланки – δ 28,0–49,9 м.ч. для **5c,d**; для комплексів **5a-d** сигнали атомів вуг-

лецю імідазольного кільця в області δ 123,3–126,3 м.ч.; сигнал карбеноїдного атома вуглецю в області δ 164,4–166,8 м.ч.

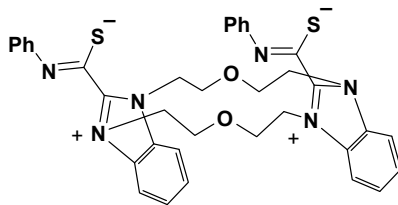
В реакціях з органічними електрофілами сполука **2** реагує схоже до відповідного біскарбену, але, на відміну від стабільних карбенив, ці реакції перебігають повільніше. Обробкою

полімеру **2** такими електрофільними агентами як метилйодид, фенілізотіоціанат і N-фенілмалеїмід у піридині одержано продукти карбеноїдних ре-

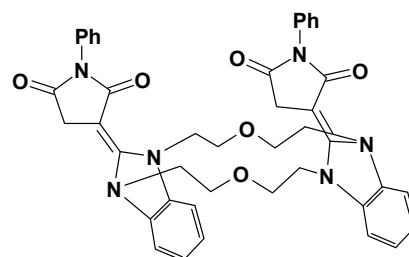
акцій – відповідно 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-2-метилбензімідазолію перхлорат **6**, цвіттерйон **7** і бісазолін **8**.



6



7



8

Цікавим є факт, що при обробці полімеру **2** дифенілдіазометаном в піридині утворення продукту карбеноїдної реакції не спостерігається. Реакція перебігає з виділенням азоту та утворенням дифенілкетазину.

У спектрі ^1H ЯМР солі **6** спостерігаються типові сигнали протонів груп CH_2N і CH_2O (δ 3,85 і 4,60 м.ч. відповідно) та ароматичних протонів (δ 6,95–7,88 м.ч.). Сигнал метильних груп, зв'язаних з C^2 атомом вуглецю, має хімізсув δ 3,32 м.ч. Цвіттерйонна сполука **7** в спектрі ^1H ЯМР містить сигнали ароматичних протонів в області δ 6,60–7,50 м.ч., сигнали протонів 3-оксапентиленового містку CH_2N і CH_2O при δ 3,97 і 4,60 м.ч. відповідно. Порівняно з цвіттерйонною сполукою **7** в спектрі ^1H ЯМР сполуки **8** сигнали протонів CH_2N і CH_2O 3-оксапентиленового містку сильнопопільніші δ 3,55 і 3,95 м.ч. Це може бути пов'язано з відсутністю делокалізованого позитивного заряду в азолієвому кільці (домінуючою є азолінова структура). Проте сигнали ароматичних протонів спостерігаються в області δ 6,70–7,70 м.ч. близькій до цвіттерйону **7**. Чіткий сигнал групи CH_2CO N-фенілмалеїмідного фрагменту виявляється при δ 2,87 м.ч.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР записано на спектрометрі «Gemini 200» фірми «Varian» (США) (200 МГц для спектрів

^1H ЯМР і 50,3 МГц для спектрів ^{13}C ЯМР) і «Bruker Avance II 400» (Німеччина) (400 МГц для спектрів ^1H ЯМР і 100 МГц для спектрів ^{13}C ЯМР) при кімнатній температурі, внутрішній стандарт ТМС. Чистоту речовин оцінювали методом тонкошарової хроматографії на силікагелі «Силуфол» (Чехія), елюент – суміш хлороформ-метанол (10:1). Проявитель – пари йоду. Молекулярні характеристики олігомерів і полімерів досліджено на комплекті обладнання для рідинної хроматографії фірми Du Pont (США), оснащеному комплектом бімодальних колонок Zorbax PSM-100 і 1000, кожна з яких може давати лінійну калібровку в діапазоні молекулярних мас 10^2 – 10^6 . Хроматограф калібрували за полістирольним стандартом Du Pont PS з молекулярними масами M_w 1000, 50000 і $M_w/M_n = 1,01$. Вихід полімеру з колонки фіксували ультрафіолетовим датчиком, настроєним на довжину хвилі 282 нм [14].

Перхлорат 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1a** отримано в дві стадії – взаємодією бензімідазолу з 1,5-дихлор-3-оксапентаном в лужному середовищі в присутності каталітичних кількостей триетилбензиламонію хлориду з подальшою кватернізацією одержаного 1,5-біс(1-бензімідазоліл)-3-оксапентану 1,5-дихлор-3-оксапентаном в одихлорбензені [11].

