УДК 547.495.2

В.Г. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ДНУ, г. Днепропетровск,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, ***Б.В. УСПЕНСКИЙ,***
В.В. ШТАМБУРГ, НТУ «ХПИ», г. Харьков,
И.П. ТОРУБАРА, ДНУ, г. Днепропетровск,
Р.И. ЗУБАТЮК, канд. хим. наук, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков.

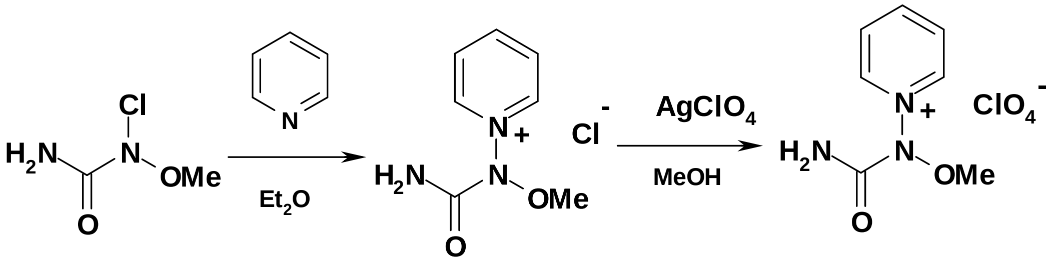
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СОЛЕЙ *N*-(1-ПИРИДИНИЙ)-*N*-АЛКОКСИМОЧЕВИН И *N*-(1-ПИРИДИНИЙ)-*N*-АЛКОКСИАМИНОВ И ИХ СВЯЗЬ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Встановлені за допомогою РСА пірамідальна конфігурація атома нітрогену у солях *N*-(1-пірідиній)-*N*-алкоксисечовин та у *N*-(1-пірідиній)-*N*-алкоксіамінів, скорочення зв’язків N-O та подовження зв‘язків $N-N^+$, а також доведена можливість перебігу нуклеофільного заміщення біля атому нітрогену свідчать про домінування у цих видах $O-N-N^+$ гемінальних систем n_O-σ^*_{N-N} аномерного ефекту.

In *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)ureas and in *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)amines salts the pyramidal configuration of nitrogen, shortening of N-O bond and lengthering of $N-N^+$ bond have been established by XRD method. This fact and the found possibility of nucleophilic substitution at the nitrogen atom point on n_O-σ^*_{N-N} anomeric effect domination in these kinds of $O-N-N^+$ geminal systems.

Амиды, имеющие два электроотрицательных заместителя у атома азота, обладают несколько отличными физическими и химическими свойствами по сравнению с обычными эфирами и амидами гидроксамовых кислот. Это обусловлено не только суммарным влиянием обоих электроноакцепторных заместителей. Неподеленная электронная пара (НЭП) гетероатома одного из заместителей может подаваться на низко лежащую разрыхляющую σ*-орбиталь связи другого гетероатома с атомом азота (и наоборот). Максимальное перекрывание данных орбиталей достигается при пирамидальной конфигурации атома азота, поэтому доминирование этого орбитального взаимодействия приводит к sp^3 гибридизации амидного атома азота. Данное орбитальное взаимодействие названо аномерным эффектом, а амиды с принявшим пирамидальную конфигурацию атомом азота – «аномерными амидами» [1-3].

N-(1-Пиридиний)-N-мочевины до сих пор не рассматривались в качестве возможного варианта «аномерных амидов» [1-5]. Поэтому, с целью расширения ряда этих уникальных амидов, мы синтезировали из N-хлор-N-метоксимочевины 1 хлорид N-(1-пиридиний)-N-метоксимочевины 2а с дальнейшей его конвертацией в негигроскопичный перхлорат 2b (см. рис. 1) и провели рентгеноструктурный анализ (РСА) его монокристалла.



1 2a 2b

Рис. 1. Схема получения перхлората N-(1-пиридиний)-N-метоксимочевины

РСА соли 2b показал, что атом N(1) имеет пирамидальную конфигурацию (см. рис. 2, табл. 1, 2). Сумма валентных углов, центрированных на атоме N(1), составляет 333.9(3) °, отклонение атома N(1) от плоскости связанных с ним атомов составляет 0.429(2) Ǻ. Пирамидальность атома азота N(1) в мочевине 2b меньше, чем в рассмотренной далее соли N-(1-пири-диний)-N-алкоксиамина 3, что обусловлено стабилизацией плоского пере-ходного состояния инверсии атома N(1) соединения 2b сопряжением с карбо-нильной группой. Неподеленная электронная пара (НЭП) атома N(1) лежит практически в плоскости пиридинового цикла (торсионный угол C(1)-N(2)-N(1)-Lp(N1) 0.2 °, где Lp(N1) – идеализированное положение НЭП атома N(1)). Ориентация карбамоильного заместителя и метоксигруппы относи-тельно НЭП атома N(1) аналогична наблюдавшейся в *N*-хлор-*N*-метокси-мочевине 1 [5] (торсионные углы C(7)-O(2)-N(1)-Lp(N1) 10.6 ° и N(3)-C(6)-N(1)-Lp(N1) 91.6 °).

