

ЛІТЕРАТУРА

1. ДСТУ 4115:2002. Ґрунти. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Чирікова. [Чинний від 2003-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держстандарт України, 2002. 12 с.
2. ДСТУ 4725:2007. Якість ґрунту. Визначання активності іонів калію, амонію, нітрату і хлору потенціометричним методом. [Чинний від 2008-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2008. 22 с.
3. ДСТУ 7688:2015. Паливо дизельне Євро. Технічні умови. [Чинний від 2016-01-01]. Вид. офіц. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2015. 16 с.
4. ДСТУ ISO 11464:2007 Якість ґрунту. Попереднє оброблення зразків для фізико-хімічного аналізу (ISO 11464:2006, IDT). [Чинний від 2009-10-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 12 с.
5. Мірошніченко М. М., Фатєєв А. І., Панасенко Є. В., Якушко В. І. Зміни родючості ґрунту при вуглеводневому забрудненні. Вісник аграрної науки. 2016. №10. С. 52–54.
6. Міскантус в Україні : монографія / Роїк М. В. та ін. Київ : ТОВ «ЦП «Компрінт», 2019. 256 с.
7. Терек О. І. Механізми адаптації рослин до нафтового забруднення. Біологічні студії. 2018. Т. 12, № 3-4. С. 141-164.
8. MA. Announcement of the Ministry of Agriculture Related Requests to the Fertilizers; Ministry of Agriculture: Prague, Czech Republic, 2000. Vol. N474/2000.
9. Mirsal I.A. Sources of soil pollution. In Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation. Springer Berlin Heidelberg: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008. P. 137–173.
10. Nsanganwimana F., Pourrut B., Mench M., Douay F. Suitability of Miscanthus Species for Managing Inorganic and Organic Contaminated Land and Restoring Ecosystem Services. A Review. J. Environ. Manag. 2014. P. 123–134.
11. Roik M., Sinchenko V., Purkin V., Kvak V., Humentik M. (Eds.) Miscanthus in Ukraine; FOP Yamchinskiy Press: Kyiv, Ukraine, 2019; ISBN 978-617-7804-11-5.
12. Schnoor J. L. Phytoremediation of soil and groundwater; Technology Evaluation Report TE-02-01; Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre (GWRAC): Pittsburgh, PA, USA, 2002. 45 p.
13. Técher D., Martinez-Chois C., Laval-Gilly P., Henry S., Bennasroune A., D’Innocenzo M., Falla J. Assessment of Miscanthus \times giganteus for Rhizoremediation of Long Term PAH Contaminated Soils. Appl. Soil Ecol. 2012. Vol. 62. P. 42–49.
14. Tomczyk A., Sokolowska Z., Boguta P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2020. 19. P. 191-215.

*Возьна Роксолана
Копиняк Марія*

Науковий керівник – доц. Барановський Віталій

КАТАЛІТИЧНЕ І НЕКАТАЛІТИЧНЕ ДЕДІАЗОНІЮВАННЯ ТІАЗОЛ-2- ДІАЗОНІЄВИХ СОЛЕЙ У ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ

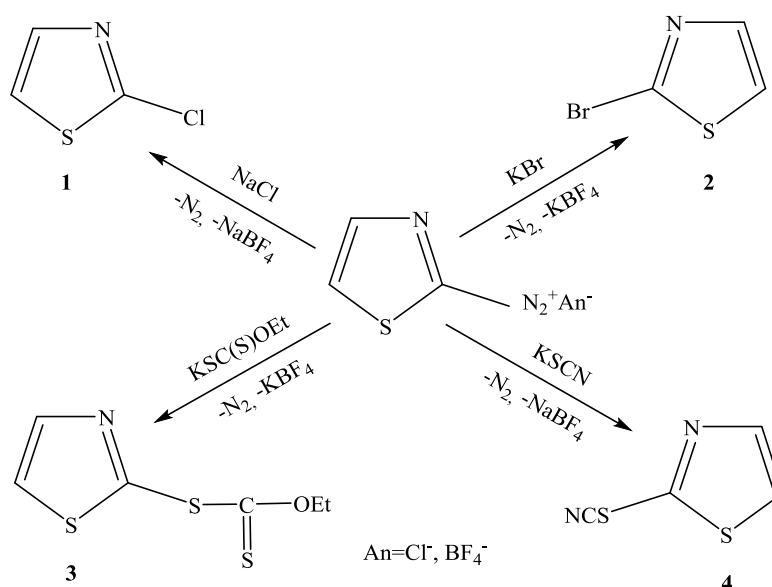
В останні роки на кафедрі хімії та методики її навчання ТНПУ ім. Володимира Гнатюка було проведено низку досліджень стосовно введення в реакції аніонарилювання різноманітних арилюючих реагентів – арилдіазонієвих солей зі специфічними функціональними групами, солей бісдіазонію на основі ароматичних діамінів, ароматичних триазенів, результатом яких стала розробка методів регіоселективної модифікації ненасичених сполук з утворенням функціоналізованих моно- та бісаніонарильованих похідних [1].

