

Дані солі добре розчинні у воді і утворюють істинні розчини.

Додавання до вказаних розчинів водного розчину спектиноміцин дигідрогенхлориду візуально не порушує гомогенності розчинів вказаних солей. Питання про наявність чи відсутність хімічної взаємодії хітозан – спектиноміцин дигідрогенхлорид потребує додаткових досліджень структури ліофілізованих зразків біоматеріалів сучасними фізико-хімічними методами.

Висновки. 1. Розроблена методика одержання біоматеріалів на основі хітозану та спектиномуцін дигідрогенхлориду у двох різних кислотних середовищах. 2. Висунута думка про перспективність їх використання в медичній практиці за умови позитивних результатів клінічних досліджень.

Список використаних джерел

1. Арзамасцев О.С. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных. 2008. № 6. С. 21–24.
2. Иващенко Л. В., Скляр А. М. Синтез біоматеріалу на основі хітозану та діамантового зеленого. Природничі науки. 2018. Вип. 15. С. 48–52.
3. Нудьга Л. А., Скрябина К. Г., Вихорева В. А., Варламова В. П. Производные хитина и хитозана и их свойства. Москва. 2002. С. 540.

УДК 547.316

DOI: 10.5281/zenodo.3551751

М. П. Фіголь

figoll@ukr.net

Ю. В. Харченко

ORCID ID 0000-0002-8960-2440

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ КЕТЕНАМІНАЛЕЙ

Фіголь М. П., Харченко Ю. В. Особливості синтезу кетенаміналей. – Природничі науки. – 2019. – **16**: 86–89.

Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка (2)

Стаття присвячена висвітленню особливостей синтезу кетенаміналей, а саме питанню знешкодження тіолів, що утворюються як побічний продукт реакції.

Ключові слова: кетенамінали, бісметилтіопохідне, тіоли, меркаптани, «solvent-free» підхід, імідазолідиніліденацетофенони, гетероциклічні сполуки.

Figol M. P., Kharchenko Yu. V. Features of the synthesis of keteneaminals. – Prirodniči nauki. – 2019. – **16**: 86–89.

Sumy State Pedagogical University named after A.S. Makarenko

The article is devoted to highlighting the features of keteneaminals synthesis, namely the problem of neutralizing the thiols, which are formed as a by-product of the reaction.

Key words: ketene aminals, bismethylthioderivative, thiols, mercaptans, «solvent-free» approach, imidazolidinylideneacetophenones, heterocyclic compounds.

Вступ. Останнім часом кетенові амінали дедалі частіше привертають увагу вчених. І це пояснюється високою реакційною здатністю даного класу органічних речовин, що в свою чергу, пов'язано з будовою їх молекул. Гетероциклічні кетенамінали мають чотири нуклеофільні центри: два атоми Нітрогену аміногруп, атом Оксигену карбонільної групи, а також α -атом Карбону. Внаслідок супряження електронно-донорної аміногрупи та карбонільної групи, вони містять високо поляризований подвійний зв'язок $C=C$ і підвищену електронну густину на α -атомі Карбону [1]. З огляду на це, дані сполуки є бінуклеофілами. Вони є класом універсальних синтетичних «будівельних блоків» для синтезу гетероциклічних та конденсованих гетероциклічних сполук, багато з яких є біологічно активними. Сполуки, котрі отримують на основі гетероциклічних кетенаміналей, мають важливе значення. Вони часто зустрічаються у фармакофорах і відіграють важливу роль у відкритті лікарських засобів та в інших галузях, що стосуються біоактивних сполук.

Таким чином, пошук нових шляхів синтезу кетенаміналей та вдосконалення існуючих є пріоритетним завданням для сучасних дослідників.

Мета статті. Вивчення особливостей синтезу кетенаміналей та вдосконалення методики синтезу імідазолідиніліденацетофенонів.

Матеріали досліджень. Ацетофенон, карбон (IV) сульфід, йодометан, натрій гідрид, етан-1,2-діамін, калій йодат, натрій гідроксид.