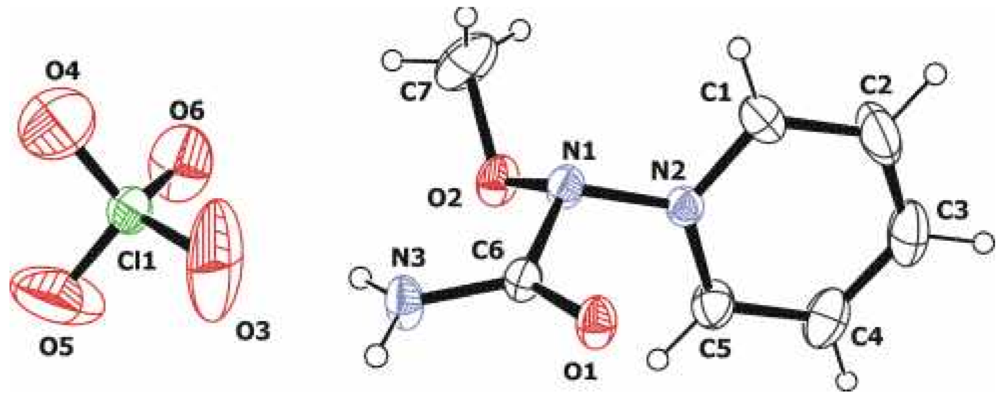


Рис. 2. Строение соединения 2b по данным рентгеноструктурного анализа. Тепловые эллипсоиды не водородных атомов показаны на уровне 30 % вероятности.

В мочевине 2b амидные связи N-C неэквивалентны: связь с атомом азота, имеющим пирамидальную конфигурацию, N(1)-C(6) (1.4515(19) Å) длиннее связи с атомом азота с плоской конфигурацией N(3)-C(6) (1.3234(18) Å).

Это, наряду с пирамидальностью атома N(1), свидетельствует о принадлежности N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин к аномерным «деформированным» мочевинам [4, 5].

Таблица 1

Длины связей в соединении 2b

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
O(1)-C(6)	1.2218 (17)	C(1)-C(2)	1.385 (3)
O(2)-N(1)	1.3999 (17)	C(2)-C(3)	1.349 (5)
O(2)-C(7)	1.442 (3)	C(3)-C(4)	1.387 (4)
N(1)-N(2)	1.4254 (18)	C(4)-C(5)	1.385 (3)
N(1)-C(6)	1.4515 (19)	Cl(1)-O(3)	1.397 (3)
N(2)-C(5)	1.341 (2)	Cl(1)-O(5)	1.402 (3)
N(2)-C(1)	1.341 (2)	Cl(1)-O(4)	1.424 (3)
N(3)-C(6)	1.3234 (18)	Cl(1)-O(6)	1.435 (2)

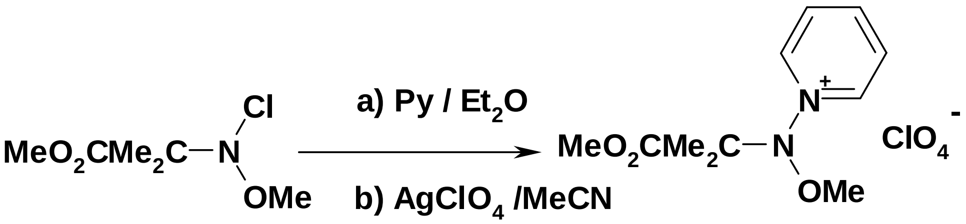
Таблица 2

Валентные углы в соединении **2b**

Угол	Градус	Угол	Градус
N(1)-O(2)-C(7)	108.94 (18)	N(2)-C(5)-C(4)	118.28 (19)
O(2)-N(1)-N(2)	109.03 (12)	O(1)-C(6)-N(3)	127.50 (14)
O(2)-N(1)-C(6)	113.03 (12)	O(1)-C(6)-N(1)	117.97 (13)
N(2)-N(1)-C(6)	111.72 (11)	N(3)-C(6)-N(1)	114.26 (12)
C(5)-N(2)-C(1)	123.61 (16)	O(3)-Cl(1)-O(5)	108.6 (3)
C(5)-N(2)-N(1)	120.44 (13)	O(3)-Cl(1)-O(4)	117.4 (3)
C(1)-N(2)-N(1)	115.95 (15)	O(5)-Cl(1)-O(4)	106.4 (3)
N(2)-C(1)-C(2)	118.5 (2)	O(3)-Cl(1)-O(6)	109.7 (2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0 (2)	O(5)-Cl(1)-O(6)	105.6 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.30 (18)	O(4)-Cl(1)-O(6)	108.5 (2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.3 (2)		

В кристалле молекулы 2b образуются центросимметричные димеры за счет межмолекулярных водородных связей N(3)-H(3a)…O(1’) (1-x,1-y,-z) (H…O 2.12(2) Å, N-H…O 178(2) °). Также в кристалле анион и катион связаны межмолекулярной водородной связью N(3)-H(3b)…O(3) (H…O 2.10(2), N-H…O 158(2) °).

