Висновки. Таким чином, синтезовано нові похідні ізоіндоло[2,1-а]бензімідазолу та його гетероаналогів, а саме 8-нітро-11Н-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол, метаносульфонат 5-метил-8-нітро-11Н-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ію, 7-нітро-11Н-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол, 6*Н*-піридо[2',3':4,5]імідазо[2,1-а]ізоіндол, перхлорат 11-метил-6Нпіридо[2',3':4,5]імідазо[2,1-а]ізоіндол-11-ію. Проведено метаносульфонату 5-метил-8-нітро-11*Н*реакції 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-(Е)-[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 - 5метил-8-нітро-11-[3-метил-1-феніл-2,5-діооксопіролідин]-11Н-ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол-5-ій метаносульфонат та 5-метил-8-нітро-11-[4-метил-1-феніл-2,5-діооксопіролідин]ізоіндоло[2,1-а]бензімідазол. Вперше для азолоізоіндолів синтезовано продукти перегрупування третього типу 3-(E)-1-[2-(1-метил-1*H*-бензімідазо-2-їл)феніл]метиліден-1-*R*-2,5-піролідиндіони (R=Ph, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>). Доведена принципова можливість змінювати напрямок перегрупування введенням замісників та змінюючи умови реакції.

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

УДК 541. 128. 13

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

Було вивчено вплив нітрогруп у реакціях піридо[2,1а]ізоіндолу з маленімідами. Показано, що реакція 7,9динітро[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 <sup>1</sup>*H* ЯМР, <sup>13</sup>*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. З. Корнилов, М.Ю., Тыл-тин, А.К., Туров, А.В., Бабичев, Ф.С. Конденсация охлорметилбензонитрила с несимметричными диаминами // Укр. хим. журн. – 1975. – Т. 41, №4. – С. 390–393. 4. *Lyaskovskyy, V.V.,* Voitenko, Z.V., Kovtunenko, V.A. 11H-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. Benzo[f]isoindole derivatives from cycloaddition reaction of 2,4-dimethylpyrimido[2,1a]isoindole and maleimides // Compt. Rend. Chim. - 2006. -Vol. 9, №11-12. – P. 1482–1487. 7. Voitenko, Z.V., Samoilenko, V.P., Kovtunenko, V.A., Gurkevich, V.Yu. Cycloaddition in condensed isoindoles 1. Preparation of 2aryl-3-methyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazoline. Chem. Heterocvcl. 11 Compounds – 1999. – Vol. 35, №5. – P. 600–607.

Надійшла до редколегії 27.02.08

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

## ВПЛИВ РТ ТА СЅ⁺ НА СТАН ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ТА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ NB₂O₅ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення H₂ для Pt та Cs<sup>+</sup>/Pt каталізаторів, нанесених на Nb₂O₅. Показано, що композитні каталізатори проявляють вищу активність, ніж традиційні каталізатори з таким же вмістом нанесеної платини. методами РФА, РФЕС та електронної мікроскопії встановлено формування активної поверхні – кисеньдефіцитних оксидів NbO<sub>x</sub>.

The catalytic activity in the hydrogen oxidation reaction has been examined for supported Pt–NbO<sub>x</sub> and Cs<sup>+</sup>/Pt–NbO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>.

Вступ. Розвиток сучасної водневої енергетики тісно пов'язаний із створенням нових композитних каталізаторів [10]. метали платинової групи (Pt, Pd, Rh та lr), нанесені на носії різної хімічної природи, є високоактивними в реакціях гетерогенно-каталітичного окиснення малих молекул (H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>) [2], тому можуть бути перспективними для дизайну водневих паливних елементів [6]. В роботах [13, 14] нами було показано, що композитні платинові каталізатори, отримані відновлення воднем триоксидів молібдену та вольфраму у присутності невеликих кількостей Pt(Pd), а також іонів Cs<sup>+</sup>, містять в своєму складі кисень-дефіцитні оксиди MO<sub>3-x</sub> (M = Mo та W), які є високоактивними в реакції каталітичного окиснення водню. Подібно до вищих оксидів молібдену та вольфраму, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в умовах відновлення воднем, утворює кисень-дефіцитні оксиди NbO<sub>x</sub>, які проявляють високу каталітичну активність у реакціях гідрування СО [7], СО<sub>2</sub> та кетонів [3]; гідроформілювання [3]; окиснення СО [7, 9], окиснення пропану [8]; дегідрогенізації [1] та окислювальної дегідрогенізації [4]. Відомо, що формування оксидами перехідних металів кисеньдефіцитних 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 каталізаторів у реакції окиснення H<sub>2</sub> у сучасній літературі відсутні. Тому метою даної роботи було одержання Pt та Cs<sup>+</sup>/Pt каталізаторів, сформованих при відновленні воднем пентаоксиду ніобію, дослідження властивостей їх приповерхневого шару та вивчення активності зразків у реакції окиснення водню.

