

екологічному, естетичному і оздоровчому вихованню [1, s. 151-324; 2, s. 133-175] та такій організації вільного часу, яка забезпечує різнобічний розвиток особистості [7].

Література:

1. K. Denek. *Poznawczo-wychowawcze aspekty działalności krajoznawczo-turystycznej we współczesnej szkole*. Koszalin 1981.
2. K. Denek. *Krajoznawstwo i turystyka w wychowaniu dzieci i młodzieży*. Warszawa 1989.
3. Podemski K., Ziółkowski M. Czy Wielkopolska jest (społecznie) bliżej Europy? „Przegląd Wielkopolski” nr 3 (65) 2004.
4. Denek K. *Ku dobrej edukacji*. Toruń, 2005.
5. K. Denek. *Ojczyzna. Podstawowa wartość edukacji kulturalnej, regionalnej i krajoznawczo-turystycznej (w:) Edukacja kulturalna w życiu człowieka, (red.) D. Jankowski*. Kalisz 1999, s. 95-105.
6. K. Denek. *Wycieczki we współczesnej szkole*. Poznań 1997.
7. Kazimierz Denek. *Axiologie und Teologie der Ausbildung im Kreise der Schulteorie und - praxis (w;) Aktuelle Probleme der Pädagogik in Polen*. Hrsg. von J.F. Malerne. Pulheim 1997, S. 103-127.
8. K. Denek. *O nowy kształt edukacji*. Toruń 1998., 2004. - С. 110 – 116.

Реакції N-хлор- N-алкоксикарбаматів та N-хлор- N-алкоксисечовин з трет-бутанолом

А.О. Зубкова, ст. гр. 53 ПГФ,
Є.О. Клоц, канд. хім. наук, доцент,
О.В. Циганков, канд. хім. наук

Кіровоградський державний педагогічний університет ім. Володимира Винниченка

Вчені зі США виявили, що препарат гідроксисечовина викликає загибель бактеріальних клітин. Ця сполука призводить до того, що бактерії починають продукувати токсичні для їх організму сполуки, і таким чином відбувається елімінація небезпечних мікроорганізмів. Відкриття американців наводить на думку про існування низки антибіотиків, які діють аналогічно до гідроксисечовини. Сама гідроксисечовина протягом багатьох років застосовується при вивченні наслідків інгібування реплікації ДНК у дріжджів, ссавців і бактерій *E. coli*. Крім того, дана сполука іноді використовується в хіміотерапії з метою попередження розвитку ракових пухлин.

До того ж *N,N*-діалкоксипохідні сечовин і карбаматів є вихідними сполуками для отримання синтетично важливого класу сполук – *NH-N,N*-діалкоксиамінів, які здатні генерувати відносно стійкі *N,N*-діалкоксиамідильні радикали та алкоксинітренієві іони, з яких подальшими перетвореннями отримують інші типи органічних сполук, наприклад триалкоксиаміни та тетраалкоксигідразини [2].

Отже, розробка методів і вдосконалення методик синтезу таких похідних *N*-гідроксисечовини, як *N,N*-діалкоксиаміди, з подальшим скринінгом цих сполук на біологічну активність на сьогодні є досить актуальним.

При алкоголізі *N*-хлор-*N*-алкоксисечовин і *N*-хлор-*N*-алкоксибензамідів первинними спиртами, *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматів первинними або ж вторинними спиртами у присутності AgO_2CCF_3 селективно перебігає нуклеофільне заміщення біля трьохвалентного атома Нітрогену гемінальної системи *O-N-Cl*, яке приводить до

утворення *N,N*-діалкоксиамідів; описано можливість алкоголізу *N*-хлор-*N*-алкоксисечовин вторинними спиртами, алкоголіз *N*-хлор-*N*-алкоксибензамідів вторинними спиртами не відомий. Аналогічно алкоголіз *N*-хлор-*N*-алкоксиамідів третинними спиртами в літературі не описано взагалі. Проте відомо, що спроба отримати *N*-трет-бутилокси-*N*-алкоксиаміди, шляхом трет-бутанолізу найближчих аналогів *N*-хлор-*N*-алкоксиамідів – *N*-ацилокси-*N*-алкоксисечовини і *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматів виявилася невдалою [4].