Поскольку подробно строение солей N-(1-пиридиний)-N-алкокси-N-*трет*-алкиламинов, первых представителей N-(1-пиридиний)-N-алкокси-геминальных систем, ранее не рассматривалось, то с целью сравнения со строением 2b, оно было изучено на примере соединения 3, полученного нами ранее [6] (см. рис. 3).



51 % **3**

Рис. 3. Схема получения перхлората N-(1-пиридиний)-N-алкокси-N-*трет*-алкиламина

Данные РСА соединения 3 (см. рис. 3, табл. 3, 4) указывают на высокую степень пирамидальности центрального атома азота, N(2), в геминальной системе RO-N-N+ [7]. Центральный атом N(2) отклоняется от плоскости связанных с ним атомов O(1), C(7) и N(1) на 0.531(2) Å, сумма углов, центрированных на N(2) атоме, составляет 322.8 °. Эти величины намного выше, чем соответствующие параметры для мочевины 2b. Однако степень пирамидальности соединения **3** ниже, чем для NH-N,N-диметоксиамина (сумма углов, центрированных на атоме N, 311.6 °) [8], тетраметокси-гидразина (311.5 °) [9], 2-метокси-3,3-дикарбамоил-1,2-оксазолидина (312.1 °) [10] и N-замещенных пергидро-1,3,2-диоксазинов (317.5 °) [11].

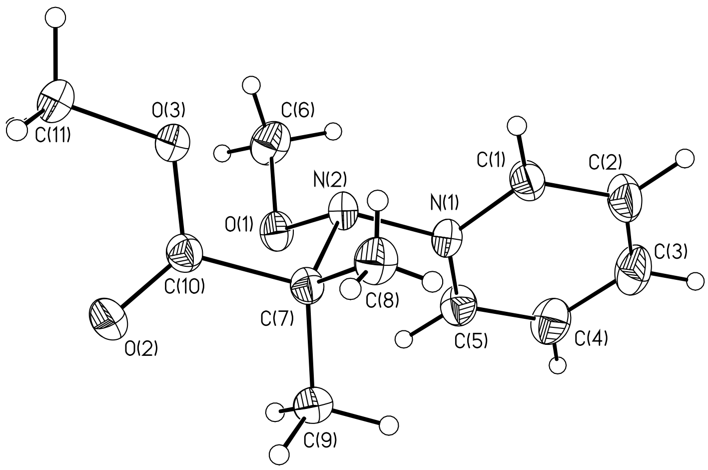


Рис. 4. Строение катиона перхлората N-(1-пиридиний)-N-метоксиалкиламина

Следует отметить, что и барьер инверсии атома N(2) в соединении 3 и его аналогах ($\Delta G_{инв}$ = 14.3÷15.3 ккал/моль$^{-1}$ при 2÷27 °C) [12] значительно ниже, чем в N,N-диалкоксиаминах ($\Delta G_{инв}$ = 21.9÷24.6 ккал/моль$^{-1}$ при 20 °C) [13]. Можно было бы предположить, что некоторое снижение конфигурационной стабильности атома N(2) в соли 3 (по сравнению с N,N-диалкоксиаминами) обусловлено сопряжением НЭП (Lp) атома N(2) с пиридиновой π-системой, однако,как оказалось, это не так. Псевдоторсионный угол Lp-N(2)-N(1)-C(1) составляет 27.3 °. С другой стороны, наблюдаемая конформация может стабилизироваться стереоэлектронным взаимодействием между НЭП атома N(2) и разрыхляющей орбиталью $\sigma^*_{N(1)-C(5)}$.