**Об'єкти та методи дослідження**. Каталізатори готували просочуванням оксиду Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,92 % мас., середній розмір частинок:  $\mu$  = 100 мкм) розчином H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> із розрахунку 0,5 % мас. платини у композитному каталізаторі. Після просочування зразки Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сушили при *T* = 393 К (1 год.) та відновлювали воднем (10 % об. H<sub>2</sub> в Ar) при *T* = 673 К протягом 1 год. Введення іонів Cs<sup>+</sup> проводили просочуванням Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> або Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> водним розчином CsJO<sub>3</sub> із розрахунку 0,05 % мас. Cs<sup>+</sup> у складі каталізатора з подальшим висушуванням та відновленням зразку. Каталітичну активність отриманих зразків співставляли з активністю традиційного нанесеного каталізатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який готували у відповідності із вищезазначеними умовами.

Каталітичну активність досліджували в установці проточного типу при атмосферному тиску у реакційній суміші із надлишком кисню (*C*(H<sub>2</sub>)/*C*(O<sub>2</sub>) = 1:20). Аналіз компонентів реакції проводили, використовуючи хроматограф ЛХм–8мД з детектором за теплопровідністю (газ-носій – аргон). Швидкість потоку реакційної суміші складала 0,1 л/хв, наважка каталізатора становила 0,5 г. Ступінь перетворення H<sub>2</sub>, яка визначалась експериментально, слугувала мірою каталітичної активності.

Дифракційні спектри каталізаторів реєстрували за допомогою дифрактометру "Stoe STAPIDI" (МоКавипромінювання), рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили з використанням бази дифракційних даних [11]. Поверхневий шар зразків вивчали за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) на електронно-зондовому мікроаналізаторі "Cameca Camebaxmicrobeam", що укомплектовані рентгенівським спектрометром із хвильовою дисперсією, (робоча напруга електронної трубки 25 кВ, експозиція = 15 с.). Зарядовий стан та склад приповерхнього шару каталізаторів досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) (спектрометр "Axis-165", AI $K\alpha$  = 1486,6 eB, стандарт Au 4f<sub>7/2</sub> = 83,8 eB). Спектри аналізували ітераційно, використовуючи функцію Лорентцагаусса для поділу дублетів, корекцію рівня фону проводили за методом Шерлі. Положення максимумів та ширину спектральних ліній розраховували за м.н.к., склад та зарядовий стан приповерхневого шару каталізаторів визначали, виходячи із співвідношення інтенсивності спектральних ліній: Pt 4f<sub>7/2</sub>, Nb 3d<sub>5/2</sub>, Cs 1s<sub>1/2</sub> та О 1s<sub>1/2</sub>.

Результати та їх обговорення. На рис. наведено залежність ступеня перетворення H<sub>2</sub> від температури на всіх досліджених зразках. Найбільш активними каталізаторами реакції окиснення H<sub>2</sub> є композитні каталізатори Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис., криві 4, 5). Платинові каталізатори (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) характеризуються більш високою активністю в реакції, ніж традиційний нанесений каталізатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з таким же вмістом Pt (рис., крива 3). Найменшу каталітичну активність проявляє Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що не містить домішок модифікаторів (рис., крива 1). Помітна каталітична активність Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> спостерігається лише в області температур 725-800 К (ступінь перетворення водню сягає 50 % тільки при T = 800 К). модифікація Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> цезієм (+1) призводить до зміщення області активності каталізатора у бік низьких температур на ~50 К. Згідно рис., експоненціальна залежність ступеня перетворення водню від температури для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> має безгістерезисний характер. Для всіх платинових каталізаторів (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) спостерігається гістерезис за температурою, найбільша ширина петлі якого притаманна  $Pt/Al_2O_3$  ( $\Delta T$  = 22 К). модифікація каталізатора цезієм впливає на ширину петлі гістерезису, яка для платинових каталізаторів зменшується від  $\Delta T = 9$  К (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) до  $\Delta T = 7$  К (Cs<sup>+</sup>/Pt– Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Висока активність платинових каталізаторів. сформованих в умовах відновлення воднем, реалізується за рахунок особливостей взаємодії метал - носій та суттєво переважає активність каталізатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з таким самим вмістом нанесеної платини.