Взаємодія *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматів з трет-бутанолом

Попередньо розроблений нами новий метод синтезу *N,N*-діалкоксикарбаматів, а саме – алкоголіз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматів в середовищі відповідного спирту і у присутності аргентуму трифлуорацетату, дозволив отримувати навіть стерично завантажених метил-*N,N*-ді(ізо-пропілокси)карбамат, що підтверджувало вірогідність перебігу нуклеофільного заміщення біля атома Нітрогену за S_N1 -механізмом. Це навело нас на думку, що за цим методом можна отримувати інші представники стерично завантажених *N,N*-діалкоксикарбаматів, шляхом алкоголізу *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматів третинними спиртами, наприклад, в умовах трет-бутанолізу. І, дійсно, трет-бутаноліз метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамату в присутності AgO_2CCF_3 при кімнатній температурі в середовищі третинного спирту дозволило отримати з помірним виходом відповідний метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-метоксикарбамат (схема 1), який являє собою безбарвну рідину [1].

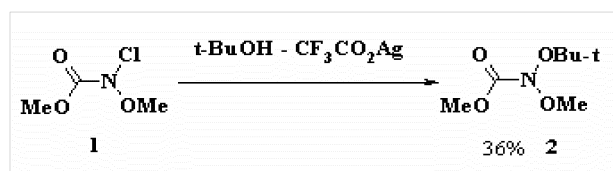


Схема 1

Будову синтезованого *N,N*-діалкоксикарбамату 2 підтверджено даними спектру ЯМР¹H та даними елементного аналізу. У спектрі ЯМР¹H присутні синглети протонів MeON-групи (3,697 м.д.) і MeO₂C-групи (3,865 м.д.), а також характеристичні сигнали протонів трет-бутилоксигрупи (синглет 1,322 м.д.).

Аналогічно, при трет-бутанолізі метил-*N*-хлор-*N*-етоксикарбамату, також спостерігається утворення *N*-трет-бутилокси-*N*-метоксиурилану 4, проте дещо з меншим виходом, до того ж в даному випадку спостерігається утворення у майже слідовій кількості *N,N*-біс(метоксикарбоніл)-*N*-етоксиімиду (схема 2).

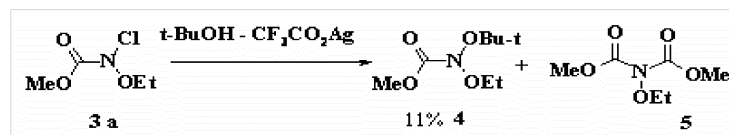


Схема 2

Утворення імиду 4, вірогідно, обумовлено фрагментацією нітрениєвого катіону А, до більш стабільного ацильного катіону В, яка відбувається паралельно з атакою молекули спирту на нітрениєвий катіон А. Катіон В ацилює молекулу непрореагуваного *N*-хлор-*N*-етоксиуретилану 3а, по атому Нітрогену з утворенням *N*-хлор-*N*-алкоксиамонієвих солей С, які далі перетворюються в *N,N*-біс(метоксикарбоніл)-*N*-алкоксиімиди 10 і 11 (схема 3) [5].