Таблица 3

Некоторые длины связей (Å) в соединении **3**

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
N(1)-C(5)	1.345(2)	C(7)-C(8)	1.524(2)
N(1)-C(1)	1.348(2)	C(7)-C(9)	1.526(2)
N(1)-N(2)	1.466(2)	C(7)-C(10)	1.540 (2)
N(2)-O(1)	1.4142(16)	C(10)-O(2)	1.199(2)
N(2)-C(7)	1.505(2)	C(10)-O(3)	1.331(2)
O(1)-C)6	1.440(2)		

Однако длины связей N(1)-C(5) и N(1)-C(1) практически равны. Кроме того, такая конформация катиона соединения 3 могла бы являться следствием эффектов упаковывания кристаллической решетки. Тем не менее, расчет по методу B3PW91/6-31G* показал, что данная конформация присуща и изолированному катиону соединения 3 (¨ составил 33.8 °) [7]. Более того, сканирование потенциальной энергии вдоль ¨-координаты показало, что раз-ница в энергии между наблюдаемой конформацией катиона соединения 3 и конформацией с ¨ = 90 ° составляет 11.49 ккал/моль$^{-1}$ [7].

Таблица 4

Некоторые валентные углы (град.) в соединении 3

Связи	Угол, °	Связи	Угол, °
N(2)-O(1)-C(6)	107.86(12)	O(1)-N(2)-N(1)	106.6(1)
C(5)-N(1)-C(1)	122.79(14)	O(1)-N(2)-C(7)	105.3(1)
C(5)-N(1)-N(2)	122.35(13)	N(1)-N(2)-C(7)	110.9(1)
C(1)-N(1)-N(2)	114.7(1)		

В катионе соединения 3 наблюдается также аномерное взаимодействие между НЭП атома кислорода метоксигруппы и связью N-N. Согласно NBO-анализу энергия отбитального взаимодействия $n_{O(1)} \rightarrow \sigma^*_{N\text{-}N}$ составляет 11.32 ккал/мол$^{-1}$ для изолированного катиона и 10.18 ккал/мол$^{-1}$ для переходного состояния (ПС) инверсии атома N(2). Такая величина аномерного эффекта частично объясняет, почему торсионные углы C(1)-N(1)-N(2)-O(1) в кристалле (148.8 °) и в изолированной молекуле (145.6 °) практически равны, а взаимное расположение НЭП атома N(2) и пиридиновой π-системы в ПС не меняется [7].

Более сильный аномерный эффект $n_{O\text{-}R} \rightarrow \sigma^*_{N\text{-}N^+}$ в соли 3, по сравнению с мочевиной 2b, отражается в большем удлинении связи $N\text{-}N^+$ соли 3 (N(2)-N(1), 1.466(2) Å) по сравнению со связью $N\text{-}N^+$ этого же соединения (N(1)-N(2), 1.4254(18) Å). Это указывает на большую кинетическую дестабилизацию данной связи и позволяет ожидать большую подвижность в реакции нуклеофильного замещения при атоме азота N(1) 1-пиридиниевой группы для соли 2, чем для мочевины 2b.

Следует отметить, что для аномерных N-амино-N-алкоксиамидов 4, постулированных в качестве интермедиатов в реакции взаимодействия N-ацетокси-N-алкоксибензамидов с N-метиланилином [12], и теоретически изученных на примере N-диметиламино-N-метоксиформамида 5 [1], наблюдается доминирование противоположного аномерного эффекта $n_N\text{-}\sigma^*_{O\text{-}R}$ (см. рис. 5). Данный аномерный эффект вызывает укорачивание связи $N\text{-}N^+$ и, соответственно, удлинение связи N-OR, обуславливая нестабильность интермедиата 4 и его дальнейшие превращения.

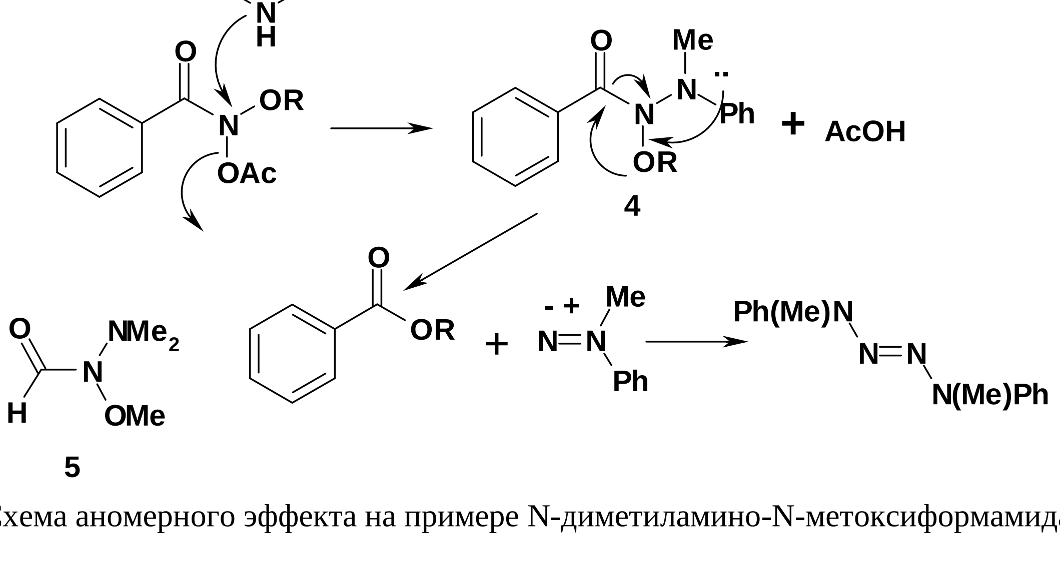


Рис. 5. Схема аномерного эффекта на примере N-диметиламино-N-метоксиформамида **5**

