

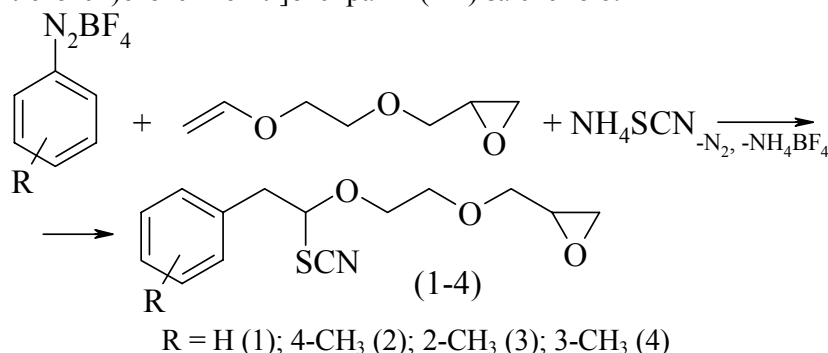
ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ ВІНІЛОКСИЕТИЛОВОГО ЕТЕРУ ГЛІЦИДОЛУ

Попередніми дослідженнями встановлено, що в реакцію тїоціанатоарилування можуть вступати ненасичені субстрати, які містять в своєму складі два реакційні центри – кратний зв'язок та оксиранове кільце. На прикладі алїлгліцидилового етеру показано, що тїоціанатоарилування відбувається за участю подвійного зв'язку даної ненасиченої сполуки [1] з утворенням (2-тїоціанато-3-арилпропоксиметил)оксиранів, серед яких виявлені сполуки з ефективними антимікробними властивостями [2,3].

З метою порівняння реакційної здатності алїльних та вінільних похідних в реакціях тїоціанатоарилування нами вперше досліджено вінілоксиетилловий етер гліцидолу.

Враховуючи присутність у молекулі вінілоксиетиллового етеру гліцидолу двох реакційних центрів та здатність SCN-групи до прояву амбїдентності, можна було очікувати різні варіанти проходження реакції як за участю кратного зв'язку з утворенням продуктів тїоціанатоарилування та (або) ізотїоціанатоарилування [4], так і за участю оксиранового кільця з його розкриттям або заміною атому кисню атомом сульфуру [5-7].

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонїю взаємодїють з вінілоксиетилловим етером гліцидолу в присутності тїоціанат-анїону у водно-ацетоновому середовищі (1:3) із виділенням азоту діазогрупи і приєднанням арильної і тїоціанатної груп до кратного зв'язку з утворенням адуктів 2-[2-(1-тїоціанато-2-арилетокси)етоксиметил]оксиранів (1-4) за схемою:



Реакція відбувається при $-25 \div -35^{\circ}\text{C}$ і каталізується тетрафлуороборатом або ацетатом купруму (II). Знайдено оптимальне співвідношення реагентів сіль діазонїю – ненасичена сполука – тїоціанат амонїю – каталізатор, що складає 1.2:1:1.4:0.1. Виходи адуктів 2-[2-(1-тїоціанато-2-арилетокси)етоксиметил]оксиранів складають 35-45%. Реакція також супроводжується побічними процесами – утворенням ізотїоціанатоаренів у кількості 9-11%, які були ідентифіковані за відповідними арилтїосечовинами, а також тїоціанатоаренів і смолоподібних речовин невстановленої будови.

Виходячи з результатів тїоціанатоарилування вінілбутилового етеру [8,9] й алїлгліцидилового етеру [1,2], представляло інтерес дослідити перебіг даної реакції в некаталїтичних умовах. Встановлено, що у цьому випадку реакція відбувається при значно більш високій температурі ($0 \div 5^{\circ}\text{C}$), а виходи 2-[2-(1-тїоціанато-2-арилетокси)етоксиметил]оксиранів знижуються до 10-23% і дещо зростають виходи ізотїо- та тїоціанатоаренів (на 15-17%). Введення в реакцію ненасиченої сполуки в кількості, що в 1.5-2 рази перевищує знайдене оптимальне співвідношення, не приводить до збільшення виходу цільового продукту і скороченню часу перебігу реакції.

Таким чином, за реакційною здатністю в реакції тїоціанатоарилування вінілоксиетилловий етер гліцидолу поступається вінілбутиловому етеру [8], але, на відміну від останнього, не дає суміші продуктів тїоціанато- і ізотїоціанатоарилування.

Виходи, константи, дані елементного аналізу синтезованих речовин (1-4) подані в таблиці 1.