Разом з тим, синтез подібного типу сполук можна проводити використовуючи як арилюючі реагенти солі гетерил(гетарил)діазонію, зокрема на основі 2-амінотіазолу [2]. Такі арилюючі реагенти, завдяки наявності діазогрупи, можуть в умовах реакцій дедіазоніювання

взаємодіяти з ненасиченими субстратами, утворюючи продукти аніонарилювання, арилювання та заміщення діазогрупи на аніон-нуклеофіл.

В зв'язку з цим, значний інтерес представляло дослідження дедіазоніювання гетеридіазонієвих солей, в яких спостерігається більш суттєвий взаємовплив діазогрупи і гетероциклічного фрагменту. Тому, нами в реакції Гаттермана-Зандмейєра вивчені хлорид і тетрафлуороборат тіазол-2-діазонію, які досить легко одержуються діазотуванням 2-амінотіазолу нітритом натрію в середовищі хлоридної або тетрафлуороборатної кислоти, підкисленої концентрованою сульфатною кислотою.

Встановлено, що дедіазоніювання тіазол-2-діазоній хлориду (тетрафлуороборату) в присутності хлорид-, бромід-, роданід- та О-етилдитіокарбонат-аніонів відбувається з елімінуванням азоту діазогрупи і утворенням 2-галогено(тіоціанато, О-етилдитіокарбонато)тіазолів 1-4 за схемою:



Як аніоноідні реагенти (нуклеофіли) використані натрій хлорид і калій роданід, бромід та О-етилдитіокарбонат. Реакції проводили у водно-ацетоновому (1:2) середовищі, як каталізатори використовували гексагідрат купрум (II) тетрафлуороборату Cu(BF₄)₂·6H₂O, купрум бромід CuBr та купрум ацетат Cu(CH₃COO)₂. Співвідношення кількостей солі діазонію і аніоноїдного реагенту складало 1,2:1. Сіль діазонію в реакційне середовище вводили останньою і фіксували мінімальну температуру виділення азоту, яку підтримували до повного завершення процесу. Температурний режим реакцій і виходи цільових продуктів представлені в табл. 1.

2-Хлоротіазол 1 виділяли з реакційної суміші за допомогою екстракції діетиловим етером і подальшої фракційної перегонки у вакуумі залишку після упарювання етеру. Проводили відбір фракції з Ткип. 90-950С (2 мм.рт.ст), яку охолоджували до кімнатної температури до повної кристалізації. Спостерігалось утворення безбарвних кристалів з Тпл. 84-850С (перекристалізація з хлороформу).

ХІМІКО-БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Таблиця 1 Умови проведення реакцій і виходи цільових продуктів дедіазоніювання тіазол-2-діазонієвих солей

Аніоноідний реагент	Каталітичні умови	Метод	Температура реакції (за виділенням азоту)	Вихід продукту, %
NaCl	+	А	+200С	58
	–		+250С	–
KBr	+	А	00С	63
	–		+100С	40
KSCN	+	В	–200С	85
	–		–50С	51
KSC(S)OEt	+	В	–250С	80
	–		–180С	63

Аналогічно проводили виділення 2-бромотіазолу 2, відбираючи фракцію з Ткип. 138-1440С під час вакуумної дистиляції, в результаті кристалізації якої одержали безбарвні кристали з Тпл. 170-1710С (перекристалізація з етанолу).

Сполуки 3, 4 виділяли з реакційного середовища екстракцією за допомогою діетилового етеру, після упарювання якого залишок витримували –250С до практично повної кристалізації. Одержану тверду фазу у випадку сполуки 3 перекристалізовували з етанолу, а сполуки 4 – з бензолу. Для повної очистки проводили повторну перекристалізацію.

Для синтезованих 2-тіоціанато(О-етилдитіокарбонато)тіазолів 3, 4 визначені температури плавлення та встановлені масові частки сульфуру та нітрогену за даними елементного аналізу. Фізико-хімічні константи та дані елементного аналізу сполук 3, 4 подані в табл. 2.

