

ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛ В РЕАКЦИЯХ С 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИНАМИ

Н. П. Болдырев

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР ТПУ Е. А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, nikolayboldyrev12@gmail.com

Растущий интерес исследователей к бициклическим бисмочевинам октанового ряда (гликолурилам) обусловлен широкой областью их применения [1], но особое место среди них занимает тетраметилолгликолурил (ТМГУ) – 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-дион – благодаря наличию в структуре молекулы четырех высоко реакционноспособных гидроксиметильных групп. ТМГУ используется в качестве биоцидной добавки [2], субстрата в синтезе кукурбитурилов [3], а также – как узловая молекула в реакциях конденсации с аминами с образованием тетрациклических структур [4].

Не смотря на многообразие химии гликолурилов, возможность использования ТМГУ в качестве формальдегид-элиминирующего агента описана только для узкого ряда ароматических аминов при сплавлении [5]. Поскольку не найдено других примеров подобного применения ТМГУ, расширение круга субстратов для аналогичных реакций N-алкилирования, на наш взгляд, является перспективной задачей, поэтому целью нашей работы стало исследование свойств ТМГУ в реакциях с биологически активными 1-монозамещенными мочевины: 1-(4-этоксифенил)мочевиной (дульцином) **1a** и 1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил]мочевиной (галодифом) **1b**, – в классических условиях ведения процесса (при использовании растворителей).

Мы нашли, что реакция дульцина **1a** и галодифа **1b** с ТМГУ в полярных растворителях (воде и этаноле) при подкислении 17%-ым водным раствором HCl (Схема) завершается образованием соответствующих метиленбисмочевин (МБМ) **2a,б** с выходами 80 % и 40 % соответственно.

Структура соединений **2a,б** была доказана с помощью физико-химических методов анализа: определения $T_{пл}$, ЯМР 1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии и встречными синтезами с использованием формалина. Отдельно отметим, что МБМ **2a** была синтезирована нами впервые, поскольку сведений о ее получении в литературе не найдено. При этом, физико-химические свойства МБМ **2b** известны [6] и полностью согласуются с полученными нами данными.

Таким образом, нами впервые предложен способ N-алкилирования 1-монозамещенных арил- и арилалкилмочевин действием ТМГУ. В результате взаимодействия дульцина **1a** и галодифа **1b** с ТМГУ в кипящих полярных растворителях получены соответствующие метиленбисмочевины: N,N'-метилен-бис(3-(4-этоксифенил)-мочевины) **2a** и N,N'-метилен-бис(3-(3'-хлор-дифенилметил)-мочевины) **2b**, являющиеся перспективными объектами для изучения их биологически активных свойств.

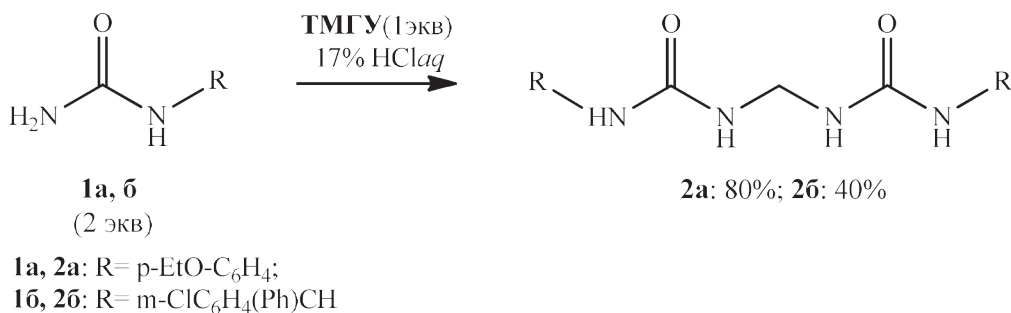


Схема 1. Получение метиленбисмочевин с использованием ТМГУ

Список литературы

1. Kravchenko A. N., Baranov V. V., Gazieva G. A. // *Russ. Chem. Rev.*, 2018. – Vol. 87. – № 1. – P. 89–108.
2. Маиута Н. Д., Шварцентруббер П., Бури М., Гейн П. А. Ч. Патент РФ 2444193 C1; опубли. 10.03.2012.
3. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005. – V. 44. – № 31. – P. 4844–4870.
4. Wingard L. A., Johnson E. C., Sabatini J. J. // *Tetrahedron Lett.*, 2016. – 57. – 15. – P. 1681–1682.
5. Panshina S. Yu., Ponomarenko O. V., Bakibayev A. A. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2020. – № 56. – P. 112–115.
6. Мамаева Е. А., Бакибаев А. А. // *Изв. ТПУ*, 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 84–89.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИН-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II)

А. Ботезату, С. Д. Токарев, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова
Научные руководители – к.х.н. С. Д. Токарев; д.х.н., профессор О. А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, botezatu@ineos.ac.ru

Рутениевые (II) комплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в качестве фотоактивных материалов, компонентов органической электроники, OLED, люминесцентных датчиков и т. д. [1]. Использование комплексов рутения в качестве сенсоров на катионы металлов является одной из новых областей развития подобного класса соединений [2]. Для работы сенсорных систем дополнительно необходимо наличие структурного фрагмента, обеспечивающего селективное связывание с аналитом. Этот фрагмент должен находиться в сопряжении с хромофорной частью молекулы [3]. В таком случае при связывании рецепторного фрагмента с аналитом произойдет значительное изменение оптических или электрохимических свойств органической молекулы, что и будет аналитическим сигналом. Однако в литературе описано мало примеров работ, направленных на изучение влияния координации второго металла на физико-химические характеристики исходного комплекса [4].

В данной работе было получено 8 новых имидазофенантролиновых комплексов рутения (II), содержащих рецепторные центры, способные связываться с широким рядом катионов металлов (Схема 1).

Все соединения были охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов. Для изучения комплексообразования комплексов рутения (II) с катионами Ag^+ , Ba^{2+} ,

Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} были использованы методы УФ-видимой спектроскопии, ЯМР спектроскопии и цикловольтамперометрии. Во всех случаях наблюдалось образование стабильного гетеробиметаллического комплекса.

Стоит отметить, что для всех комплексов помимо основного рецепторного центра имеется фрагмент имидазола, способного также координировать катионы металлов. В некоторых случаях было невозможно однозначно определить участвует ли атомы азота имидазола в комплексообразовании. К сожалению, нам не удалось получить кристаллы биметаллических комплексов, чтобы окончательно доказать координацию второго катиона на рецепторном фрагменте. Поэтому для соединений, содержащих краун-эфирный фрагмент был использован метод EXAFS для доказательства структуры гетеробиметаллического комплекса. Было обнаружено, что рутений находится октаэдрическое окружение из атомов азота. Это подтверждает тот факт, что катион второго металла не замещает рутений у 1,10-фенантролина. А второй катион металла в свою очередь катион координируется только по макроциклическому фрагменту.

Введение в состав комплексов катиона второго металла слабо влияет на граничные молекулярные орбитали исходного монорутениевого комплекса, хотя существенно изменяет вероятность путей релаксации. При этом изменение интенсивности люминесценции для разных ком-