

4. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. - М.: Машиностроение, 1981. - 184 с.

2-аминозамещенные пиримидин-4(3H)-оны и 1,2,4-триазин-5(4H)-оны как потенциальные биологически активные соединения

Сим О.Г., Новиков М.С., Озеров А.А.

Кафедра фармацевтической и токсикологической химии Волгоградского государственного медицинского университета

С целью поиска новых биологически активных веществ в ряду гетероциклических соединений нами был осуществлен синтез 2-аминопроизводных пиримидин-4(3H)-она и 1,2,4-триазин-5(4H)-она. Синтез 5-замещенных 6-метилицитозинон и 6-азацитозинон, замещенных по экзоциклическому атому азоту был проведен путем аминолита соответствующих производных 6-метил-2-(этилтио)-4(3H)-пиримидинона и 3-(этилтио)-1,2,4-триазин-5(4H)-она. Важным фактором, лимитирующим скорость реакции аминолита, является основность амина, выраженной через pK_a сопряженной ему кислоты. Нами было показано, что реакция с высокоосновными аминами, имеющими pK_a сопряженной кислоты 10 и выше, протекает уже при кипячении исходного этилтиопроизводного в избытке соответствующего амина за 5-10 ч. С понижением основности амина, а также при переходе от первичных аминов ко вторичным, скорость реакции аминолита существенно снижается, поэтому полная конверсия исходного этилтиопроизводного требует увеличения времени реакции до 16 ч. Положительно влияет на протекание реакции в данном случае применение в качестве соразтворителя 2-этоксигэтанол, обладающего высокой диэлектрической проницаемостью.

При проведении реакции аминолита 2-(этилтио)урацилов низкоосновными ароматическими аминами (анилин, метоксианилины и др.) при кипячении в течение многих часов с избытком амина выделить целевые продукты не удалось. Это явление обусловлено низкой основностью и реакционной способностью соответствующих аминов. Проведение данной реакции в присутствии соразтворителя также не дало положительных результатов. В связи с указанными трудностями, для синтеза производных 2-(ариламино)-4(3H)-пиримидинона нами была применена двустадийная схема синтеза. На первой стадии исходное этилтиопроизводное было превращено в этилсульфонильное производное путем окисления раствором пероксида водорода в водной уксусной кислоте. В полученном таким образом соединении присутствует этилсульфонильная группа, легче замещающаяся амином в силу невысокой прочности её связи с гетероциклическим ядром, обусловленной электронными эффектами. На второй стадии синтеза полученное производное 2-(этилсульфонил)-4(3H)-пиримидинона было подвергнуто аминолиту соответствующим ароматическим амином.

Индивидуальность 40 новых производных, не описанных ранее в литературе, была установлена методом тонкослойной хроматографии. Структура синтезированных веществ была подтверждена методом ЯМР- 1H спектроскопии и масс-спектрометрией.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами был разработан процесс аминирования 2-(этилтио)производных пиримидин-4(3H)-она и 1,2,4-триазин-5(4H)-она, приводящий к новым 2-аминопроизводным с прогнозируемой антибактериальной активностью.

Рентгенографическое исследование сплавов тербий-магний с р-элементами III-группы

Стручева Н.Е., Новоженев В.А.

Алтайский государственный университет

Исследование сплавов редкоземельных металлов с Zr-металлами является очень актуальной задачей, вследствие их очень интересных физических и физико-химических характеристик. Диаграммы состояния бинарных систем тербия с Zr-металлами изучены достаточно хорошо [1-3].

Из тройных диаграмм состояния наиболее полно изучены на предмет фазового состава системы PЗМ-Mg-Al (PЗМ=Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy) [4-10]. Во всех тройных системах с алюминием установлено образование тернарных соединений со структурным типом $MgZn_2$. Из тройных систем PЗМ-Mg-Ga в литературе имеются сведения только о системах с лантаном, церием, празеодимом и неодимом [11]. Для этих систем характерно образование тройных соединений $Mg_{15}Ga_{35}Ce_{50}$, $Mg_{15}Ga_{35}La_{50}$, $Mg_{15}Ga_{35}Pr_{50}$, $Mg_{15}Ga_{35}Nd_{50}$, однако структурный тип этих соединений не установлен. Данных о тройных системах PЗМ-Mg-In в литературе нет.

В настоящей работе проводилось рентгенографическое исследование сплавов тербий-магний с р-элементами III-группы в тройных системах. Из тройных диаграмм состояния в настоящее время есть сведения только о диаграмме Tb-Mg-Al [10].

Для исследования фазовых равновесий были синтезированы образцы сплавов с различным соотношением компонентов при 743 - 1013 К в вакуумированных кварцевых ампулах. Для достижения равновесия образцы сплавов подвергали гомогенизирующему отжигу при 673 К в течение 200-350 часов с последующей закалкой в холодной воде. Вследствие испарения магния (потери составили 1-3 масс.%) проводили корректировку исходного состава и впоследствии образцы сплавов получали с учетом потерь.

Исследование образцов проводили методом рентгенофазового анализа проводили до и после отжига на установке ДРОН-2,0 с кобальтовым K_{α} -излучением.

В тройной системе Tb-Mg-Al при отжиге в течение 240 - 350 ч для сплавов, прилегающих к алюминиевому углу диаграммы состояния, по данным РФА, образуются два тройных соединения. Соединение $(Tb_{0,67}Mg_{0,33})Al_3$ (структурный тип $VaPb_3$,

$a=6,17 \text{ \AA}$, $c=21,165 \text{ \AA}$), обнаружено в области сплавов, богатых алюминием. Соединение $(\text{Tb}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Al}_2$ (структурный тип MgCu_2 , $a=7,864 \text{ \AA}$) образуется в системе при содержании тербия 34 ат. % и магния 34 ат. %. В системе также установлено образование твердого раствора на основании соединения TbAl_2 , в котором растворяется до 15 ат. % магния. Твердый раствор граничного состава в системе Tb-Mg-Al описывается формулой $\text{TbMg}_{0,3}\text{Al}_{1,7}$. Замена атомов алюминия на атомы магния и закономерно повышает параметры решеток. По данным РФА построено более полное изотермическое сечение при 673 К. Наши данные несколько отличаются от данных работы [10], что можно объяснить различными способами получения сплавов и продолжительностью отжига.