Полімер 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензотетраазафульвалену (сольват з піридином) (2). До розчину 2 г (3,47 ммоль) 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1a** в 15 мл піридину в атмосфері аргону додавали 0,78 г (6,94 ммоль) *трет*-бутоксиду калію. Реакційну суміш перемішували протягом 3 год при 50 °С. Утворений перхлорат калію відфільтровували, маточний розчин випаровували та розтирали з гексаном. Вихід 0,9 г (69 %). $T_{пл}$ 100–104 °С (піридин). Знайдено, %: С 70,9; Н 6,6; N 15,3. $C_{27}H_{29}N_5O_2$. Обчислено, %: С 71,2; Н 6,4; N 15,4. 1H ЯМР (Py- d_5), δ , м.ч.: 3,97 с (8H, CH_2N); 4,88 с (8H, CH_2O); 6,70 м (6H), 7,05 м (2H) (Ar); 7,21 с (2H), 7,58 с (1H), 8,73 с (2H) (Py). ^{13}C ЯМР (Py- d_5), δ , м.ч.: 40,7 (CH_2N); 68,1 (CH_2O); 107,8 ($C^{4,7}$, Ar); 121,1 ($C^{5,6}$, Ar); 129,2 (*ipso*-C, Ar); 145,0 (C^2).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію ацетилацетонат (1b) [13]. До розчину 0,22 г (1,96 ммоль) *трет*-бутоксиду калію в 5 мл безводного метанолу одноразово додавали розчин 0,196 г (1,96 ммоль) ацетилацетону у 2 мл безводного метанолу в атмосфері азоту. Отриманий розчин ацетилацетонату калію додавали до розчину 0,44 г (0,98 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-оксапентилен)бісбензімідазолію **1a**, що одержували згідно з методикою роботи [11], в 20 мл суміші безводних ізопропанолу і метанолу (2:1) і перемішували. Одразу випадав осад хлориду калію, який відфільтровували в атмосфері азоту; маточний розчин випаровували, а залишок розтирали з діетиловим етером. Продукт висушували в вакуумі. Вихід 0,56 г (99 %). $T_{пл}$ 158–161 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 66,2, Н 6,8, N 9,7. $C_{32}H_{40}N_4O_6$. Обчислено, %: С 66,7, Н 7,0, N 9,7. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,74 с (12H, CH_3); 2,50 с (2H, $CHCO$); 3,78–3,96 м (8H, CH_2N); 4,72 м (8H, CH_2O); 7,58 м (4H), 8,05 м (4H) (Ar); 10,56 с (2H, CHN).

Полімер нітрату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-іліденсрібла (3b). До розчину 1,5 г (2,6 ммоль) ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1b** в 30 мл абсолютного ацетонітрилу при кімнатній температурі і захисті системи від світла додавали крапельно розчин 0,47 г (2,7 ммоль) нітрату срібла в 10 мл безводного ацетонітрилу в атмосфері азоту при постійному перемішуванні. Одразу ж починалося випадіння продукту в осад. Після додавання всієї кількості нітрату срібла суміш витримували протягом 30 хв. Продукт відфільтровували і промивали діетиловим етером (захист від світла). Вихід 1,1 г (77%). $T_{пл}$ 234–236 °С. Знайдено, %: С 48,8; Н 4,7; N 9,9. $C_{22}H_{24}N_5O_5Ag$. Обчислено, %: С 48,4; Н 4,4; N 10,3. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,82 м (8H, CH_2N); 4,68 м (8H, CH_2O); 7,25–7,66 м (8H, Ar). ^{13}C ЯМР (в твердому стані), δ , м.ч.: 50,8 (CH_2N); 70,0 (CH_2O); 113,4 ($C^{4,7}$, Ar); 124,7 ($C^{5,6}$, Ar); 134,2 (*ipso*-C, Ar); 190,2 (C^2 -Ag).

Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-іліденнікелю (5a). До суспензії 0,4 г (0,84 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію **1a** [11] в 6 мл піридину додавали в атмосфері азоту 0,19 г (1,68 ммоль) *трет*-бутоксиду калію. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 40 хв, осад перхлорату калію відфільтровували, до розчину додавали 0,11 г (0,84 ммоль) хлориду нікелю та перемішували 30 хв. Осад, що випав, відфільтровували, промивали 2 мл піридину та 20 мл діетилового етеру, потім сушили при 100 °С. Вихід 0,31 г (91%). $T_{пл} > 300$ °С. Знайдено, %: С 41,0; Н 5,3; Cl 17,6; N 13,8; Ni 14,3. $C_{14}H_{20}Cl_2N_4NiO_2$. Обчислено, %: С 41,4; Н 5,0; Cl 17,5; N 13,8; Ni 14,5. ^{13}C ЯМР (в твердому стані), δ , м.ч.: 50,7 (CH_2N); 70,4 (CH_2O); 126,3 ($C^{4,5}$, Im); 166,1 (C^2 -Ni).

Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-

іліденпаладію (5b). Отримано аналогічно до комплексу **4a** дією хлориду паладію на відповідний біскарбен, генерований з перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімі-дазолію **1a**. Вихід 68 %. $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$. Знайдено, %: С 37,5; Н 4,7; Cl 15,6; N 12,3; Pd 23,1. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PdO}_2$. Обчислено, %: С 37,1; Н 4,4; Cl 15,6; N 12,4; Pd 23,5. ^{13}C ЯМР (в твердому стані), δ , м.ч.: 50,5 (CH_2N); 70,5 (CH_2O); 125,7 ($\text{C}^{4,5}$, Im); 166,8 ($\text{C}^2\text{-Pd}$).

Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазол-2-іліденнікелю (5c). До розчину 0,4 г (0,9 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолію, отриманого згідно з методикою роботи [12], в 10 мл ацетонітрилу додавали в атмосфері азоту 0,2 г (1,8 ммоль) *трет*-бутоксиду калію. Реакційну суміш перемішували протягом 20 хв. Суспензію 0,12 г (0,9 ммоль) хлориду нікелю в 5 мл ацетонітрилу додавали до реакційної суміші та перемішували протягом 1 год. Утворений осад продукту відфільтровували та промивали 20 мл води, потім 15 мл ацетонітрилу. Вихід 0,28 г (84 %). $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$. Знайдено, %: С 45,4; Н 5,6; Cl 18,8; N 15,1; Ni 15,3. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$. Обчислено, %: С 45,0; Н 5,4; Cl 19,0; N 15,0; Ni 15,7. ^{13}C ЯМР (в твердому стані), δ , м.ч.: 28,0 (CH_2C); 49,2 (CH_2N); 123,7 ($\text{C}^{4,5}$, Im); 164,4 ($\text{C}^2\text{-Ni}$).

Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазол-2-іліденпаладію (5d) [13]. До розчину 0,2 г (0,45 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолію в 6 мл ацетонітрилу в атмосфері азоту додавали 0,04 г (0,90 ммоль) 55%-ного гідриду натрію. Реакційну суміш нагрівали при 60°C протягом 20 хв. Завершення реакції контролювали за об'ємом водню, що виділився. Суспензію хлориду паладію в 5 мл ацетонітрилу додавали до реакційної суміші та кип'ятили протягом 30 хв. Утворений осад продукту блідо-жовтого кольору відфільтровували та промивали 15 мл аце-

тонітрилу. Вихід 0,16 г (84 %). $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$. Знайдено, %: С 40,1, Н 4,6, Cl 16,9, N 13,2, Pd 25,0. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$. Обчислено, %: С 39,9, Н 4,8, Cl 16,8, N 13,3, Pd 25,2. ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч.: 2,51 м (8H, CH_2N); 3,31 м (8H, CH_2O); 7,36 м (2H), 8,55 м (2H) (CHN). ^{13}C ЯМР (в твердому стані), δ , м.ч.: 28,6 (CH_2C); 49,9 (CH_2N); 123,3 ($\text{C}^{4,5}$, Im); 165,6 ($\text{C}^2\text{-Pd}$).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-2-метилбензімідазолію перхлорат (6). Суміш 0,2 г (0,52 ммоль) полімеру **2** й 1,5 г (10,4 ммоль) йодистого метилу перемішували в атмосфері азоту при кімнатній температурі протягом 3 год. Осад відфільтровували, розчиняли при кип'ятінні в 15 мл води, додавали активоване вугілля і фільтрували в гарячому стані. Розчин солі обробляли 0,2 г (1,56 ммоль) перхлорату натрію. Осад продукту, що утворився, відфільтровували. Вихід 0,2 г (58 %). $T_{пл} 256\text{--}260^\circ\text{C}$ (вода). Знайдено, %: С 47,2; Н 4,7; Cl 11,5; N 9,4. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$. Обчислено, %: С 47,6; Н 5,0; Cl 11,7; N 9,3. ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч.: 3,32 с (6H, CH_3); 3,85 с (8H, CH_2N); 4,60 с (8H, CH_2O); δ 6,95 м (4H), 7,58 м (2H), 7,88 м (2H) (Ar).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-[2-фенілімідотіокарбонілбензімідазолій] (7). До розчину 0,4 г (1,06 ммоль) полімеру **2** в 6 мл піридину при перемішуванні повільно додавали в атмосфері азоту 0,28 г (2,12 ммоль) фенілізотіоціанату. Реакційну суміш продовжували перемішувати протягом 3 год при 50°C . Піридин випаровували, сухий залишок промивали 10 мл гексану, розчиняли в 10 мл хлороформу та отриманий розчин фільтрували через тонкий шар силікагелю. Розчинник випаровували до об'єму 2 мл і продукт осаджували 20 мл гексану. Вихід 0,5 г (73%). $T_{пл} 188\text{--}190^\circ\text{C}$ (хлороформ-гексан, 1:5). R_f 0,8. Знайдено, %: С 67,1; Н 5,7; N 13,2; S 9,6. $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Обчислено, %: С 66,8;