Таблиця 2 Фізико-хімічні константи і дані елементного аналізу 2-тіоціанато(О-етилдитіокарбонато)тіазолів 3, 4

№	Т. пл., 0С*	Знайдено		Обчислено		Формула
		S	N	S	N	
3	165-167	45.12	19.63	45.10	19.70	C ₄ H ₂ N ₂ S ₂
4	140-141	46.91	6.74	46.85	6.82	C ₆ H ₇ NOS ₃

* Сполука (3) перекристалізована з етанолу, (4) – з бензолу

Температури плавлення сполук 1, 2 співпадають з даними літератури: 2-хлоротіазол 1 – Тпл. = 850С, 2-бромотіазол 2 – 170.50С, 2-тіоціанатотіазол 3 – Т. пл. = 1660С, а 2-(О-етилдитіокарбонато)тіазол (4) – Т. пл. = 1410С.

Аналіз виходів продуктів реакції дедіазоніювання тіазол-2 діазоній хлориду (тетрафлуороборату) в присутності нуклеофілів (табл. 1), свідчить, що зі збільшенням ступеня нуклеофільності аніоноідного реагенту в ряду Cl < Br < SCN < SC(S)OEt температурний діапазон каталітичної і некаталітичної взаємодії знижується і зближується. У випадку хлорид-аніонів реакція практично не відбувається в некаталітичних умовах, а сіль діазонію зазнає конверсії за іншими маршрутами. Разом з тим, вихід 2-тіоціанатотіазолу 3 в каталітичних умовах є вищим, ніж у випадку 2-(О-етилдитіокарбонато)тіазолу 4, що суперечить встановленим раніше закономірностям зв'язку ступеня нуклеофільності аніона і виходу цільового продукту дедіазоніювання. Ймовірним поясненням даного факту є достатньо висока

реакційна здатність діазонієвого компоненту, який в умовах купрокаталітичної взаємодії з нуклеофілами активно генерує гетерильні радикали, а у присутності сильних нуклеофілів, зокрема сульфуровмісних органічних аніонів, даний процес додатково ініціюється за рахунок нуклеофільного редокс-каталізу. Підтвердженням цього є також температурний режим дедіазоніювання тетрафлуороборату тіазол-2-діазонію, який на 5–100С нижчий, ніж у випадку діазосолей на основі моноамінів бензольного та дифенілового ряду. Саме тому, активне генерування арильних радикалів зумовлює проходження конкуруючих процесів як за участю діазосполуки (азосполучення, утворення гідроксопохідних тіазолу), так і за участю нуклеофільного реагенту.

Таким чином, тіазол-2 діазоній хлорид (тетрафлуороборат) взаємодіє з неорганічними і органічними нуклеофілами в умовах реакції Гаттермана-Зандмейера аналогічно арилдіазонієвим солям, а висока нуклеофільність аніоноідного реагенту визначає достатньо ефективний перебіг процесу в некаталітичних умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nour E. A. Abdel-Sattar, Abeer M. El-Naggar, M. S. A. Abdel-Mottaleb. Novel Thiazole Derivatives of Medicinal Potential: Synthesis and Modeling. Journal of Chemistry. 2017. Vol. 2017. Article ID 4102796, 11 pages. <https://doi.org/10.1155/2017/4102796/>
2. Farouk Elsadek, M.; Mohamed Ahmed, B.; Fawzi Farahat, M. An Overview on Synthetic 2-Aminothiazole-Based Compounds Associated with Four Biological Activities. Molecules. 2021. Vol. 26. P. 1449. <https://doi.org/10.3390/molecules26051449>.

*Миколишин Уляна
Возьна Роксолана
Науковий керівник – доц. Симчак Руслан*

СОЛІ 4-СУЛЬФО(СУЛЬФАМІДО)ФЕНІЛДІАЗОНІЮ ЯК АРИЛЮЮЧІ РЕАГЕНТИ В РЕАКЦІЯХ АНІОНАРИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

Використання солей діазонію, отриманих на основі сульфанілової кислоти та її аміду, у реакціях з різними ненасиченими сполуками дозволяє вивчити вплив різних факторів на реакцію і її механізм. Метою даної роботи є дослідження галогено- та тіоціанатоарилування ненасичених сполук з використанням арилюючих реагентів тетрафлуороборатів 4-сульфо-(сульфамідо)фенілдіазонію, що відкриває нові можливості для синтезу сполук з практично корисними властивостями.

Сульфаніламідиди належать до важливого класу синтетичних протимікробних препаратів широкого спектру дії, які фармакологічно використовуються для лікування бактеріальних інфекцій людини і тварин. Такі властивості стали визначальними у формуванні завдань дослідження [2].

Реакція аніонарилювання виявилася ефективним методом введення фармакофорних груп у структуру органічних молекул. За допомогою неї було отримано біологічно активні речовини