Таблица 5

Длины связей для синтезированных соединений
в сравнении с литературными расчетными данными (в Å)

	2b	3	5 [1]	RC(O)NHNH$_2$ [13,14]	ArC(O)NHOR [2]
N-N	1.425	1.466	1.385	1.400	
N-O	1.3999	1.414	1.426		1.406

Для наиболее устойчивой конформации соединения 5 длина связи N-N составляет 1.385 Å [1], тогда как в гидразидах эта величина в среднем равна 1.40 Å [13,14]. Длина связи N-O для той же конформации соединения 5 составляет 1.426 Å [1], тогда как для гидроксамовых эфиров связь N-O гораздо короче (1.406 Å) [2]. Для облегчения сопоставления величины связей N-N и N-O синтезированных и описанных в литературе соединений приве-дены в таблице 5.

Таким образом, изученные нами представители геминальной системы O-N-N$^+$, соединения 2 и 3, являются ярким примером доминирования в молекуле аномерного эффекта $n_{O\text{-}R} \rightarrow \sigma^*_{N\text{-}N^+}$. Наблюдаемая разница в дестабилизации связи N-N$^+$ коррелирует с легкостью протекания нуклеофильного замещения у центрального атома азота геминальной системы O-N-N$^+$ в солях N-(1-пиридиний)-*N*-алкоксимочевин и N-(1-пиридиний)-N-алкокси-*N*-*трет*-алкиламинов. Соединение 3 стабильно к метанолизу при комнатной температуре, поэтому первоначально обмен аниона Cl$^-$ на анион ClO$_4^-$ был проведен в среде метанола. Также не изменяется в метанольном растворе его гомолог – хлорид 6 [6]. Однако при обработке соли 6 метанольным раствором ацетата натрия был получен N,N-диметоксиамин 7, вероятно через промежуточное образование N-ацетокси-N-метоксиамина 8, подвергающегося последующему метанолизу [15] (см. рис 6).

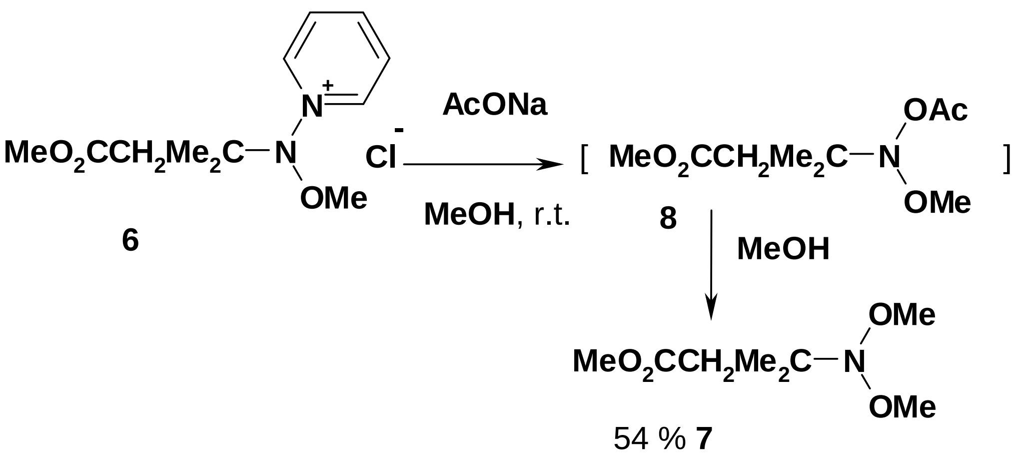
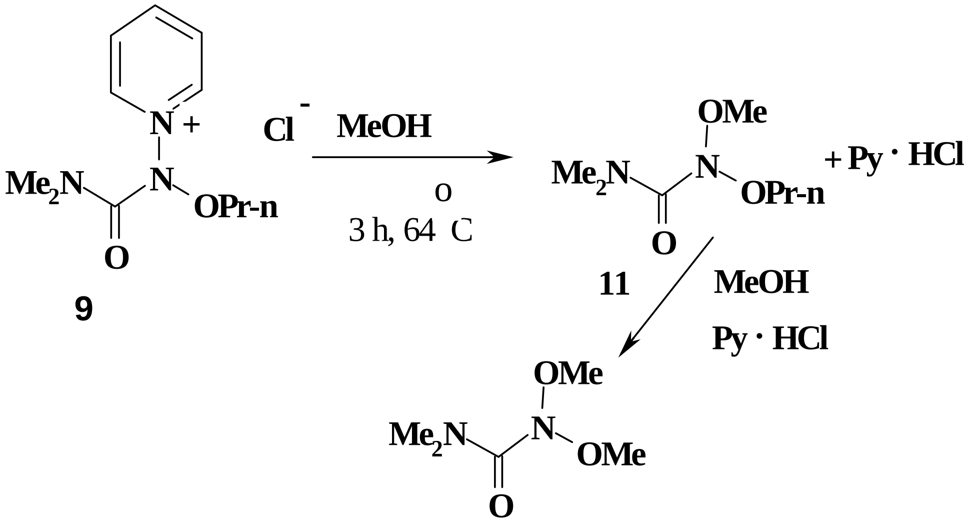