Виходи, константи і дані елементного аналізу 2-[2-(1-тіоціанато-2-арилетокси)етоксиметил]оксиранів (1-4)*

№ п/п	Вихід, %*		Т.кип., °С (1 мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
	А	Б				знай-дено	обчис-лено	N	S		N	S
1	45	23	71-73	1.5554	1.2126	73.99	74.23	4.97	11.43	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ S	5.01	11.48
2	38	13	75-77	1.5586	1.2055	78.53	78.88	4.72	10.88	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ S	4.77	10.93
3	42	18	83-85	1.5606	1.2099	78.48	78.88	4.71	10.89	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ S	4.77	10.93
4	35	10	81-83	1.5558	1.2016	78.46	78.88	4.73	10.88	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ S	4.77	10.93

Будову синтезованих сполук (1-4) підтверджують дані ІЧ і ЯМР ¹H спектроскопії. ІЧ спектри сполук (1-4) містять смуги поглинання тіоціанатної групи в ділянці 2160-2164 см⁻¹. Кінцева епоксигрупа проявляється смугами поглинання при 910, 1250, 3000 і 3050 см⁻¹ [10].

Спектри ЯМР ¹H речовин (1-4) містять сигнали протонів ароматичних ядер в ділянці 7.39-6.85 м.д (мультиплет). Протони СН-груп, зв'язаних з тіоціанатною групою утворюють дублети дублетів при 3.97-3.95 м.д. з константами спіні-спінової взаємодії 7-8 Гц, а протони СН₂-груп, зв'язаних з ароматичними ядрами разом з протонами СН-груп гліцидильного фрагменту – мультиплет при 3.44-2.99 м.д. СН₂-групи епоксидного кільця характеризуються двома квартетами в ділянці 2.74-2.71 м.д. (цис-протон) та 2.57-2.55 м.д. (транс-протон). Сигнали протонів метиленових груп, розміщених між двома атомами кисню утворюють два мультиплети при 3.94-3.75 м.д. та 3.73-3.58 м.д. [11] (таблиця 2).

Таблиця 2.

Дані ЯМР ¹H спектрів 2-[2-(1-тіоціанато-2-арилетокси) етоксиметил] оксиранів (1-4)

№	Хімічний зсув, δ м.д.						
	Ar		-CH(SCN)	-OCH ₂ - CH ₂ O-			R
1	7.39-7.21 м	4.21 д.д (J _{HH} 2 Гц)	3.95 д.д (J _{HH} 7 Гц)	3.70-3.59 м 3.87-3.79 м	3.41-3.09 м	2.71 кв (Н-цис) 2.55 кв (Н-транс)	-
2	7.22-6.95 м	4.22 д.д (J _{HH} 2 Гц)	3.97 д.д (J _{HH} 8 Гц)	3.72-3.60 м 3.89-3.81 м	3.36-3.05 м	2.72 кв (Н-цис) 2.55 кв (Н-транс)	2.24 с
3	7.15-6.82 м	4.22 д.д (J _{HH} 2 Гц)	3.97 д.д (J _{HH} 7 Гц)	3.73-3.62 м 3.94-3.82 м	3.44-2.99 м	2.74 кв (Н-цис) 2.57 кв (Н-транс)	2.27 с
4	7.29-7.05 м	4.22 д.д (J _{HH} 2 Гц)	3.96 д.д (J _{HH} 7 Гц)	3.69-3.58 м 3.84-3.75 м	3.41-3.09 м	2.71 кв (Н-цис) 2.56 кв (Н-транс)	2.29 с

В результаті проведених досліджень встановлено, що вінілоксиетиловий етер гліцидолу вступає в реакцію тіоціанатоарилування при використаних нами умовах аналогічно алілгліцидиловому етеру, тобто утворює продукти приєднання арильної та тіоціанатної груп до кратного зв'язку ненасиченої сполуки.

Таким чином, реакційна здатність вінілоксиетилового етеру гліцидолу в процесі тіоціанатоарилування є нижчою ніж алілгліцидилового етеру. Це, насамперед, зумовлено значно вищою здатністю вінілоксиетилового етеру до утворення полімерних продуктів в умовах реакції.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у тонкій плівці на спектрофотометрі SPECORD M80. Спектри ЯМР ¹H зняті в CDCl₃ на приладі Varian VXR-300, робоча частота 300 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС.

Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент: гексан – хлороформ 5:2).

* Примітка: А – каталітичні умови, Б – некаталітичні умови.