Рис. Залежність ступеня перетворення H<sub>2</sub> від температури: 1 – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 – Cs<sup>\*</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3 – Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5 – Cs<sup>\*</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Темні точки відповідають – підвищенню температури, світлі – зниженню

Згідно даних РФА, в складі зразків Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Nb2O5 після каталізу основною кристалічною фазою є вихідний оксид  $\gamma$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Пр. гр. *Pbam*, a = 6,18(1) Å, b =29,18(1) Å, *c* = 3,93(1) Å). Відновлення H<sub>2</sub> зразків Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приводить до утворення наночастинок Pt у складі композитного каталізатора під час відновлення. Спіловер водню, адсорбованого на наночастинках Pt, з металу на поверхню та подальший транспорт в об'єм носія, призводить до відновлення Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та формування кристалічних фаз – кисень-дефіцитних оксидів ніобію (+4, +5). У склад сформованих при відновленні воднем композитних каталізаторів, за даними РФА, входять наступні кристалічні фази: металічна Pt (Пр. гр.  $Fm \ 3m. a =$ 3,965(2) Å), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, кисень-дефіцитні оксиди: NbO<sub>2.46</sub> (Пр. rp.  $A_12/a_1$ , a = 31,31(2) Å, b = 3,83(3) Å, c = 20,71(2) Å,  $\beta =$ 112,90(5)°) та NbO<sub>2.42</sub> (Пр. гр. *P*, *a* = 57,75(1) Å, *b* = 3,82(1) Å, c = 21,18(1) Å, β = 105,3(1)°). Співвідношення оксидів NbO2.46 : NbO2.42 у складі каталізаторів Pt/Nb2O5 та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> становить 88 % : 12 % та 90 % : 10 %, відповідно. Подальше відновлення оксидів NbO2,46 та NbO2,42 лімітується складом реакційної газової суміші та

присутністю у приповерхневому шарі каталізаторів води, що утворюється в ході каталітичної реакції. Вивчення складу поверхневого шару каталізаторів методом РСМА, показало, що співвідношення Nb : О для зразків, досліджених після каталізу, становить: 2,44 (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 2,36 (Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 2,47 (Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), та 2,49 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Співвідношення Nb : О, що отримані за даним локального РСМА для Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вказують на присутність в приповерхневому шарі ряду відновлених фаз – кисень-дефіцитних оксидів на основі NbO<sub>x</sub> (x = 2,36, 2,39та 2,42–2,47). Зазначені кисень-дефіцитні оксиди ніобію реєструються РСМА в місцях приповерхневого шару носія, що прилягають до кластерів платини.

Методом РФЕС, встановлено, що для зразків Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, які досліджено після каталізу, РФЕ-спектри Nb 3*d* мають багатокомпонентну структуру, проаналізовану як суперпозиція дублетів Nb 3*d*<sub>5/2</sub> та 3*d*<sub>3/2</sub>, що належать Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і ряду нестехіометричних оксидів NbO<sub>x</sub>, останні містять Nb<sup>5+</sup> та Nb<sup>4+</sup>. Для всіх виявлених компонентів РФЕ спектру Nb 3*d* співвідношення (3*d*<sub>5/2</sub> – 3*d*<sub>3/2</sub>) становить 2,8 еВ, що