Рис. 6. Схема получения N,N-диметоксиамина

Хлориды N-(1-пиридиний)-N-алкоксимочевин 3а и 9 не подвергаются метанолизу при комнатной температуре. Однако при кипячении метанольного раствора мочевины 9 происходит образование с низким выходом N,N-диметокси-N’,N’-диметилмочевины 10, через промежуточное образование N-*н*-пропилокси-N-метокси-N’,N’-диметилмочевины 11 (см. рис. 7). Последнее подтверждается наличием следовых количеств соединения 11 в реакционной смеси согласно данным спектров ^{1}H ЯМР.



10% **10**

Рис. 7. Схема получения N,N-диметокси-N’,N’-диметилмочевины

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на спектрометре “Varian VXP-300” (300 МГц, внутренний стандарт – Me_4Si, химические сдвиги в δ-шкале (м. д.), КССВ в герцах. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в KBr. Метанол абсолютировали перегонкой над кальцием, диэтиловый эфир – перегонкой над натрием.

N-(1-Пиридиний)-N-метоксимочевины хлорид 2а. Раствор 0.095 г (1.206 ммоль) в 2 мл Et_2O добавили к раствору 0.135 г (1.085 ммоль) N-хлор-N-метоксимочевины **1** [5] в 3 мл Et_2O при -30°C. В течение 3 ч реакционную смесь нагрели до 5 °C и выдержали при этой температуре 40 часов. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли Et_2O, сушили в вакууме. Получено 0.198 г (89 %) мочевины **2а**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ = 97 – 98 °C (с разл.). Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $(CD_3)_2SO$): 3.90 с (3H, OMe); 8.31 уш. с (2H, NH_2); 8.32 т (2H, $H_{Ph}^{3,5}$, ^3J 7.5 Гц); 8.83 т (1H, H_{Ph}^{4}, ^3J 7.5 Гц,); 9.40 д (2H, $H_{Ph}^{2,6}$, ^3J 5,7 Гц). Спектр ИК (υ, см$^{-1}$): 3285 (NH), 1745 (C=O). Найдено, (%): C 41.18;

H 5.02; N 20.75; Cl 17.32. $C_7H_{10}N_3O_2Cl$ Вычислено, (%): C 41.29; H 4.95; N 20.64; Cl 17.41.

N-(1-Пиридиний)-N-метоксимочевины перхлорат 2b. К раствору 0.137 г (0.670 ммоль) мочевины **2a** в смеси 5 мл MeCN и 2 мл MeOH добавили раствор 0.139 г $AgClO_4$ (0.670 ммоль) в 5 мл MeCN. Отфильтровали выпавший осадок AgCl, промыли смесью MeCN-MeOH, фильтрат упарили в вакууме. Полученный остаток мыли 3 мл тетрагидрофурана и перекристаллизовывали из смеси MeCN – CH_2Cl_2 при -20 °C. Получено 0.159 г (88 %) мочевины **2б**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ = 128 – 130 °C (с разл.). Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $(CD_3)_2SO$): 3.90 с (3H, OMe); 8.29 т (2H, NH_2); 8.32 т (2H, $H_{Ph}^{3,5}$, ^3J 7.5 Гц); 8.83 т (1H, H_{Ph}^{4}, ^3J 7.5 Гц); 9.39 д (2H, $H_{Ph}^{2,6}$, ^3J 7,5 Гц);. Найдено (%): C 31.23; H 3.92; N 15.45. $C_7H_{10}N_3O_6Cl$. Вычислено, (%): C 31.42; H 3.77; N 15.70.

