

Согласно проведенных исследований при алкилировании нафталина хлористым метиленом наряду с алкилированными нафталинами образуются продукты конденсации и последующего гидрирования – динафтены, тетрагидронафталин, метилтетрагидронафталины, гексагидроперилен, метилпирены, бенз[е]приен, бенз[а]пирен. Перечень поликонденсированных соединений возрастает при алкилировании нафталина дихлорэтаном: 1,2,2а,3,4,5-гексагидроаценафтен, 2,3-дигидрометиленден, октагидробенз[f]азулен, октагидроантрацен, октагидрофенантрен, декагидроперилен, бензо[b]трифенилен, дибензо[a,i]флуо-рен, бенз[а]пирен, бенз[е]пирен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Broun H.C. Jungk H.// J. Am.Chem.Soc. 1956.Vol.78. P. 2182..
2. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М. И-Л. 1949. 823 с.
3. Olah G. A. Friedel-Crafts and Related Reactions 1963. Vol.1. 468 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ НЕФТЯНОГО КОКСА ПОВЫШЕННОЙ АКТИВНОСТИ

Лебедева И.П.

*Иркутский государственный технический университет
Иркутск, Россия*

Одним из основным требованием к углеродным восстановителям является высокая пористость способствующая хорошей газопроницаемости и равномерному сходу шихты при сохранении сорбционных и фильтрующих свойств.

Исследования объема открытых пор проводили по методики, основанной на последовательном определении кажущегося и фактического объема, исследуемых образцов углеродистых материалов. Разность между кажущимся и фактическим удельными объемами равна объему открытых пор. Для определения фактического удельного объема восстановителя были выбраны просушенные до постоянной массы при температуре 105-110°C образцы нефтяного кокса и нефтяного кокса повышенной активности. Образцы помещали в осушенный спирт и измеряли объем вытесненной жидкости, который относили к массе восстановителя

Таблица 1. Пористость углеродистых восстановителей

Углеродистый восстановитель	Содержание тяжелой смолы пиролиза, %	Температура прокалки, °С	Кажущийся удельный объем, см ³ /г	Фактический удельный объем, см ³ /г	Объем открытых пор, см ³ /100г
нефтяной кокс	-	1400	0,837	0,640	19,7
нефтяной кокс повышенной активности	5	1400	1,112	0,846	29,6

Кажущийся удельный объем определяли следующим образом. Образцы нефтяного кокса при температуре 70°C погружали в расплавленный парафин Запарафинированный образец взвешивали на аналитических весах. Объем запарафинированного образца определяли при погружении его в дистиллированную воду.

Кажущийся удельный объем рассчитывали с учетом отношения массы вытесненной воды к массе нефтяного кокса. Объем открытых пор определяли по разности между кажущимся и фактическими объемами и относили к 100 г восстановителя. Составы и пористость исследуемых материалов приведена в таблице.

Анализ приведенных данных показывает, что объем открытых пор нефтяного кокса (с содержанием ТСП 5%) повысился с 19,7 до 29,6 см³/100 г, что имеет большое значение для использования его в качестве углеродистого восстановителя.

О ВЗАМОДЕЙСТВИИ 6-МЕТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛА с 1,2-ДИБРОМЭТАНОМ

Мурийти А.К.

*Волгоградский государственный медицинский университет
Волгоград, Россия*

Нами исследовано в качестве модельной реакции алкилирование доступного 6-метил-2-тиоурацила 1,2-дибромэтаном. Реакцию проводили при температуре 80-85 С в среде безводного диметилформамида в присутствии избытка карбоната калия, то есть в обычных условиях, используемых для S-алкилирования тиопиримидинов.

Обнаружено, что в указанных условиях образуется только один продукт алкилирования с выходом после перекристаллизации более 80 %. В спектре ПМР этого соединения отсутствует сигнал протона амидной группы, а метиленовые протоны проявляются в виде двух различных триплетов.

Для выяснения истинного направления циклизации (N-1 или N-3) был проведен квантовохимический расчет аниона 2-бромэтилтио-4-пиримидинона, бразующегося в щелочной среде из первичного продукта S-алкилирования методом Ab Initio.

