

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки / 02.00.03 Органическая химия
Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Отделение Научно-образовательный центр Н.М.Кижнера

Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы

Тема научного доклада
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

УДК 547.79:547.495.2

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A7-17	Паньшина Светлана Юрьевна		11.05.21

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор Научно-образовательного центра Н.М.Кижнера,	Филимонов Виктор Дмитриевич	д.х.н, профессор		11.05.21

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой - руководитель НОЦ Н.М. Кижнера на правах кафедры	Краснокутская Елена Александровна	д.х.н, профессор		11.05.21

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. органической химии ХФ НИ ТГУ	Бакибаев Абдигали Абдиманалович	д.х.н, профессор		11.05.21

Томск – 2021 г.

Аннотация

Химия гликольурилов внесла огромный вклад в различных сферах человеческой деятельности. В последнее время на основе гликольурилов – создаются макроциклических соединений с уникальными контролируемыми свойствами (кукурбит[*n*]урилы, бамбус[*n*]урилы, тиара[*n*]урилы, «молекулярные зажимы»). В настоящее время на основе гликольурила, и его производных в промышленных масштабах изготавливают лекарственные препараты, взрывчатые вещества и сшивающие агенты для производства полимеров специального назначения; получают продукты: N-галогенирования, N-ацилирования, N-нитрования, N-нитрозирования, N-гидроксиалкилирования и т. д.

Синтез гликольурилов и супрамолекулярных систем на их основе, как правило, проводят с использованием сильных минеральных и органических кислот в органических растворителях или с применением сложных каталитических систем, а в редких случаях - в условиях щелочного катализа.

1-Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) известна тем, что используется в качестве ингибитора накипи и коррозии в системах циркуляции холодной воды, нефтяных месторождениях и котлах низкого давления; в таких областях, как электроэнергетика, химическая промышленность, металлургия, удобрения и т. д. Сравнительно недавно 1-оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) показала себя в качестве удобного «зеленого» катализатора в 3-х компонентных реакциях циклизации.

Поиск новых синтетических стратегий для получения гликольурилов с хорошей селективностью в мягких условиях и с легкой обработкой, в последнее время определяется необходимостью учета экологичности проводимых химических процессов, что является **актуальной проблемой**.

Так как ОЭДФ уже показала себя в качестве удобного «зеленого» катализатора в 3-х компонентных реакциях циклизации, **целью работы является** применить катализатор ОЭДФ и изучить его особенности для синтеза гликольурилов.

В научно-квалификационной работе впервые продемонстрирован общий технологичный метод с экологически благоприятными условиями синтеза гликольурилов с выходами, достигающими 100% взаимодействием 1,2-дикарбонильных соединений с мочевины в присутствии ОЭДФ. Также разработан рациональный метод получения тетраметилгликольурила, путем взаимодействия 1,3-диметилмочевины с глиоксалем в присутствии ОЭДФ, превышающий промышленный способ на 10-12%.

На основании идентификации промежуточных продуктов и примесей методом ЯМР-спектроскопии предложен ступенчатый химизм образования гликольурилов с участием ОЭДФ в качестве катализатора. Показано, что дополнительным доводом в пользу предложенного химизма является отдельная реакция солеобразования мочевины и ОЭДФ в соотношениях 1:1, 1:2 и синтез ряда гидантоинов.

Впервые изучено влияние ОЭДФ на ход процесса N-ацетилирования гликольурила уксусным ангидридом и в результате анализа продуктов данной реакции высказано предположение о том, что с одной стороны ОЭДФ выступает как катализатор, а с другой стороны ведет себя как нуклеофильный реагент, способствующий процессу деацетилирования. Предложен химизм протекания этих реакций, объясняющий двоякую роль ОЭДФ.

Установлено, что тетрагидроксиметилгликольурил при хранении и в водной среде неустойчив и стремится к процессам дегидроксиметилирования, что позволило впервые использовать его в качестве мягкого и селективного метиленирующего реагента для синтеза ряда аминалей. Найдено, что тетрагидроксиметилгликольурил в спиртах под действием ОЭДФ приводит к образованию алкоксилированных димерных и тримерных продуктов – синтетических предшественников супрамолекулярных и супрамолекулярных систем.

Научно-квалификационная работа содержит введение, обзор литературы по химическим свойствам гликольурилов, обсуждения результатов, экспериментальной части, вывода и библиографического списка.

Во введении кратко обозначены: актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе описаны основные физико-химические и спектральные характеристики гликольурила как родоначальника бициклических бисмочевин.

Приводятся общие методы синтеза и химические свойства гликольурилов, среди последних подробно рассмотрены траектории их модификации путем N-галогенирования, N-ацилирования, получения фосфор-, нитро- и нитрозопроизводных, N-алкилирования, реакции Манниха, тионизации, гидролиза, восстановление карбонильной группы и O-алкилирования. Отдельно приведены методы получения макроциклических соединений на основе гликольурила.

Во второй главе показаны результаты исследований по разработке метода получения гликольурилов и гидантоинов реакцией мочевины и 1,2-дикарбонильных соединений в присутствии ОЭДФ в воде. Там же приводятся данные по изучению свойств гликольурилов в присутствии ОЭДФ и рассмотрено влияние ОЭДФ на поведение и химические свойства гликольурилов. Приводятся данные по исследованию путей синтеза и превращения тетраацетилгликольурила и тетрагидроксиметилгликольурила под действием ОЭДФ в воде.

Для разработанных методов синтеза гликольурилов и гидантоинов с использованием катализатора ОЭДФ на основе идентифицированных примесей и продуктов реакций и данных физико-химических исследований предложены химизмы реакции и пути образования веществ в присутствии ОЭДФ.

В третьей главе приводятся разработанные и ранее известные методики синтеза полученных соединений, подробно описаны спектральные характеристики исследуемых веществ, и приводятся методы и характеристики оборудования, использованных для синтеза и идентификации полученных соединений.

По теме диссертационной работы всего опубликовано 24 работы: 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 7 статей в иностранных периодических изданиях, 12 из опубликованных статей в журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, 1 статья в журнале, входящем в список РИНЦ, 8 статей опубликованы в сборниках трудов конференций различного уровня, 1 монография и 2 учебных пособия.