

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛА И ЭПИХЛОРИДРИНА**

К.В. Рубцов, А.А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

**SYNTHESIS AND ANALYSIS OF INTERACTION PRODUCTS BETWEEN  
TETRAMETHYLOLGLYCOLURIL AND EPICHLOROHYDRIN**

K.V. Rubtsov, A.A. Sorvanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

**Abstract.** A new polymer was synthesized by interaction between epichlorohydrin and tetramethylolglycoluril in the presence of trimethylamine. The process was carried out in excess of epichlorohydrin and white insoluble substance was precipitated. It was shown that repeating unit of polymer contains fragments of epichlorohydrin and tetramethylolglycoluril. This polymer was found to be soluble in water and DMSO but insoluble in other organic solvents.

**Введение.** Получение различных производных гликолурилов имеет важное практическое применение. Алкильные, метилольные производные могут использоваться при получении супрамолекул со специальными свойствами [1-3]. Эпоксипроизводные гликолурилов также являются ценными органическими соединениями, поскольку могут использоваться как исходные вещества в синтезе цитостатиков [4]. Целью работы является изучение процесса синтеза 2,3-эпоксипроизводных тетраметилолгликолурила (ТМГУ) путем его взаимодействия с эпихлоргидрином (ЭХГ) и исследование продуктов реакции. На текущий момент в литературе имеется небольшое количество сведений о процессах выделения таких соединений и их реакционной способности.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходных материалов были использованы: эпихлоргидрин (рацемат, Sigma Aldrich, 99%), ТМГУ (синтезирован по схеме, представленной на рис. 1), триэтиламин (Sigma Aldrich, 99,5%). Для идентификации исходных веществ и продуктов использовались следующие методы: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ВЭЖХ.

**Синтез ТМГУ.** ТМГУ получали по реакции гликолурила с формальдегидом в щелочной среде (рис. 1) согласно методике [5]. Продукт представляет собой белый порошок, растворимый в воде и ДМСО. Идентификацию проводили методом ЯМР-спектроскопии.

**Синтез эпоксипроизводных ТМГУ.** ТМГУ в виде твердого вещества является стабильным соединением при хранении его в сухом месте, однако при растворении в воде со временем в растворе происходит отщепление формальдегида с образованием несимметричных гликолурилов различных степеней замещения. Это можно заметить при анализе методом ВЭЖХ свежеприготовленного и

хранящегося в течение нескольких часов растворов (рис. 2). При этом изменения видны уже через 10 минут после приготовления раствора, и их характер не зависит от концентрации раствора. Этот факт осложняет процесс синтеза эпоксипроизводных ТМГУ при использовании, например, межфазного катализа.

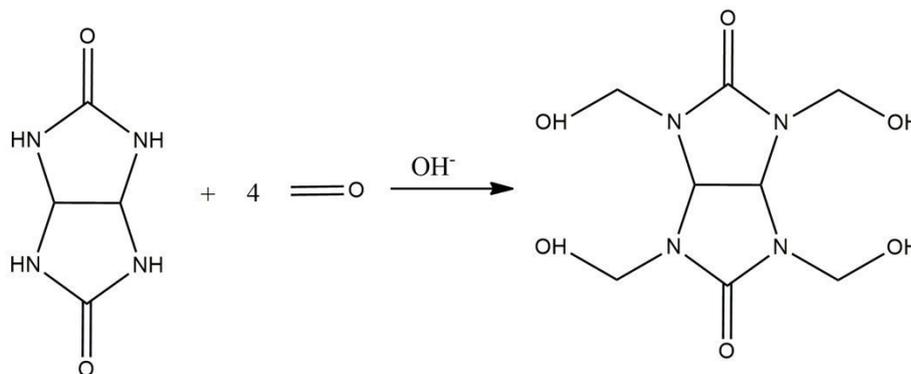


Рис. 1. Схема синтеза ТМГУ из гликолурила

При использовании водного раствора ТМГУ с большой вероятностью в продуктах реакции можно будет обнаружить ряд различных симметричных и несимметричных эпоксипроизводных.

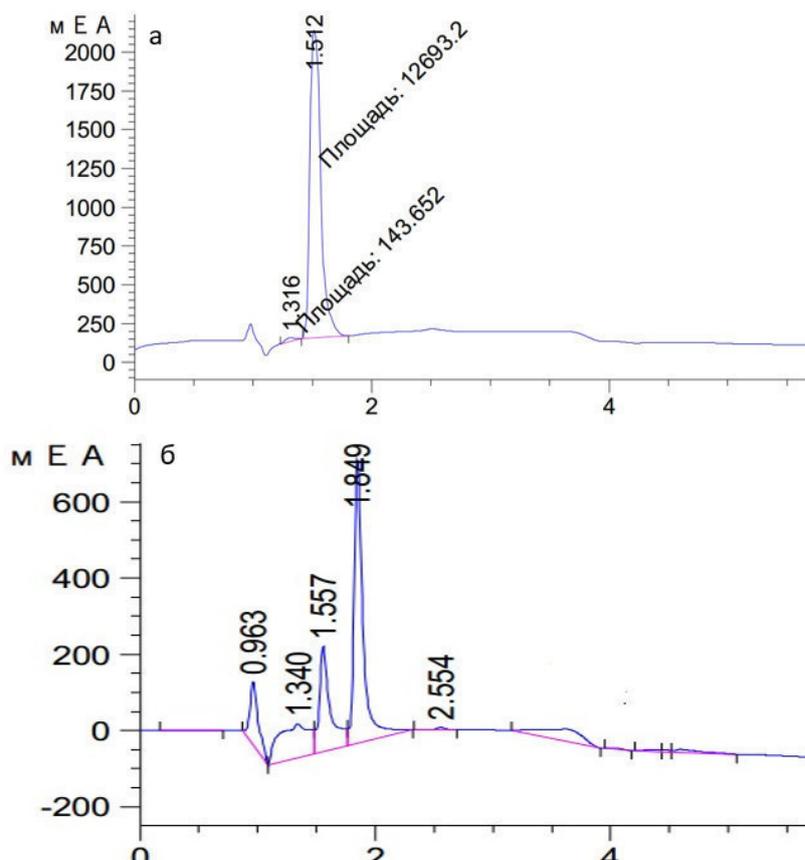


Рис. 2. Хроматограммы свежеприготовленного раствора ТМГУ (а) и через два часа после приготовления (б)

