

Воспользовавшись формулой (1) и вычисленными ранее значениями, определим энергию, затрачиваемую непосредственно на процесс дезагрегации:

$$E_{ИЗМ} = \frac{1}{3} \cdot 10 \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 3,584 \cdot 10^{-6} \cdot (6 \cdot 10^8 - 6 \cdot 10^7) = 0,323 \cdot 10^{-3} \text{ Дж.}$$

Таким образом, сравнивая значение энергии, затрачиваемой на измельчение субюнита в [5] (0,413 Дж), и значение энергии, затрачиваемой на дезагрегацию ультрадисперсных частиц ($0,323 \cdot 10^{-3}$ Дж), нетрудно заметить, что они различаются между собой на три порядка. Это даёт основание полагать, что теоретические выкладки, представленные выше, являются достаточно правдоподобными и требуют дальнейшего экспериментального подтверждения для конкретных ультрадисперсных систем.

ВЫВОДЫ

Представленная методика расчёта позволяет оценивать энергию, необходимую для разрушения агрегатов ультрадисперсных частиц, что может быть использовано в практических целях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин А.Л. Свойства детонационных нанодIAMAZOV.– Бийск: Издательство АлтГТУ.–2005.–134 с.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение.–СПб.–Издательство СПбГПУ.–2003.–344 с.
3. Иванов О.С., Ларионова И.С., Василишин М.С. // Пищевые и химические технологии: сборник материалов студенческой научно-практической конференции. – Бийск: БТИ (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007.–С.47–50.
4. Иванов О.С., Василишин М.С., Ларионова И.С. и др. // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них (“Полимер–2007”): материалы 1-ой региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Бийск: БТИ (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007.–С.31.
5. Иванов О.С., Василишин М.С. // Журнал прикладной химии.–2011.–Т.84.–№4.–С.591–594.
6. Бадиков Ю.В., Пилюгин В.С., Валитов Р.Б. Использование аппаратов гидроакустического воздействия в гетерофазных процессах.– М.: Химия, 2004.–244 с.
7. Липатов С.М. Физико-химия коллоидов.–М.–Л.: Госхимиздат.–1948.–374 с.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-5-МЕТИЛ-1,2,4- И 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова, О.А. Ивашкевич,
Ю.В. Григорьев, Вадим Э. Матулис

Выполнен рентгеноструктурный анализ N-моно- и N,N-диалкилзамещенных производных двух типов нитротриазолов – 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола и 4-нитро-1,2,3-триазола, и комплекса $Cu_4OCl_6L_4$, где L – 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол. Результатами рентгеноструктурного анализа надежно доказана структура полученных соединений, а также подтверждена региоселективность атаки электрофильным реагентом в реакциях исчерпывающего алкилирования диалкилсульфатами 1-алкил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола по положению N_4 и 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов по положению N_3 нитротриазолиевого цикла.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, соли 3-нитро-5-метил-1,2,4- и 4-нитро-1,2,3-триазолия, 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазол, комплекс $Cu_4OCl_6L_4$, где L – 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе изложены результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) различных N-моно- и N,N-диалкилзамещенных производных 3-нитро-5-

метил-1,2,4-триазола (1) и 4-нитро-1,2,3-триазола (2), комплекса $Cu_4OCl_6L_4$, где L – 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол, полученных в результате совместных работ, выполняемых в рамках интеграционных проектов ИПХЭТ СО РАН и НИИ ФХП БГУ, по направлению иссле-

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-5-МЕТИЛ-1,2,4- И 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

дования закономерностей региоселективной функционализации нитротриазолов и изучению их структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Выполнен РСА нового класса динитрамидов 3-нитро-5-*R*-1,2,4-триазиолиев на примере динитрамида 1,4,5-триметил-3-нитро-1,2,4-триазиолия (**3**). Структура монокристаллов динитрамида **3** содержит один кристаллографически независимый катион и один анион. Плоскости триазольного цикла и динитрамид аниона в данной соли почти перпендикулярны друг другу (двугранный угол составляет 87.85(8)°). При этом расстояние между атомом O₅ аниона и атомом C₃ триазольного цикла составляет ~ 2.96 Å, а расстояние между атомом O₅ и атомом N₅ и нитрогруппы катиона ~ 2.76 Å, то есть меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Это указывает на наличие взаимодействий между этими атомами. Аналогичные взаимодействия отмечены в литературе для других солей данного аниона. Их природа не вполне ясна и обсуждается [1].