узгоджується з даними [5]. РФЕ спектр рівня Nb 3d для вихідного оксиду Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> складається із двох ліній при 207,3 eB (3d<sub>5/2</sub>) та 210,0 eB (3d<sub>3/2</sub>), з відношенням (S 3d<sub>5/2</sub> : S 3d<sub>3/2</sub>) = 2,75, що є типовим для спінорбитально розщепленого рівня Nb 3d. Компоненти, виявлені при розкладанні спектрів РФЕ-рівня Nb 3d у ряд Лорентца-гаусса, можна віднести до РФЕ переходів оксидів ніобію різного ступеня окиснення, а саме: в області:  $E_{3B}$  (Nb  $3d_{5/2}$ ) = 207,3–207,2 eB до Nb<sup>5+</sup> у Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  $E_{3B}$  (Nb  $3d_{5/2}$ ) = 207,1 eB до Nb<sup>5+</sup> та  $E_{3B}$  (Nb  $3d_{5/2}$ ) = 206,7 eB до Nb<sup>4+</sup> у NbO<sub>2.46</sub>;  $E_{3B}$  (Nb  $3d_{5/2}$ ) = 207,0 eB до Nb<sup>5+</sup> та  $E_{3B}$  (Nb  $3d_{5/2}$ ) = 206,6 eB до Nb<sup>4+</sup> у Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> (NbO<sub>2.42</sub>). Інтенсивність компонентів РФЕ спектру Nb 3d, асоційованих із приповерхніми фазами NbO<sub>x</sub>, для зразків Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, переважає інтенсивність таких для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, що свідчить про високий ступінь покриття поверхні зразків нестехіометричними оксидами NbO<sub>x</sub>, високоактивними в процесах каталітичного окиснення [7, 8, 9]. Для зразків Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та  $Cs^+/Pt-Nb_2O_5$  енергії зв'язку електронів рівня Pt 4 $f_{5/2}$  має значення 74,2 eB та 74,4 eB, відповідно, тобто платина у приповерхньому шарі перебуває у металічному стані. Асиметричний спектр РФЕ переходу О 1s<sub>1/2</sub> для всіх вивчених зразків, спостерігається в інтервалі E<sub>зв</sub> = 530,0 531,1 eB і характеризується максимумами при 530,2 еВ и 530,5 еВ, що показує наявність у приповерхньому шарі ряду різних (за складом та зарядовим станом ніобію) фаз: NbO<sub>x</sub> та Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Енергія зв'язку електронів рівня Cs 3*d*<sub>5/2</sub> має значення 724,2 eB (Cs<sup>+</sup>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) та 724,7 eB (Cs<sup>+</sup>/Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Це підтверджує наявність у приповерхньому шарі іонів Cs<sup>+</sup>, які локалізовані у різному оточенні. Висока активність Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> композитних каталізаторів, узгоджується з результатами дослідження приповерхневого шару методом РФЕС. Приповерхневий шар містить сполуки, що можуть виступати активними центрами в каталізі - металічну Pt та нестехіометричні оксиди NbO<sub>x</sub>, які сформовано полімеризованими поверхневими групами NbO<sub>5</sub>/NbO<sub>6</sub>, які, у свою чергу, асоційовано містковими зв'язками Nb-O-Nb.

Висновки..Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення H<sub>2</sub> композитних каталізаторів, сформованих в умовах відновлення Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> воднем у присутності Pt та Cs<sup>+</sup>. Показано, що каталітична активність залежить від хімічної природи носія, складу та будови приповерхневого шару. Встановлено, що Pt–NbO<sub>x</sub> та Cs<sup>+</sup>/Pt–NbO<sub>x</sub> проявляють більш високу активність у реакції окиснення H<sub>2</sub> ніж Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що пов'язано із формуванням активної поверхні – кисень-дефіцитних оксидів NbO<sub>x</sub>. Вплив модифікування невеликими домішками Cs<sup>+</sup> полягає в активації кисню в складі кисеньдефіцитних оксидів NbO<sub>x</sub> приповерхневого шару композитного каталізатора.