H 5,3; N 13,0; S 9,9. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 3,97 с (8H, CH_2N); 4,60 с (8H, CH_2O); δ 6,60–7,50 м (18H, Ar).

1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-[2-(N-фенілсукцин-імідо-2-іліден)-2H-бензімідазолін] (8). До розчину 0,3 г (0,75 ммоль) полімеру **2** в 3 мл піридину в атмосфері азоту при перемішуванні додавали розчин 0,27 г (1,5 ммоль) N-фенілмалеїміду в 2 мл піридину. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Піридин випаровували, сухий залишок промивали 10 мл діетилового етеру, розчиняли в 10 мл дихлорметану та фільтрували через тонкий шар силікагелю. Розчин випаровували до об'єму 2 мл, продукт осаджували 20 мл діетилового етеру. Вихід 0,35 г (65 %). $T_{\text{пл}}$ 176–178 °C (дихлорметан-діетиловий етер, 1:5). R_f 0,9. Знайдено, %: C 69,4; H 5,6; N 11,5. $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6$. Обчислено, %: C 69,8; H 5,3; N 11,6. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 2,87 с (4H $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$); 3,55 с (8H,

CH_2N); 3,95 с (8H, CH_2O); δ 6,70–7,70 м (18H, Ar).

Висновки

В роботі синтезовано стабільний тетраазафульвален **2**, що виявляє властивості криптокарбенів – в реакціях з неорганічними й органічними електрофілами, даючи продукти карбеноїдних перетворень, при тому зі сполуками перехідних металів (міді(I), срібла, нікелю та паладію) утворюються полімерні макроциклічні карбенові комплекси відповідних металів. Аналогічно одержано полімерні карбенові комплекси перехідних металів на основі макроциклічних бісімідазол-2-іліденів. Отримані результати мають значення для розвитку хімії стабільних карбенів та карбенових комплексонів; синтезовані карбенові комплекси металів, що містять макроциклічні фрагменти – для пошуку ефективних каталізаторів органічних реакцій.

Список використаної літератури

1. 1,1-(Pyridine-2,6-diyl)bis(3-benzyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene), a new multidentate N-heterocyclic biscarbene and its silver (I) complex derivative / A. Caballero, E. Diez-Barra, F.A. Jalon, S. Merino, J. Tejada // J. Organomet. Chem. — 2001. — Vol. 617–618. — P. 395–398.
2. Tetrafluoroborate anion; B–F bond activation; unusual formation of a nucleophilic heterocyclic carbene:BF₃ adduct / D.J. Nielsen, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White // Inorg. Chim. Acta. — 2003. — Vol. 352. — P. 143–150.
3. Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)–Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent / A. Melaiye, R.S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C.A. Tessier, W.J. Youngs // J. Med. Chem. — 2004. — Vol. 352. — P. 973–977.
4. Douthwaite, R.E. The synthesis of a di-N-heterocyclic carbene-amido complex of palladium(II) / R.E. Douthwaite, J. Houghton, B.M. Kariuki // Chem. Commun. — 2004. — Vol. 40. — P. 698–699.
5. Frank, M. Calix[4]arene-Supported N-Heterocyclic Carbene Ligands as Catalysts for Suzuki Cross-Coupling Reactions of Chlorotoluene / M. Frank, G. Maas, J. Schatz // Eur. J. Org. Chem. — 2004. — P. 607–613.
6. Taton, T.A. A stable tetraazafulvalene / T.A. Taton, P. Chen // Angew. Chem. Int. Ed. — 1996. — Vol. 35, № 9. — P. 1011–1013.
7. Liu, Y. Thermodynamics of a Diaminocarbene-Tetraaminoethylene Equilibrium / Y. Liu, P.E. Lindner, D.M. Lemal // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — Vol. 121. — P. 10626.
8. Synthesis and Characterization of a Saddle-Shaped Nickel–Carbene Complex Derived from an Imidazolium-Linked meta-Cyclophane / M.V. Baker, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams // Organometallics. — 2002. — Vol. 21. — P. 2674.
9. Template Synthesis of a Coordinated Tetracarbene Ligand with Crown Ether Topology / E.E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van // Angew. Chem. Int. Ed. — 2005. — Vol. 44. — P. 3759–3763.
10. The Generation of Aryl Anions by Double Electron Transfer to Aryl Iodides from a Neutral Ground-State Organic Super-Electron Donor / J.A. Murphy, S.-z. Zhou, D.W. Thomson, F.

