

фенолов как с помощью взаимодействия галогенов в разнообразных растворителях, так и с помощью окислительного галогенирования. Однако они обладают существенными недостатками, в частности, прямое галогенирование обладает низкой селективностью, что ведет к невозможности получения моногалогенпроизводных, а при окислительном галогенировании неизбежно получаются окисленные формы фенолов, очистка от которых достаточно сложна и затратна [1].

Указанных недостатков лишены специальные реагенты, к ним относятся: трихлоризоциануровая кислота, различные производные гидантоинов, галогенпроизводные сукцинимидов и т. д. Их применение позволяет достигать практически количественных выходов при минимальном количестве побочных продуктов. Изучив имеющиеся методы, для выполнения исследования была выбрана методика с использованием NIS для получения йодированных со-

единений, NCS для получения хлорированных соединений, ввиду доступности данных соединений и высоких выходов для широкого спектра фенольных соединений [2].

Для синтеза промежуточных лактометильных производных фенола была использована методика [3]. В качестве фенольных соединений выступали пирогаллол и *n*-пропилгаллат, галогенирующими реагентами являлись метилольные производные пирролидона и капролактама.

Таким образом, синтез с использованием галогенпроизводных сукцинимидов позволил селективно получить моно- хлор- и йодпроизводные пирогаллола/*n*-пропилгаллата, молекулы которых содержат фрагменты пирролидона/капролактама. Минимальный выход продукта составил 86 %.

Структуры полученных соединений были подтверждены методами ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Watson W.D. *Regioselective Para Chlorination of Activated Aromatic Compounds* // *Org. Chem.*, 1985. – V. 50. – № 12. – P. 2145–2148.
2. Bovonsombat P., Leykajarakul J., Khan C., Pla-on K., Krause M., Khanthapura P., Ali R., Doowa N. *Regioselective iodination of phenol and analogues using N-iodosuccinimide and p-toluenesulfonic acid* // *Tetrahedron Letters*, 2009. – V. 60. – P. 2664–2667.
3. Vorobyev S.V., Primerova O.V., Ivanova L.V., Ryabov V.D., Koshelev V.N. *Facile synthesis of phenolic derivatives, containig lactamomethyl substituents* // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* – 2019. – V. 62. – № 10. – P. 40–48.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРЯМОГО ЙОДИРОВАНИЯ ГЛИКОЛУРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДОЗИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Н. К. Шелеметьева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

nks4@tpu.ru

Бициклические бисмочевины – гетероциклические соединения, получаемые путем циклоконденсации мочевины с различными агентами: α-гидроксикетонами, 1,2-дикетонами, α-кетомоноксимами, α-изонитрозокетонами, 1,3-дикарбонильными и др. соединениями. Простейшим представителем бициклических бисмочевин является гликолурил – 2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион, нашедший широкое применение вследствие полифункциональности своей структуры, в том числе и в качестве субстрата для дальнейших модификаций. Несмо-

тря на хорошо изученные свойства и множество предложенных методов получения различных производных гликолурила [1], по-прежнему остается открытым вопрос получения N-йодпроизводных в одну стадию из гликолурила.

На сегодняшний день сравнительно широко рассмотрены особенности получения и взаимных превращений галогенпроизводных гликолурила. Более 50 лет назад авторами статьи [2] были представлены результаты исследования реакций гликолурила с различными галогенирующими агентами. В частности, сообщалось об

успешном получении хлор- и бромпроизводного гликолурила посредством прямого взаимодействия с хлором и бромом соответственно в щелочной среде. Однако, йодирование гликолурила молекулярным йодом не привело к получению соответствующего производного. Позднее был опубликован метод успешного получения йодпроизводного гликолурила из соответствующего бромпроизводного [3]. В ходе дальнейших исследований взаимных превращений N-галогенированных гликолурилов авторами работы [4] было выдвинуто предположение о принципиальной невозможности прямого йодирования гликолурила в водной среде из-за нестойкости интермедиатов и быстрого диспропорционирования йодирующей частицы. Поскольку, до сих пор в литературе отсутствуют данные об успешном опыте прямого йодирования гликолурила, поиск и разработка одностадийного способа синтеза тетраидогликолурила из гликолурила по-прежнему является важной актуальной задачей.

Нами впервые в качестве реагента для модификации гликолурила была выбрана йодирующая система фенилйодозоацетат (ФИА) – кристаллический йод, а в качестве определяющих условий проведения процесса – использование приемов механохимической активации реакции (в отсутствие растворителя).

Мы впервые установили, что взаимодействие гликолурила **1** с $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ в условиях

механохимической активации реакции в течение 20 минут завершается образованием тетра-N-йодгликолурила **2** с выходом 49%.

Содержание активного йода в соединении **2** определено методом окислительно-восстановительного титрования после количественного высвобождения электрофильного йода под воздействием серной кислоты. Идентификация продукта **2** с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии затруднена вследствие его высокой реакционной способности.

Таким образом, нами впервые предложен неклассический способ получения тетра-N-йодгликолурила путем одностадийного йодирования гликолурила системой ФИА / кристаллический йод в условиях механохимической активации реакции.

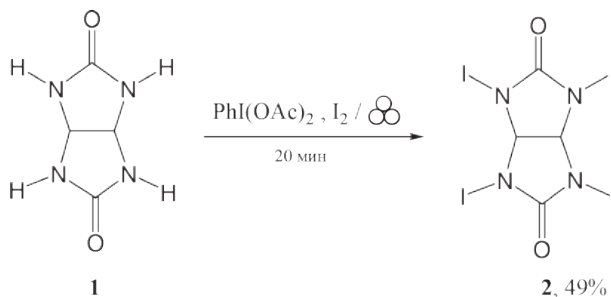


Схема 1. Механохимический способ N-йодирования гликолурила

Список литературы

1. Ponomarenko O.V., Panshina S.Yu., Bakibaev A.A., et al. // *Eurasian J. Chem.* – 2023. – P. 1–25.
2. Slezak F., Hirsch A., Rosen I. // *J. Org. Chem.* – 1960. – Vol. 25. – № 4. – P. 660–661.
3. Yagovkin A.Yu., Bakibaev A.A., Bystritskii E.L. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1995. – Vol. 31. – № 12. – P. 1473–1473.
4. Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л., Бакибаев А.А. // *Изв. ТПУ.* – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 47–50.