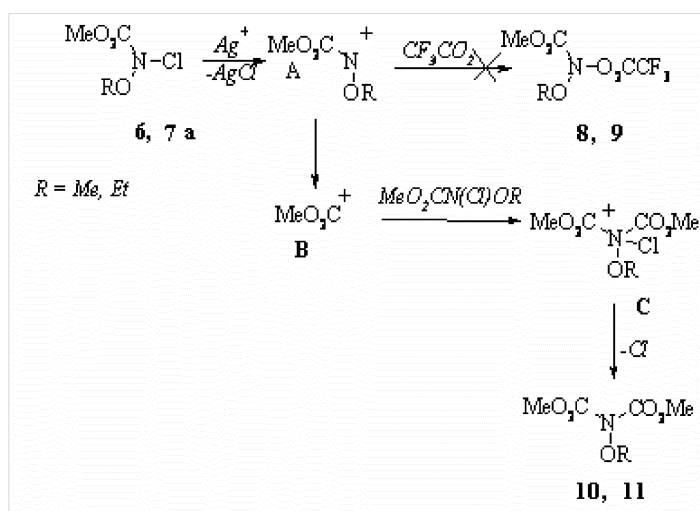


Схема 3

Третбутаноліз *N,N*-діалкоксисечовин

Дослідивши на декількох прикладах реакцію взаємодії фенілглюксалою з різними *N*-алкоксисечовинами ми поставили собі за мету дослідити взаємодію його також із *N,N*-діалкоксисечовинами. І, в межах дослідження цього питання, розглянули відомі методи синтезу *N,N*-діалкоксисечовин.

N,N-діалкоксисечовини одержують алкохолізом відповідних *N*-хлор-*N*-алкоксиамідів однак з трет-бутанолом реакція не проходить через стеричні перепони S_N2 механізму нуклеофільного заміщення біля атому Нітрогену.

Нами було запроновано для одержання *N*-третбутоксид-*N*-метоксисечовин проводити алкохоліз *N*-хлор-*N*-алкоксисечовин в присутності трифторацетату срібла для переходу до S_N1 - механізму нуклеофільного заміщення біля атому Нітрогену.

Трет-бутаноліз *N*-хлор-*N*-метоксисечовин 12 і 14 за цією методикою дозволив одержати *N*-трет-бутоксид-*N*-метоксисечовини 13 і 15. Будова даних сполук була підтверджена за допомогою спектрів ПМР, мас-спектрів, а для *N*-трет-бутоксид-*N*-метоксисечовини 13 був зроблений рентгеноструктурний аналіз (Рис. 1).

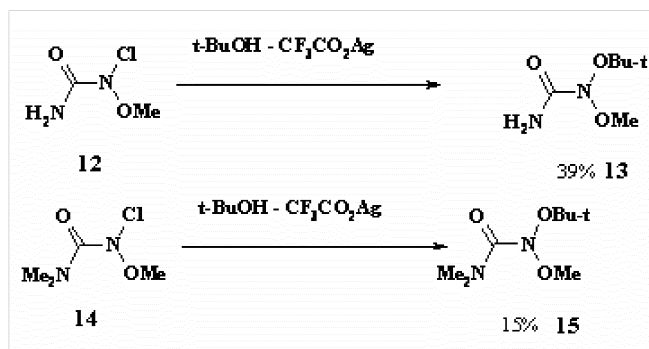


Схема 4 - Трет-бутаноліз *N*-хлор-*N*-метоксисечовин в присутності трифторацетату срібла

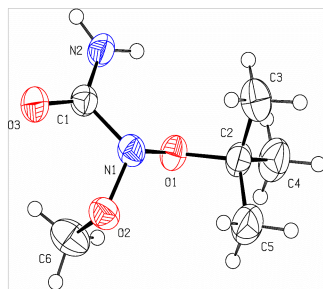


Рисунок 1 - Будова *N*-трет-бутоксид-*N*-метоксисечовини 13 у відповідності до даних РСА

Слід зазначити, що в сечовині 13 один з атомів Нітрогену, N² в групі NH₂ має пласку конфігурацію, а атом Нітрогену *N,N*-діалкоксиаміно групи має високу ступінь пірамідальності.

Метильна та трет-бутильна групи мають відповідно *ap* і *sp*-орієнтації відносно неподіленої пари електронів (НЕП) атому N(1) (торсійні кути Lp(N1)-N(1)-O(1)-C(1) -178° і Lp(N1)-N(1)-O(2)-C(6) 19°, де Lp(N1) – ідеалізоване положення НЕП атому N(1)). Амідна група орієнтована практично перпендикулярно до НЕП атому N(1) (торсійний кут Lp(N1)-N(1)-C(1)-O(3) -83°), що, окрім *n*- π спряження, стабілізовано утворенням зменшеного внутрішньомолекулярного атрактивного контакту H(2b)...O(1) 13 Å, котрий неможна класифікувати як водневий зв'язок через мале значення кута N(2)-H(2b)...O(1) 105°. Трет-бутильна група знаходиться в загальмованій конформації відносно зв'язку N(1)-O(1) (торсійний кут N(1)-O(1)-C(2)-C(3) -61,3(2)⁰).