Анализ электронной структуры этого аниона свидетельствует о том, что электронная плотность на атоме азота N-3 значительно выше, чем на N-1, что и определяет направление циклизации. В пользу этого направления также свидетельствуют данные спектроскопии ПМР: величина химического сдвига протона в положении C-5 продукта реакции равна 5,95 м.д. Согласно расчетам, для продукта S,N-3-циклизации этот сигнал должен проявляться при 5,91 м.д., а для продукта S,N-1 заметно меньше - при 5,74 м.д. Таким образом, взаимодействие 6-метил-2-тиоурацила с эквимолярным количеством 1,2-дибромэтана и протекает исключительно с образованием 7-метил-2,3-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-а]пиримидин-5-она.

Успешный синтез с высоким выходом нового циклического пятичленного производного 6-метил-2-тиоурацила на основе 1,2-дибромэтана позволил включить в реакцию циклизации другие терминальные дибромалканы, отличающиеся большей длиной углеродной цепи, разделяющей атомы галогена, и получить конденсированные производные пиримидина с шести- и семичленными циклами, а также пятичленные производные, содержащие дополнительные заместители в положениях C-5 и C-6 исходного пиримидинового фрагмента.

Таким образом были синтезированы новые тиазопиримидины, пиримидотиазины и пиримидотиазелины. Необходимо отметить, что в указанных выше условиях синтеза образование

пяти- и шестичленных циклов идет легко и с высоким выходом (70-80 %), однако в случае семичленного цикла выход целевого продукта значительно снижается и не превышает 30 %.

Синтезированные циклические производные 2-тиоурацила представляют собой светло-желтые кристаллические вещества с четкой температурой плавления, трудно растворимые в воде и, в отличие от исходных 2-тиоурацилов, легко растворимые в спирте, хлороформе, диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Полученные соединения представляют значительный интерес как фармакологически активные агенты с психотропными свойствами.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВИСМУТА

Поветкин В.В., Шиблева Т.Г., Савостьянова Н.А.
Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия

Согласно ранее проведенным нами исследованиям, магнитоэлектролиз интенсифицирует процессы электроосаждения металлов и улучшает качество получаемых покрытий. В данной работе изучали влияние постоянного магнитного поля (МП) на электроосаждение, структуру и некоторые свойства висмутовых покрытий.

Предварительно установлено, что наибольшее влияние на электрокристаллизацию висмута оказывает МП напряженностью 0,20-0,25 Тл. Установлено, что рабочая плотность тока получения блестящих покрытий при наложении МП в 1,5-2 раза выше, чем при осаждении в стационарном режиме. Выход металла по току возрастает на 6-8 %, а рассеивающая способность электролита – на 5-7 % (см. таблицу).

Таблица 1. Характеристики процесса электроосаждения висмута и его покрытий в зависимости от режима электролиза ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i = 2,5\text{ А/дм}^2$)

Характеристика	Стационарный электролиз	Магнитоэлектролиз
Рассеивающая способность, %	79	85
Выход по току, %	87	93
Параметр кристаллической решетки, нм	0,470	0,472
Размер зерна, мкм	20	12
Содержание кислорода, %	0,62	2,70
Микротвердость, МПа	37	44
Коррозионная стойкость, мг/(м ² ·час)	27	14
Внутренние напряжения, МПа	55	30

В результате магнитоэлектролиза увеличивается параметр ромбоэдрической решетки висмута, измельчается зерно, рассеивается текстура, сглаживается поверхностный рельеф покрытий, снижается уровень внутренних напряжений сжатия, возрастает твердость и коррозионная стойкость покрытий.

Полученные данные, вероятно, можно объяснить следующим образом: при магнитоэлектролизе повышается химическая активность

растворенного в электролите кислорода. Электрокристаллизация висмута в этих условиях сопровождается измельчением и интенсивным окислением структурных элементов (зерен и субзерен), включением в осадки большего количества кислорода (по данным растровой микроскопии с микронзондом). Подобные изменения в структуре покрытий способствуют повышению их твердости и коррозионной стойкости.