1.Aranda, D.A.G., Ramos, A.L.D., Passos, F.B., Schmal, M. Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts // Catal. Today. – 1996. – Vol. 28, №1. – P. 119–125. 2. Bielanski, A., Haber, J. Oxygen in catalysis. -N. Y., 1991. 3. Boffa, A.B., Lin, C., Bell, A.T., Somorjai, G. A. Lewis acidity as an explanation for oxide promotion of metals: implications of its importance and limits for catalytic reactions // Catal. Lett. - 1994. - Vol. 27, №3-4. - P. 243-249. 4. Chen, K., Bell, A.T., Iglesia, E. The relationship between the electronic and red-ox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions // J. Catal. 2002. - Vol. 209. №1. - P. 35-42. 5. Crist. B.V.Handbook of Monocromatic XPS Spectra, J. Wiley & Sons Inc., Vol. 1 (2000). 6. Hagendorf, U., Janicke, M., Schüth, F., Schubert, K., Fichtner, M.A. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H2/O2-reaction in the explosion regime // Proc. 2nd Int. Conf. on Microreaction Technol., - New Orleans, 1998. - New Orleans, 1998. 7. Ito, S.-I., Fujimor, T., Nagashima, K., Yuzaki, K., Kunimori, K. Strong rhodium-niobia interaction in Rh/Nb2O5, Nb2O5-Rh/SiO<sub>2</sub> and RhNbO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts - Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation // Catal. Today. - 2000. - Vol. 57, №3. - P. 247-254. 8. Noronha, F.B., Aranda, D.A.G., Ordine, A.P., Schmal M. The promoting effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on propane oxidation // Catal. Today. – 2000. – Vol. 57, №3. – P. 247–254. 9. *Ueda,* A., *Yamada,* Y., loroi, T., Fujiwara, N., et al. Electrochemical oxidation of CO in sulfuric acid solution over Pt and PtRu catalysts modified with TaO<sub>x</sub> and NbO<sub>x</sub> // Catal. Today. – 2003. – Vol. 84. №3. – P. 223–229. 10. Walther, D., Fernandez-Pello, C., Dibble, R., et al. The use of hydrogen combustion for power generation // Proc. 3rd Int. Energy Conversion Eng. Conf. and Exhibit, San Francisco, 2005. - S. F., 2005. 11. Powder diffraction file PDF-2, PCPDFWIN 1.30. - Newtown Square: International Centre for Diffraction Data (PA, U.S.A.), 1997. http://www.iccd.com. 12. Крылов, О. В. гетерогенный катализ. - М., 2004. 13. Powder diffraction file PDF-2, PCPDFWIN 1.30. - Newtown Square: International Centre for Diffraction Data (PA, U.S.A.), 1997. http://www.iccd.com. 13. Яцимирский, В.К., Тесняк, В.В., Гут, И.Н., Болдырева, О.Ю. Влияние добавок Pt, Pd и Cs<sup>+</sup> на состояние поверхности и каталитическую активность WO3 в реакции окисления водовода // Теор. и экспер. химия. – 2005. – Т. 41, №2. – С. 126–129. 14. Яцимирский, В. К., Тесняк, В.В., Гут, И.Н., Болдырева, О.Ю. Каталитическая активность WO3 и MoO3 с добавками Pt и Pd и кинетика реакции окисления водовода // Теор. и экспер. химия. – 2005. - T. 41, №5. – C. 313–316.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 547.759.4

Т. Матвіюк, студ., О. Силенко, асп., З. Войтенко, д-р. хім. наук

## КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ МІХАЕЛЯ В ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМАХ

Знайдено нові каталітичні умови, що дало змогу за реакцією Міхаеля, отримувати аддукти гетероциклічних систем з малеїнімідами. Одержані продукти реакцій досліджено методами <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопії.

New catalytically conditions that make possible to obtain adducts heterocyclic systems with maleinimidics by Michael reaction have been discovered. Formed products of reactions have been investigated by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy methods.

Вступ. Нашою науковою групою було знайдено новий підхід до широковідомої реакції Міхаеля. Було підібрано нові каталітичні умови проведення реакції, що дало змогу отримувати похідні С-Н активних гетероциклічних систем, які є досить цікавими як з теоретичної точки зору, так і з точки зору біологічної активності, оскільки відомо, що похідні піролідин-2,5-діона здатні відновлювати обмінні процеси в корі головного мозку і особливо в підкоркових ядрах, нормалізуючи їх функцію [3]. Тому є досить актуальним створення нових сполук загальною формулою 1':

Вперше каталітична реакція Міхаеля нами була проведена на 7,9-динітропіридо[2,1-а]ізоіндолі [2] та 2-

феніліндолізині [1]; було отримано відповідні аддукти Міхаеля (**1a**, **2a**) і доведена їх будова. Подальша робота у цьому напрямку показала, що застосування даної реакції можливе й на інших гетероциклічних системах. При наявності таких функціональних груп, як –SH та – NH<sub>2</sub>, постає питання можливості проведення реакції регіоселективно.

**Об'єкти й методи дослідження**. Вихідні сполуки **1**, **2**, **3**, **4** були одержані за відомими методиками [5, 6, 7, 9]. Контроль перебігу реакції здійснювався методом ТШХ з використанням пластинок Silufol UV-254. Спектри <sup>1</sup>*H* ЯМР записано на спектрометрі "Месигу 400 "("Varian") у ДМСО-d<sub>6</sub> внутрішній стандарт ТМС.