Таким образом, синтез проводили при повышенной температуре и избытке ЭХГ, используя твердый ТМГУ при сильном перемешивании в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. При

этом наблюдали образование полимерных частиц, нерастворимых в ЭХГ. По окончании реакции продукт сушили в вакууме до постоянной массы для удаления ЭХГ и катализатора.

Полученный полимер хорошо растворим в воде и образует прочные пленки при удалении растворителя. Для анализа состава полученного полимера использовали метод ЯМР-спектроскопии (рис. 3). Повторяющееся звено содержит как фрагменты как ТМГУ, так и ЭХГ. По-видимому, наличие гидроксильных групп способствует растворению полимера в воде.

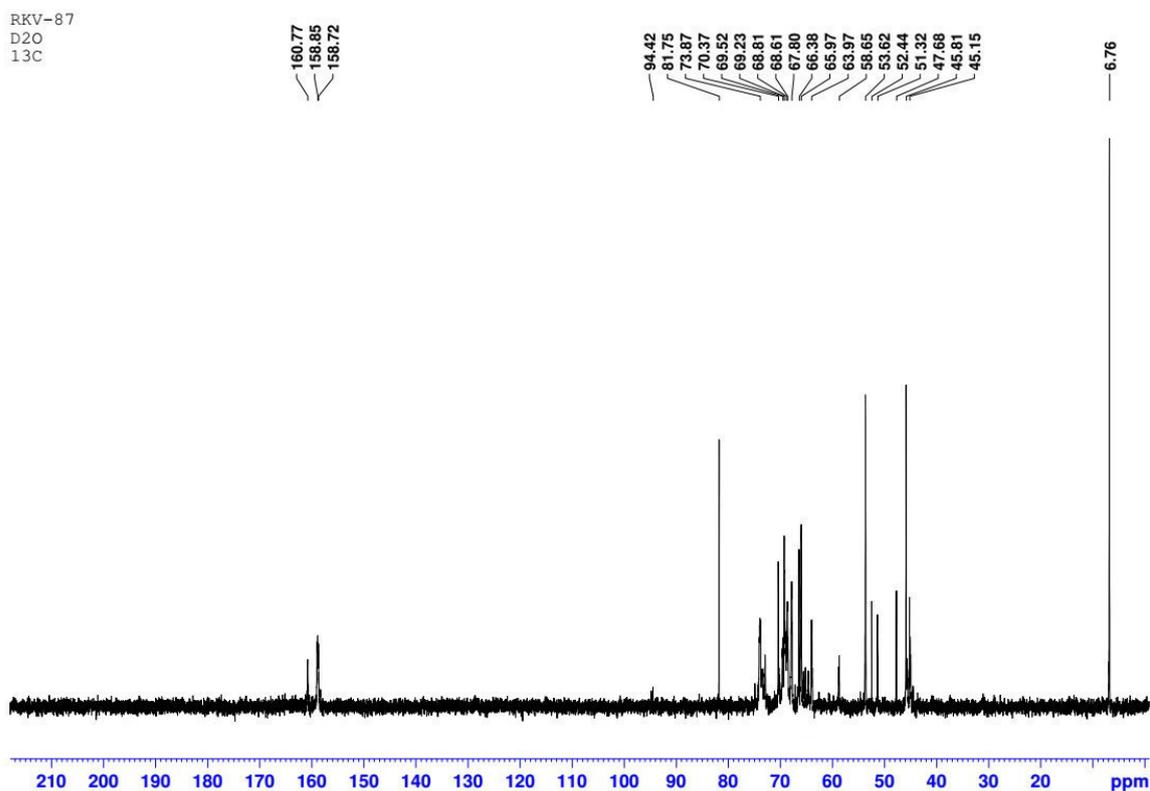


Рис. 3. ЯМР-спектр  $^{13}\text{C}$  полученного продукта в  $\text{D}_2\text{O}$

**Заключение.** Взаимодействие твердого ТМГУ с избытком ЭХГ в условиях основного катализа протекает с образованием водорастворимого полимерного продукта вместо тетразамещенного эпоксипроизводного.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Expanded Capsules with Reversibly Added Spacers / D. Ajami and J. Rebek Jr. // Journal of American Chemical Society. – 2006. – № 16. – P. 5314-5315.
2. Bambus[n]urils: a New Family of Macrocyclic Anion Receptors / Vaclav Havel, Jan Svec, Michaela Wimmerova, Michal Dusek, Michaela Pojarova, and Vladimir Sindelar // Organic Letters. – 2011. – № 15. – P. 4000-4003.
3. Dimeric molecular clips based on glycoluril / Jan Sokolov, Tomas Lizal and Vladimir Sindelar // New Journal of Chemistry. – 2017. – № 41. – P. 6105-6111.
4. Synthesis of 2,4,6-trialkyl-8-(2,3-эпохупропил)glycolurils / Angelina N. Kravchenko and Yuri A. Strelenko // Mendeleev Communications. – 2013. – № 23. – P. 104-105.
5. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – 164