У кристалі молекули зв'язані в центросиметричні димери водневими зв'язками N(2)-H(2a) O(3ⁱ) [i: -x, 1-y, -z] (H...O 2,11 Å, N-H...O 172⁰).

У сечовині 13 яскраво виражена нееквівалентність зв'язків N-C(=O): зв'язок N(1)-C(1) 1,438(3) Å довший, ніж зв'язок N(2)-C(1) 1,322(3) Å. Це вказує на більш високий ступінь супряження групи C=O з sp² гібридизованим атомом N(2), ніж з sp³ гібридизованим атомом N(1). Аналогічна нееквівалентність карбамойльних зв'язків N-C(=O) раніше була встановлена для *N,N*-диметоксисечовини. Як видно з наведених даних, природа *N*-алкоксигрупи не впливає на нееквівалентність карбамойльних зв'язків N-C(=O) [3].

Таким чином – вперше встановлено можливість нуклеофільного заміщення біля атома Нітрогену в *N*-хлор-*N*-алкоксисечовинах та в *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматах в умовах їх алкохолізу третинними спиртами.

Розроблено нові синтетично зручні методики синтезу стерично завантажених *N,N*-діалкоксикарбаматів і *N,N*-діалкоксисечовин із відповідних *N*-хлор-*N*-алкоксипохідних карбаматів і сечовин трет-бутанолізом останніх у присутності трифлуорацетату срібла.

Синтезовано стерично завантаженою *N*-метокси-*N*-трет-бутилоксисечовину, встановлено параметри пірамідальності атома Нітрогену O-N-O гемінальної системи, довжини зв'язків та значення валентних кутів.

Синтез *N*-хлор-*N*-алкоксисечовин (загальна методика). До розчину 1 ммоль *N*-алкоксисечовини у 5 мл сухого дихлорметану при -25⁰С додавали розчин 2 ммоль *t*-BuOCl у 3 мл сухого дихлорметану, витримували упродовж 0,5 години при 20⁰С, видаляли розчинник у вакуумі при 20 мм рт. ст. і 20⁰С, залишок витримували при 1 мм рт. ст. і 20⁰С.

***N*-трет-бутилокси-*N*-метоксисечовина.** До розчину 0,410 г (1,856 ммоль) CF₃CO₂Ag в суміші 7 мл *t*-BuOH і 3 мл Et₂O при -24⁰С додали розчин 0,190 г (1,523 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксисечовини в 3 мл *t*-BuOH. За 18 годин підняли температуру

реакційної суміші до 16⁰С, відфільтрували осад AgCl, промивали його 8 мл Et₂O. З об'єднаного фільтрату видалили розчинник за допомогою вакууму 5 мм рт. ст., до залишку додали 0,19 г (2,317 ммоль) AcONa у 5 мл MeOH. Випарили реакційну суміш у вакуумі 30 мм рт. ст., залишок проекстрагували 15 мл CH₂Cl₂. Екстракт сушили MgSO₄, відфільтрували MgSO₄, промили 5 мл CH₂Cl₂. З об'єднаного фільтрату видалили розчинник за допомогою вакууму, залишок промили 2 мл холодного (5⁰С) гексану, висушили у вакуумі 5 мм рт. ст. Залишок проекстрагували 15 мл CH₂Cl₂. Екстракт профільтрували і видалили розчинник за допомогою вакууму 30 мм рт. ст., висушили у вакуумі 5 мм рт. ст. Одержано 0,0859 г (34,8 %) *N*-трет-бутилокси-*N*-метоксисечовини 13, безбарвні кристали, т. пл. – 84–86⁰С (CH₂Cl₂ -гексан). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,36 с, (9H, NOCMe₃), 3,72 с, (3H, NOMe), 5,50 розш.с, (1H, NH), 5,95 розш.с, (1H, NH). ІЧ-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3427 (NH), 1712 (C=O). Мас-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{відн.}(%)): 163 [M+H]⁺ (10), 57 *t*-Bu⁺ (100). Мас-спектр (FAB, K⁺, m/z, I_{відн.}(%)): 201 [M+K]⁺ (34), 57 *t*-Bu⁺ (100). Знайдено, %: N 17,09. C₆H₁₄N₂O₃. Обчислено, %: N 17,27.