Schoenebeck, M. Mahesh, S.R. Park, T. Tuttle, L.E.A. Berlouis // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2007. — Vol. 46. — P. 5178–5183.

11. Короткіх, М.І. Синтез похідних краункарбеноїдів / М.І. Короткіх, К.О. Марічев, А.В. Кисельов, О.П. Швайка // *Ukr. bioorg. acta.* — 2008. — Т. 6, 2. — С. 22–27.

12. Патент 62301 (Україна). С07D 233/00. Карбенові комплекси перехідних металів / М.І. Короткіх, В.Ш. Саберов, А.В. Кисельов, К.О. Марічев, Н.В. Глиняна, О.П. Швайка. — Заявл. 17.01.2011. — u 2011 00488. — Опубл. 25.08.2011, бюл. № 16.

13. Марічев, К.О. Антимікробна активність прото- та металокарбенових сполук ряду азолів і піридину / К.О. Марічев, Н.В. Глиняна, М.І. Короткіх, О.П. Швайка, А.В. Кисельов, А.В. Кнішевицький, Т.М. Пехтерева, Г.В. Дударенко, О.П. Комаровська-Порохнявець, В.П. Новіков, В.І. Лубенець // *Журн. орг. фарм. хім.* — 2011. — Т. 9, вип. 3 (35). — С. 72–79.

14. Snyder, L.R. *Introduction Liquid Chromatography* / L.R. Snyder, J.J. Kirkland – Second Ed. – N.-Y.: Wiley-Interscience Publ. — 1979. — P. 864.

Надійшла до редколегії 15.11.2011

© Марічев К. О., Короткіх М. І., Кисельов А. В., Папаяніна О. С., Дударенко Г. В., Швайка О. П., 2012

УДК 542.943:547.571

Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, И.П. Погорелова (Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, г. Рубежное)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТОФЕНОНА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Исследовано жидкофазное окисление ацетофенона озоном. Найдено, что при озонировании в уксусной кислоте основным направлением реакции является озонлиз ароматической системы. Добавка H_2SO_4 в значительной степени подавляет деструкцию бензольного кольца, окисление протекает с образованием бензойной кислоты. Изучена кинетика процесса.

Ключевые слова: озон, окисление, ацетофенон, пероксидные соединения, енолизация, кинетика

Досліджено рідкофазне окиснення ацетофенону озоном. Знайдено, що при озонуванні в оцтовій кислоті основним напрямком реакція є озоноліз ароматичної системи. Домішка H_2SO_4 в значній мірі запобігає деструкції бензольного кільця, окиснення протікає з утворенням бензойної кислоти. Вивчено кінетику процесу.

Ключові слова: озон, окиснення, ацетофенону, пероксидні сполуки, енолізація, кінетика.

Окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте является перспективным методом синтеза различных кислородсодержащих соединений [1–4]. В качестве достаточно устойчивых продуктов реакции образуются ароматические кетоны, которые способны подвергаться дальнейшим превращениям на более глубоких стадиях окисления. Следовательно, для расширения представлений о процессах окисления алкилбензолов, изучение превращений ароматических кетонов в условиях озонирования является актуальной зада-

чей. Учитывая, что в литературе практически отсутствуют результаты исследований по данной проблеме, в настоящей работе приведены результаты окисления ацетофенона озоном в уксусной кислоте.

Экспериментальная часть

Окисление ацетофенона проводили в стеклянной термостатированной колонке с пористой перегородкой для диспергирования газа. В реактор загружали 0,05 л ледяной уксусной кислоты, расчетное количество ацетофенона, и подавали озono-воздушную смесь со скоростью 10^{-2} л/с.