

Схема 3. Синтез иодониевой соли

Института органической химии им. Зелинского в следующих растворителях:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{HFIP}=1:1$ . Наибольший выход наблюдался  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{HFIP}=1:1$  (по данным ЯМР).

Таким образом, мы доказали, что данный реагент образуется, но ввиду его низкой стабильности мы решили его генерировать *in situ* в реакциях получения диарилиодониевых солей на основе органических пероксидов.

### Список литературы

1. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chemical Reviews*, 2016. – V.116. – №5. – P.3328–3435.
2. Stang P.J. // *The Journal of organic chemistry*, 2003. – V.68. – №8. – P.2997–3008.
3. Merritt E.A., Olofsson B. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. – V.48. – №48. – P.9052–9070.
4. Terent'ev A.O. // *Mendeleev Commun.*, 2014. – V.24. – P.345.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРНЫХ БЕНЗГИДРИЛАМИНОВ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Е.А. Бадмажапова, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова  
Научный руководитель – к.х.н., ассистент В.Ю. Куксёнок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, [bioburyat@mail.ru](mailto:bioburyat@mail.ru)

Известно, что галоген-замещённые бензгидрилмочевины обладают противосудорожной активностью. Так, в Научно-образовательном центре Н.М. Кижнера Томского Политехнического университета был разработан оригинальный антиконвульсант Галодиф (мета-хлорбензгидрилмочевина).

Галоген-замещённые бензгидрилмочевины представляют собой рацемические смеси. Однако часто биологической активностью обладает только один из оптических изомеров. Поэтому разделение и исследование энантиомеров является важным этапом разработки лекарственных препаратов.

Разделение рацематов бензгидрилмочевин – трудоемкий процесс. Ввиду низкой основности они не образуют диастереомерных солей, поэтому разделение энантиомеров проводят на их предшественниках – бензгидриламилах (БГА), которые затем превращают в мочевины реакцией с цианатом натрия.

Наиболее трудоёмким этапом при расщеплении рацемата через диастереомерные соли является подбор растворителя и условий для избирательной кристаллизации одного диастереомера. На сегодняшний день большое внимание уделяется созданию методик, отвечающих принципам «Зеленой химии». Один из принципов гласит о возможности проведения реакций без использования растворителей. Поэтому нами была исследована возможность получения и разделения диастереомерных солей БГА с использованием оптически активных кислот в отсутствие растворителя.

В качестве расщепляющего агента в работе использовались энантиомеры винной кислоты. Данные соединения привлекают своей доступностью и широко используются для разделения рацемических аминов.

Разделение бензгидриламинов проводилось по общей методике. Рассмотрим данный метод

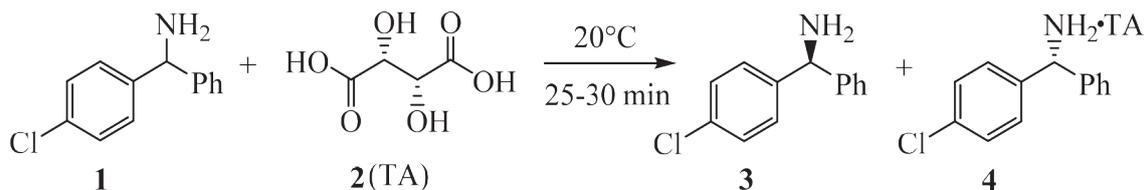


Рис. 1. Разделение рацемата пара-хлорбензгидриламина *R,R*-(+)-винной кислотой

Таблица 1. Выход обогащенных БГА после двух разделений

Соединение	Изомер	Выход (на рацемат)	Удельное вращение ([ $\alpha$ ] D <sup>20</sup> , этанол)
Пара-хлорБГА	S-(+)	42%	+4,36
	R(-)	18%	-4,10
Мета-хлорБГА	S-(+)	23%	+7,12
	R(-)	20%	-6,94
Мета-бромБГА	S-(+)	42%	+4,00

на примере разделения пара-хлорбензгидриламина с *R,R*-(+)-винной кислотой.

В агатовую ступку помещали маслообразный рацемический БГА **1** (1 экв.) и энантиомерно чистую *R,R*-винную кислоту **2** (0,5 экв.) и растирали их в течение непродолжительного времени. При этом было обнаружено, что в ходе реакции преимущественно реагировал энантиомер с той же абсолютной конфигурацией, что и кислота, давая соответствующую *R,R,R*-диастереомерную соль **4**. Второй *S*-изомер амина **3** практически не вступал в реакцию и оставался в форме основания. По завершении процесса амин **3** отделялся от образовавшегося тартрата промывкой неполярным растворителем. Для увеличения энантиомерного избытка амин **3**

повторно обрабатывался меньшим количеством *R,R*-винной кислоты до установления постоянного удельного вращения.

Тартрат **4** нейтрализовали и полученный *R*-обогащенный амин затирали с *S,S*-(-)-винной кислотой до установления постоянного удельного вращения амина.

Аналогичным способом было проведено разделение мета-хлор- и мета-бромбензгидриламина (таблица 1).

Таким образом, был предложен способ расщепления рацемических бензгидриламинов в условиях отсутствия растворителя. Достоинствами данного метода являются его универсальность, простота, малая продолжительность процесса и хорошие выходы.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНА, СОДЕРЖАЩЕГО АДАМАНТИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

М.А. Белозерцева, А.С. Потапов, Д.И. Павлов  
 Научный руководитель – д.х.н., ведущий исследователь А.С. Потапов  
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dipavlov@tpu.ru

Координационные полимеры или металл-органические каркасы актуальны для исследования уже на протяжении двадцати лет. Это обусловлено их особенными свойствами и возможностью дальнейшего применения в широком спектре научных направлений [1].

Адамантан широко известен в области создания координационных полимеров как стабильная платформа для синтеза лигандов,

содержащих в структуре от двух до четырех молекулярных функций. Было синтезировано содержащее адамантан производное бис(пиразол-1-ил)метана – известного хелатирующего агента, способного к комплексообразованию с широким рядом металлов [2]. Лиганд удалось получить исходя из коммерчески доступной адамантан 1-карбоновой кислоты по схеме 1.