Кристали 13 моноклінні, C₁₆H₁₄N₂O₃, при 298 К *a* = 14,429(5) Å, *b* = 6,332(2) Å, *c* = 10,334(5) Å, V = 892,6(6) Å³, M_r = 162,19, Z = 4, просторова група P2₁/c, d_{обч} = 1,207 г/см³, ρ(MoKα) = 0,10 мм⁻¹, F(000) = 352. Параметри елементарної частини простору та інтенсивності 6089 відображень (1761 незалежних, R_{int} = 0,059) поміряні на автоматичному чотирьохцикловому дифрактометрі «Xcalibur 3» (MoKα, графітовий монохроматор, CCD детектор, ω-сканування, 2θ_{макс} = 60,88°).

Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELX-97. Положення атомів Оксигену розраховані геометрично і уточнені за допомогою моделі «вершника» з U_{ізо} = nU_{екв} несущого атому (n=1,5 для метильних груп і n=1,2 для інших атомів Гідрогену). Структура уточнена по F² повноматричному МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR₂ = 0,099 по 1761 віддзеркаленням (R₁ = 0,044 по 988 віддзеркаленням с F>4σ(F), S = 0,97).

***N*-Хлор-*N*-алкоксикарбамати** (типова методика). До розчину 5 ммоль відповідного *N*-алкоксикарбамата в 6 мл CH₂Cl₂ при -20⁰С додавали 10 ммоль Bu^tOCl в 3 мл CH₂Cl₂, витримували 0,5 год при 20⁰С, упарили у вакуумі (10 Торр), витримали 10 хв при 3 Торр.

Метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-метоксикарбамат

До розчину 0,769 г (5,5095 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата в 9 мл трет-бутанола при 18⁰С прикапали при енергичному перемішуванні розчин 1,386 г (6,061 ммоль) CF₃CO₂Ag в 3 мл Et₂O, витримували реакційну суміш в темряві при 18⁰С, потім відфільтрували осад AgCl, промили 9 мл Et₂O, об'єднаний фільтрат упарили у вакуумі при 1) 30 мм рт. ст., 2) при 5 мм рт. ст. Залишок розчинили в 3 мл MeOH, перемішували з 0,560 г (6,5 ммоль) AcONa, потім реакційну суміш упарили у вакуумі 16 мм рт. ст., залишок проекстрагували сумішшю 7мл CH₂Cl₂ і 7 мл C₆H₁₄, екстракт упарили у вакуумі, залишок проекстрагували 8 мл C₆H₁₄, гексановий екстракт упарили у вакуумі, залишок переганяли на розгонці при 5 мм рт. ст. і температурі бані 65 – 70⁰С. Отримано 0,3496 г (35,8 %) метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-метоксикарбамата. Прозора рідина. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃): 1,322 (с, 9H, NOBu-t), 3,697 (с, 3H, NOMe), 3,865 (с, 3H, CO₂Me). Знайдено, (%): C 47,62; H 8,39; N 7,81 C₇H₁₅NO₄. Обраховано (%): C 47,45; H 8,53; N 7,90.