Методи досліджень: кристалізація, перекристалізація, органічний синтез, тонкошарова хроматографія, ЯМР аналіз.

Результати та їх обговорення. Найбільш зручним та доступним методом отримання кетенаміналей є двостадійний синтез. Першим етапом є отримання проміжних сполук – бісметилтіометиленових похідних карбонільних сполук (рис. 1).

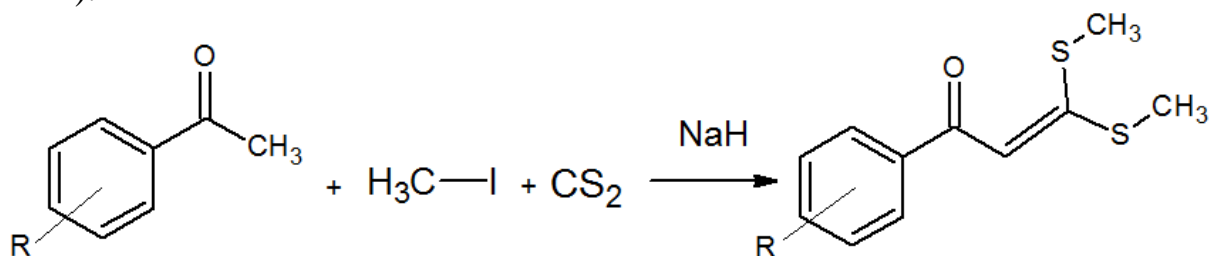


Рис. 1. Схема синтезу бісметилтіопохідних.

Цей процес можна проводити із використанням різних розчинників. Більшість органічних розчинників є токсичними і небезпечними [2]. З метою оптимізації даного процесу нами була здійснена спроба проведення синтезу незаміщеного бісметилтіопохідного із застосуванням «solvent-free» підходу, тобто без участі розчинника. Раніше [4] в ході експерименту нам не вдавалось

отримати продукт, оскільки його осадження проводилось водою, проте з внесенням змін до методики синтезу і здійснивши осадження диметилформамідом, ми отримали незаміщене бісметилтіопохідне. Вихід склав – 17,9%.

Наступним кроком стало проведення другого етапу синтезу – отримання кетенаміналей шляхом взаємодії бісметилтіопохідного з етан-1,2-діаміном (рис. 2).

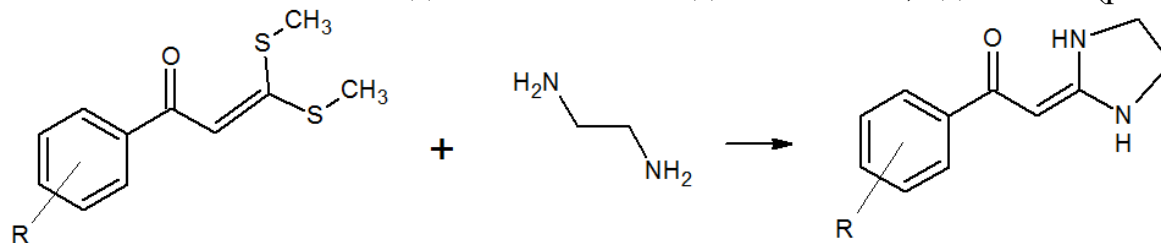


Рис. 2. Схема синтезу імідазолідин-2-іліденацетофенонів.

Дана хімічна взаємодія супроводжується утворенням побічних продуктів – газів з дуже неприємним запахом – тіолів.

Тіолами (застаріла назва меркаптани) називають похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені сульфгідрильною групою –SH. Оскільки зв'язок S–H можна вважати слабо полярним, то тіоли є погано розчинними у воді, проте добре розчинні в органічних розчинниках. Виявлення кислотних властивостей тіолів пояснюється зростаючою стійкістю тіол-іона RS^- . Важливою відмінною властивістю є дуже неприємний запах, котрий відчувається навіть при невеликих концентраціях. Вважається, що основну роль у механізмі токсичної дії тіолів відіграють гістотоксичні процеси. Реакційну здатність тіолів визначає наявність рухливого атому Гідрогену, а також неподілених електронних пар у атома Сульфуру.