[2-(1-тіоціанато-2-фенілетокси)етоксиметил]оксиран (I)

До 0.10 моль вінілоксиетилового ефіру гліцидолу, 0.014 моль тетрафлуороборату купруму (II) і 0.14 моль тіоціанату амонію в 150 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали протягом 30-40 хвилин 0.12 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $-25\div-35^{\circ}\text{C}$ протягом 2.5 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після упарювання діетилового етеру і розгонки залишку у вакуумі одержали 1.22 г фенілізотіоціанату (9%) і 12.57 г (45%) речовини (I) із т. кип. $71-73^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.) d_{20}^{4} 1.2126, n_D^{20} 1.5554. ІЧ-спектр (ν , cm^{-1}): 2160 (SCN); 910, 1250, 3000 і 3050 cm^{-1} (оксиранове кільце).

Знайдено, %: N 4.97, S 11.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$. Обчислено, %: N 5.01, S 11.48.

Аналогічно отримані речовини (2-4).

Література

1. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с аллилглицидиловым эфиром в присутствии роданид-иона // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 999-1001.
2. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Власик Л.И., Горбовой П.М., Блиндер А.В. Синтез, антибактериальные и антигрибковые свойства (2-тиоцианато-3-арилпропоксиметил)оксиранов // Хим.-фарм. журн. – 1999. – Т. 33. – Вып. 1. – С. 22,23.
3. Грищук Б.Д., Горбовый П.М., Загричук Г.Я., Блиндер А.В., Власик Л.И. Синтез (2-тіоціанато-3-аренпропоксиметил)оксиранів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія:Хімія. – 1998. – Вып. 2. – С. 16-20.
4. Pataj S. The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives. – Jerusalem – 1977. – Pt. 11. – P. 819-886.
5. Недоля Н.А., Кудрякова Р.Н., Трофимов Б.А. Присоединение четыреххлористого углерода к винилоксиэтилового эфиру глицидола. // Журн. орг. химии. – 1986. – Т. 22. – Вып. 6. – С. 1153-1155.
6. Недоля Н.А., Хилько М.Я., Миналева А.И., Трофимов Б.А. Виниловые эфиры, содержащие эпоксигруппу. XIV. Реакция с оксимами. //Журн. орг. химии. – 1987. – Т. 23. – Вып. 7. – С. 1426-1429.
7. Недоля Н.А., Хилько М.Я., Трофимов Б.А., Сигалов М.В. Виниловые эфиры, содержащие эпоксигруппу. XVI. Взаимодействие винилоксиэтилового эфира глицидола с ацеталями. //Журн. орг. химии. – 1988. – Т. 24. – Вып. 5. – С. 935-938.
8. Грищук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Загричук Г.Я., Каспрук Б.И. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с винилбутиловым эфиром в присутствии хлоридов, бромидов, роданидов щёлочных металлов и аммония. //Ж. общ. химии. – 1996. – Т. 66. – Вып. 4. – С. 639-642.
9. Грищук Б.Д., Власык Л.И., Блиндер А.В., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Синтез и противомикробные свойства 1-хлор(бром, тиоцианато)-1-бутокси-2-арилэтанов. //Хим.-фарм. журнал. – 1996. – Т. 30. – № 10. – С. 25-27.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. – С. 26-41.
11. Корнилов М.Ю., Кутров Г.П. Ядерный магнитный резонанс в химии. – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1985. – 199 с.

Оксана Олійник

наук. керівник – доц. Л.С. Барна

ДИДАКТИЧНА ГРА ЯК ЗАСІБ АКТИВІЗАЦІЇ НАВЧАЛЬНО-ПІЗНАВАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ УЧНІВ НА УРОКАХ БІОЛОГІЇ

Розвиток суспільства на сучасному етапі значною мірою залежить від піднесення активності людини в сфері освіти, навчання. Пізнавальна активність особистості є однією з умов її духовного розвитку. Оволодіння духовною культурою суспільства певною мірою впливає на ієрархію потреб, мотивів, інтересів суспільства, що в свою чергу обумовлює якість не тільки професійної роботи, а й характер занять у вільний час, що є, з одного боку, умовою для задоволення духовних потреб особистості, а з іншого боку є засобом її самореалізації, самовиявлення.

Пізнавальна активність учнів є важливим показником ефективності навчально-виховного процесу школи, оскільки вона: стимулює розвиток самостійності учнів, їхній творчий підхід до оволодіння змісту освіти; забезпечує сприятливий мікроклімат для учнів; спонукає вчителів до самоосвіти, пошуку шляхів досягнення високих результатів у навчанні, оскільки є своєрідним показником педагогічної майстерності вчителя, його вміння організувати педагогічну діяльність.

Одним із шляхів активізації навчально-пізнавальної діяльності учнів є використання дидактичної гри в навчально-виховному процесі.

Дидактична гра є одним з головних компонентів динаміки навчального процесу, активізації навчальної діяльності, розвитку самостійності і формування широких пізнавальних інтересів у