Література:

1. Barton D.H. Preparation and Thermal Decomposition of *N,N'*-Diacyl-*N,N'*-Dialkoxyhydrazines: Synthetic Applications and Mexanistic Insights / Barton D.H., Almeida M.V., Bytheway I., Ferreira J.A., Hall M.B., Liu W., Taylor D.K., Thomson L. // J. Am. Chem. Soc. –1995. – Vol. 117. – P.4870 – 4874.

2. Cavanagh K.L. S_N2 substitution reaction at the amide nitrogen in the anomeric mutagens, N-Acyloxy-N-alkoxyamides / Cavanagh K.L., Glover S.A., Price H.L., Schumacher R.R. // Aust. J. Chem. – 2009. – Vol. 62. – P. 700 – 710.
3. Gerdes R.G. N-Acetoxy-N-alkoxyamides – a New Class of Nitrenium Ion Precursors which are Mutagenic / Gerdes R.G., Glover S.A., Have I.F., Rowbottom C.A. // Tetrahedron Lett. – 1989. – Vol. 30, N 20. – P. 2649-2652.
4. Glover S.A. Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity / Glover S.A. // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54, N 26. – P. 7229-7271.
5. Shtamburg V.G. New approach to *N,N*-dialkoxy-*N'*-arylureas and *N,N*-dialkoxy-carbamates / Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Gerasimenko M.V., Mazepa A.V., Kostyanovsky R.G. // Mendeleev Commun. – 2011. – Vol. 21, N 2. – P. 50 – 52.

Анотація

Препарат гідроксисечовина викликає загибель бактеріальних клітин. Ця сполука призводить до того, що бактерії починають продукувати токсичні для їх організму сполуки, і таким чином відбувається елімінація небезпечних мікроорганізмів. Це наводить на думку про існування низки антибіотиків, які діють аналогічно до гідроксисечовини. Сама гідроксисечовина протягом багатьох років застосовується при вивченні наслідків інгібування реплікації ДНК у дріжджів, ссавців і бактерій *E. coli*. Крім того, дана сполука іноді використовується в хіміотерапії з метою попередження розвитку ракових пухлин. Дана робота присвячена розробці методів і вдосконаленню методик синтезу таких похідних *N*-гідроксисечовини, як *N,N*-діалкоксиаміди, з подальшим скринінгом цих сполук на біологічну активність. У тезах коротко представлений огляд літератури, що стосується методик синтезу похідних *N*-гідроксисечовини. Також наведені методики синтезу *N*-хлор-*N*-алкоксисечовин та *N*-Хлор-*N*-алкоксикарбаматів та висновки, що стосуються розробки нових зручних методик синтезу стерично завантажених *N,N*-діалкоксикарбаматів і *N,N*-діалкоксисечовин із відповідних *N*-хлор-*N*-алкоксипохідних карбаматів і сечовин трет-бутанолізом останніх у присутності трифлуорацетату срібла.

Екологічні аспекти використання лакофарбових матеріалів на водо дисперсійній основі

О.М. Ільків ст. 53 гр

природничо-географічного факультету

О.В. Терещенко, к.х.н.

Кіровоградській державний педагогічний університет ім. Володимира Винниченка

В статті розглянуті основні напрямки розвитку сучасної української лакофарбової промисловості. З кожним роком вимоги до лакофарбових матеріалів в Україні зростають, тому важливо використовувати матеріали, що відповідають умовам якості та екології. Досліджено, що вітчизняна продукція, яка виготовляється в Україні, має високий технічний рівень, якість та асортимент, що повністю задовольняє потреби населення. Дослідженні нормативні показники якості зразків вододисперсійних матеріалів, що свідчить про високу якість та збільшення споживання лакофарбової продукції.

Сучасний ринок лакофарбових матеріалів (ЛФМ) України досить насичений. Принциповою особливістю ринку є посилення ролі технічного рівня і якості продукції, яка виготовляється, що цілком задовольняло б потреби населення. Слід зазначити, що частка ЛФМ вітчизняних виробників на ринку України превалює. Сьогодні частка вітчизняної продукції на ринку складає близько 60 % у ціновому вираженні й відповідно питома частка імпортованих ЛФМ складає 40 %. Потреби в ЛФМ, за оцінками