В образцах сплавов системы Tb-Mg-Ga после отжига обнаружены бинарные соединения TbGa_2 , TbGa_6 , TbMg , GaMg_2 . Во всех изучаемых образцах обнаружена фаза, подобная фазе GaMg_2 . Однако, эти фазы значительно отличаются по интенсивностям основных рефлексов. Соединение GaMg_2 образуется по перитектической реакции при 714 К и имеет широкую область гомогенности (31-37 ат. % Ga) [2]. Поэтому на его основе возможно образование твердого раствора, в котором часть атомов галлия статистически замещается на атомы тербия. Рентгенограмма соединения была проиндцирована в гексагональной сингонии. При этом происходит увеличение периода a (7,96-8,77 \AA) и уменьшение периода c (3,19 \AA), по сравнению с параметрами исходного соединения GaMg_2 ($a=7,79 \text{ \AA}$, $c=6,89 \text{ \AA}$). Растворимость тербия в GaMg_2 пока не установлена.

Учитывая растворимость тербия в магнии, а также склонность к образованию твердых растворов в системе In-Mg , можно считать, что в тройной системе Tb-Mg-In образование тройных соединений невозможно, а полученные фазы будут представлять собой твердые растворы. В результате эксперимента в изучаемой тройной системе действительно установлено образование только твердого раствора на основе соединения TbMg_2 , в котором растворяется до 5 ат. % индия. Твердый раствор граничного состава описывается формулой $\text{TbMg}_{1,9}\text{In}_{0,1}$. Твердый раствор находится в равновесии с двойными соединениями TbIn_3 , MgIn , Mg_3In , Tb_5In_3 и индием. Рентгенограммы твердых растворов проиндцированы в кубической сингонии с параметром решетки $a=8,775 \text{ \AA}$. Хорошая согласованность экспериментальных и теоретических рентгенограмм указывает на структурный тип MgCu_2 . Замена атомов магния на атомы индия приводит к увеличению параметров решетки. По данным РФА построено изотермическое сечение индиевого угла диаграммы состояния при 673 К.

Таким образом, добавки р-элементов в сплавы РЗМ-Mg изменяют не только их фазовый состав вследствие образования тройных соединений и твердых растворов, но и ведет к изменению структурного типа соединений, на основе которых образуются тернарные соединения и твердые растворы. На основании проведенных исследований можно считать, что во всех системах Tb-Mg-3p-металл об-

разуются твердые растворы с одним структурным типом.

Литература

1. Van Vucht G.H.N., Buschow K.H.J. The Al-Tb system. // Philips Res. Rept., 1964, vol. 19, p.319-323.
2. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. et al. Phase diagrams of rare earth metals with gallium. // J. Less-Common Met. 1979. V.64. № 2. P.185-199.
3. Шакаров Х.О., Семянников А.А., Яценко С.П., Кувандыков О.К. Диаграммы состояния Nd-In, Sm-In и Tb-In. //Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 2. С.243-246.
4. Заречнюк О.С., Дриц М.Е., Рыхаль Р.М., Кинжибало В.В. Исследование системы Mg-Al-Y при 400 °С в области содержания иттрия 0-33,3 ат.%. // Изв. АН СССР Металлы, 1980, № 5, с. 242-244.
5. Одинаев Х.О., Ганиев И.Н., Кинжибало В.В., Тыванчук А.Т. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-La при 400 °С. // Изв. вузов. Цв. металлургия, 1988, № 2, с. 81-85.
6. Заречнюк О.С., Крипякевич П.И. Рентгеноструктурное исследование системы Ce-Mg-Al в области 0-33,3 ат. % Ce. // Изв. АН СССР Металлы, 1967, № 4, с. 188-190.
7. Одинаев Х.О., Ганиев И.Н., Кинжибало В.В. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Pr при 673 К. // Изв. вузов. Цв. металлургия, 1988, № 5, с. 91-94.
8. Одинаев Х.О., Ганиев И.Н., Кинжибало В.В., Тыванчук А.Т. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Mg-Nd при 673 К. // Изв. вузов. Цв. металлургия, 1984, № 4, с. 94-97.
9. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Лысова Е.В. Поверхность ликвидуса системы Al-Gd-Mg. // Изв. РАН Металлы, 1997, № 5, с. 122-126.
10. Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф., Лобода Т.П. Образование и взаимодействие фаз в многокомпонентных металлических системах алюминия с участием d- и f-переходных металлов. // Изв. вузов. Цв. металлургия, 1997, № 2, с. 45-51.
11. Кинжибало В.В., Грымак М.И. Фазовые равновесия в системах Mg-Ga-La и Mg-Ga-Ce при 300 °С. // Изв. РАН Металлы, 1986, № 5, с. 207-209.

Получение, свойства и применение масляноволокнистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука

Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С.

Воронежская государственная лесотехническая академия

В настоящее время в промышленных масштабах активно внедряются технологии, предусматривающие переработку, использование отходов и побочных продуктов химических, нефтехимических и других производств. На основе данных соединений получают низкомолекулярные сополимеры, смоло-, маслообразные продукты, которые находят применение в производстве лакокрасочных материалов, в композиционных составах различного назначения, для защиты древесины и др.