Виходячи з вищезазначеного, для утилізації побічних продуктів нами було застосовано хемосорбційний метод, котрий ґрунтується на взаємодії тіолів з 10-15%-ми розчинами лугів з утворенням тіолятів лужних металів (рис.3). Утворені тіоляти при невеликому нагріванні в присутності водяного пару гідролізуються з утворенням тіолу та луку, тобто дана реакція оборотна. Для того, щоб уникнути цього, можна збільшити концентрацію розчину луку або ж контролювати температуру.

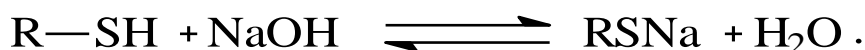


Рис. 3. Взаємодія тіолів з натрій гідроксидом.

Використання насиченого розчину калій йодату, через який пропускали гази, що утворюються в результаті реакції, виявилось також ефективним. Калій йодат є доволі сильним окисником в кислому середовищі. Ймовірними продуктами окиснення є сульфенові, сульфіннові та сульфонові кислоти, котрі менш токсичними в порівнянні з тіолами (рис. 4) [3].

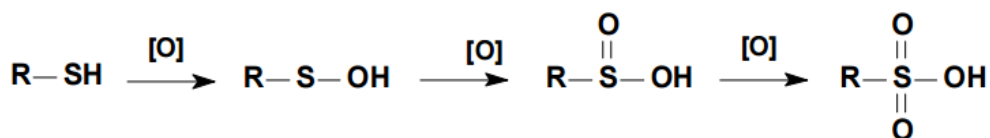


Рис. 4. Схема окиснення тиолів.

Висновки. Попит на більш чисті та ефективні шляхи синтезу органічних речовин зростає, тому пошук нових підходів до синтезу кетенаміналей, які є максимально безпечними для навколишнього середовища та дослідників є актуальним питанням для дослідження. Нами з'ясовано, що застосування «solvent-free» підходу при синтезі незаміщеного бісметилтіопхідного призводить до отримання продукту. Низький вихід продукту обумовлений недостатньою чистотою вихідних реагентів. А на другій стадії синтезу окрім основного продукту, імідазоліденіліденацетофенону, утворюються побічні продукти – тіоли. Для їх знешкодження нами було використано насичений розчин калій йодату, а також 15% розчин натрій гідроксиду. Одержані результати показали, що використання хемосорбційного методу та окиснення тиолів дає позитивні результати.

Список використаних джерел

1. Huang Z. T., Wang M. X. *The Chemistry of Enamines*. Willey: New York. 1994. P. 1303.
2. Huang Z.T., Wan M. X. *Heterocyclic Ketene Aminals // Heterocycles*. 1994. № 2. P. 21.
3. Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. № 5. С. 53–56.
4. Фіголь М. П., Харченко Ю. В. Реалізація підходу «зелена хімія» при синтезі кетенаміналей // *Актуальні питання дослідження довілля: Мат. VIII Міжнар. наук. конф., м. Суми, 25 листопада 2019 р., Суми, 2019. С. 226–229.*

УДК 547.316

DOI: 10.5281/zenodo.3551753

Ю. В. Харченко

ORCID ID 0000-0002-8960-2440

О. В. Лисенко

lysenkooleh34@gmail.com

Т. Є. Лисенко

show.tatti@gmail.com

ІМІДАЗОЛІДИНІЛІДЕНАЦЕТОФЕНОНИ В РЕАКЦІЇ З БЕНЗИЛІДЕНАЦЕТОФЕНОНАМИ

Харченко Ю. В.¹, Лисенко О. В.¹, Лисенко Т. Є.² Імідазоліденіліденацетофенони в реакції з бензиліденацетофенонами. – *Природничі науки*. – 2019. – 16: 89–93.

¹ Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка

² Сумський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

Стаття присвячена дослідженню взаємодії імідазоліденіліденацетофенонів з бензиліденацетофенонами.