Кристаллы **2b** моноклинные, $[C_7H_{10}N_3O_2]^+[ClO_4]^-$, при 298 K ***a*** = 9.733(2) Å, ***b*** = 10.330(2) Å, ***c*** = 11.929(3) Å, ***β*** = 103.77(2)°, V = 1164.9(4) Å^3, M_r = 267.63, Z = 4, пространственная группа ***P***2_1/n, $d_{выч}$= 1.526 г/см^3, μ(MoK_α) = 0.35 мм$^{-1}$, F(000) = 552. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 35697 отражений (5054 независимых, R_{int} = 0.019) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoKα, графитовый монохроматор, CCD детектор, ***ω***- и **φ**-сканирование, $2\theta_{макс}$ = 70 ^{o}). Учет поглощения был произведен аналитически [1] (T_{min} = 0.83, T_{max} = 0.92).

Перхлорат метилового эфира 2-(N-метокси-N-(1-пиридиний)амино)-2-метилпропановой кислоты (3) получен согласно [6].

Хлорид метилового эфира 3-(N-метокси-N-(1-пиридиний)амино)-3-метилбутановой кислоты (6) получен согласно [6].

Метанолиз хлорида метилового эфира 3-(*N*-метокси-*N*-(1-пиридиний)-амино)-3-метилбутановой кислоты (6). Смесь раствора 0.584 г (2.126 ммоль) соединения **6** в 7 мл MeOH и 0,40 г (4.878 ммоль) AcONa перемешивали при 25 °C в течение 29 часов. Отфильтровали осадок, промыли 5 мл CH_2Cl_2, фильтрат упарили в вакууме. Остаток проэкстрагировали 10 мл CH_2Cl_2, из экстракта отогнали CH_2Cl_2, остаток перегнали в вакууме (3 Торр). Получено 0.220 г (54 %) метилового эфира 3-(N,N-диметоксиамино)-3-метилбутановой кислоты **7**, бесцветная жидкость, n_D^{25} 1.4250, идентифицированного по спектру ^{1}H ЯМР с заведомо известным образцом [7]. Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$): 1.24 с (6H, CMe_2); 2.56 с (2H, CH_2); 3.68 с (3H, CO_2Me); 3.76 с (6H,$N(OMe)_2$).

N-*н*-Пропилокси-N-(1-пиридиний)-N',N'-диметоксимочевины хлорид 9 получен согласно [16]. Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$): 0.95 т (3H, $NOCH_2CH_2\underline{Me}$, J 7.2 Гц); 1.68 секс (2H, $NOCH_2\underline{CH_2}Me$, J 7.2 Гц); 3.09 с (3H, NMe); 3.35 с (3H, NMe); 4.17 т (2H, $NO\underline{CH_2}CH_2Me$, J 7.2 Гц); 8.42 т (2H, $H_{Py}^{3,5}$, J 7.8 Гц); 8.78 т (1H, H_{Py}^{4}, J 7.8 Гц); 9.59 д (2H, $H_{Py}^{2,6}$, J 7.8 Гц). ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1745 (C=O).

Метанолиз хлорида N-*н*-пропилокси-N-(1-пиридиний)-N',N'-диметилмочевины (9). Раствор 0.199 г (0.766 ммоль) соли **9** в 3 мл абсолютного метанола кипятили 3 часа, затем упарили в вакууме (20 Торр). Остаток проэкстрагировали 10 мл Et_2O, из экстакта отогнали 90 % эфира, остаток упарили в вакууме. Получено 0.017 г желтоватой жидкости, являющейся, согласно спектру ЯМР ^{1}H, N,N-диметоксимочевиной **10** с примесью N-ме-токси-N-*н*-пропилоксимочевины **11.** После перегонки в вакууме (3 Торр) на воротничковой разгонке получено 0.011 г (10 %) N,N-диметокси-N',N'-диметилмочевины **10**, бесцветная жидкость, идентифицирована с заведомо известным образцом [17] по спектру ЯМР ^{1}H. Спектр ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$, δ, м. д.): 3.00 с (6H, NMe_2); 3.75 с (6H, $N(OMe)_2$).

Список литературы: **1.** *Glover S.A., Mo G., Rauk A.* HERON Rearrangement of *N,N'*-Diacyl-*N,N'*-dialkoxyhydrazines – a Theoretical and Experimental Study. // Tetrahedron – 1999. – V. 55, № 11. P. 3413 - 3426. **2.** *Glover S. A.* / Anomeric Amides - Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron – 1998. V. 54, № 26. P. 7229-7271. **3.** *Glover S.A., Rauk A.* A Compurtational Investigation of the Stereoisomerism in Heteroatom-Substituted Amides // J. Org. Chem. – 1996. V. 61, № 7. P. 2337 – 2345. **4.** *Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Klots E.A., Mazepa A.V., Kostyanovsky R.G.* Pyramidal Amide Nitrogen in *N*-Acyloxy-*N*-alkoxyureas and *N*-Acyloxy-*N*-alkoxycarbamates. // Mendeleev Commun. – 2006. № 4 - in press. **5.** *Shtamburg V.G., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Kravchenko S.V., Tsygankov A.V., Mazepa A.V., Klots E.A., Kostyanovsky R.G. N*-Chloro-*N*-alkoyureas as Novel Kind of Anomeric Amides. // Mendeleev Commun. 2006 - in press. **6.** *Штамбург В.Г., Рудченко В.Ф., Насибов Ш.С., Червин И.И., Плешкова А.П., Костяновский Р.Г.* Геминальные системы. Сообщение 16. Реакции *N*-хлор-*N*-алкоксиаминов с аминами. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. № 10. С. 2327 – 2334. **7.** *Shtamburg V.G., Tsygankov A.V., Klots E.A., Fedyanin I.V., Lyssenko K.A., Kostyanovsky R.G. N,N*-Dimethoxy-*N*-*tert*-alkylamines: new synthesis methods and the crystal structure of the precursor // Mendeleev Commun.- 2006. № 2. P. 84 – 85. **8.** *Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Шишков И.Ф., Голубинский А.В., Альфимова Т.Л., Вилков Л.В., Бредикин А.А., Верещагин А.А., Игнатов С.М., Рудченко В.Ф., Костяновский Р.Г.* Структура диметоксиамина в кристалле, газе и растворе // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. № 10. С. 2235–2242. **9.** *Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Рудченко В.Ф., Игнатов С.М., Костяновский Р.Г.* Геминальные системы. Сообщение 49. Молекулярная структура тетраметоксигидразина в кристалле. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. № 8. С. 1825 - 1828. **10.** *Kostyanovsky R.G., Schurig V., Lyssenko K.A., Trapp O., Kadorkina G.K., Kostyanovsky V.R., Averkiev B.B.* Stereochemistry of 2-methoxy-1,2-oxazolidines. // Mendeleev Commun. 2004. № 6. P. 306 – 309. **11.** *Золотой А.Б., Дьяченко О.А., Червин И.И., Рудченко В.Ф., Атовмян В.О., Костя-*

новский Р.Г. Асимметрический немостиковый азот. 39. Конфигурация и конформация *N*-замещенных пергидро-1,3,2-диоксазинов // Хим. гетероцикл. соед. – 1985. № 10. С. 1341 – 1347. **12.** *Campbell J.J., Glover S.A.* Biomolecular Reactions of Mutagenic *N*-Acetoxy-*N*-alkoxybenzamides and *N*-Methylaniline. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 1992. № 10. P. 1661 – 1663. **13.** *Jensen L.H.* The Crystal Structure of *n*-Dodecanoic Acid Hydrazide // J. Am. Chem. Soc. – 1956. V. 78. № 16. P. 3993–3997. **14.** *Challis B., Challis J.* Amides and Related Compounds. // Comprehensive Organic Chemistry. Pergamon Press, Oxford – 1979. V. 2. P. 1049. **15.** *Клоц Е.А., Штамбург В.Г., Авраменко В.И., Цыганков А.В.* Метанолиз N-ацетокси-N-алкоксиаминов и N-ацетокси-N-алкоксибензамидов. // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2002. Вип. 8. С. 62 – 66. **16**. *Штамбург В. Г., Цыганков А. В., Клоц Е. А.* Взаимодействие *N*-ацетокси-*N*-*н*-пропилокси-*N',N'*-диметилмочевины с нуклеофилами и электрофилами // Вісник Дніпропетровськ. Держ. ун-ту. Хімія – 2004. Вип. 10. С. 33-38. **17.** *Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г.* Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов и синтез *N,N*-диалкоксимочевин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. № 3. С. 598 – 606.

Поступила в редколегію 30.08.06

УДК 54.44.677.042.62

Д.Н. ДЕЙНЕКА, аспирант; ***Г.И. ГРИНЬ***, докт. техн. наук;
П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук; ***А.А. ЛАВРЕНКО***, канд. техн. наук;
Л.Н. БОНДАРЕНКО, НТУ «ХПИ»

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБЕНТА

Розглянуто вплив домішок на міцність, вологостійкість і ступінь уловлювання металів платинової групи адсорбентом у виробництві азотної кислоти. Запропоновано хімізм утворення складних сполук, що містять кисень, за рахунок взаємодій оксидів вісмуту й алюмінію з компонентами поглинальної маси. Наведено результати рентгенофазового аналізу. Установлено, що введення домішок сприяє підвищенню міцності і вологостійкості адсорбенту і приводить до зниження ступеня уловлювання.

Influence of additives on durability, moistureproofness and degree of catching of metals of platinum group adsorbent in manufacture of nitric acid is considered. It is considered chemical educations complex connections oxides bismuth and aluminium with components of absorbing weight. Results X-ray physic the analysis are resulted. It is established, that introduction of additives promotes increase of durability and moistureproofness adsorbent and results in decrease in a degree of catching.