Результаты РСА динитрамида **3** позволили не только впервые определить структурные параметры для представителей 1,4-дизамещенных солей нитротриазола **1**, но и подтвердить направление атаки электрофильного реагента при кватернизации N₁-замещенных нитротриазолов по атому азота N₄ и, таким образом, правильность отнесений синтезированных солей к типу N₁,N₄-изомеров, сделанное на основании данных ЯМР¹H, ¹³C-спектроскопии [2-4].

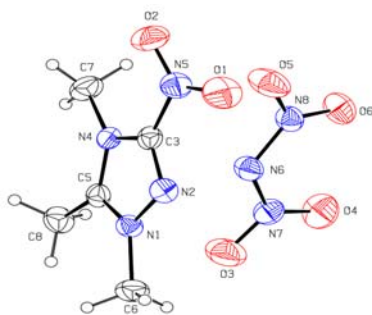


Рисунок 1. РСА динитрамида **3**.

Производные нитротриазола **2** в сравнении с его структурными аналогами – производными 3-нитро-5-*R*-1,2,4-триазолов, менее доступны и малоизучены. Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура моно- и диалкилзамещенных производных нитротриазола **2** на примере 1-метил-4-

нитро-1,2,3-триазола (**4**) и 1,3-диэтил-4-нитро-1,2,3-триазиолиевой соли хлорной кислоты (**5**).

В процессе исследования селективности N-моноалкилирования нитротриазола **2** диалкилсульфатами и алкилгалогенидами показано, что во всех случаях процесс протекает с образованием смеси продуктов N-моноалкилзамещения по всем имеющимся в молекуле атомам азота N₁, N₂ и N₃ [5, 6].

На рисунке 2 показано строение N₁-метилзамещенного нитротриазола **4**. Молекула нитротриазола **4** в структуре имеет симметрию *m* (C_s), т. е. все неводородные атомы лежат в плоскости симметрии. Метильная группа разупорядочена по двум примерно равнозаселенным позициям. Длины связей и валентные углы в молекуле – обычные.

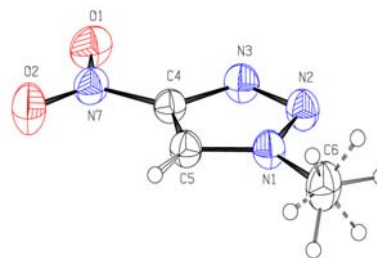


Рисунок 2. РСА нитротриазола **4**.

Упаковка молекул в структуре определяется слабыми неклассическими C-H...N водородными связями, ответственными за образование бесконечных цепей, простирающихся вдоль оси *a* элементарной ячейки. Между цепями существуют лишь Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

Впервые в смеси продуктов алкилирования нитротриазола **2** обнаружены неизвестные ранее продукты замещения по атому азота N₃ – 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолы [5]. Последние обладают близкими физико-химическими свойствами с изомерными 2-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолами и трудноразделимы классическими препаративными методами. Для выделения N₃-замещенного этил-4-нитро-1,2,3-триазола использован оригинальный метод – реакция комплексообразования. В результате взаимодействия двухлористой меди (II) со смесью N₂- и N₃-этилзамещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов получен четырехъядерный комплекс с медью (II), Cu₄OCl₆L₄ (**5**), где L-1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол [5]. РСА позволил надежно доказать структуру комплекса **5** и неизвестного ранее 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазола.

В синтезированном комплексе **5**, 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол выступает в качестве монодентатного лиганда, связываясь с атомом металла за счет атома гетероцикла в

положении N₃ (рисунок 3). Центральный атом кислорода тетраэдрически координирован с четырьмя атомами меди, каждый из которых связан с тремя атомами хлора. Атомы меди имеют искаженное тригонально-бипирамидальное окружение, в котором эндоциклический атом азота и центральный атом кислорода находятся в аксиальных положениях. Атомы хлора лежат в экваториальной плоскости.

Триазольный цикл в комплексе - плоский (среднее отклонение атомов цикла от среднеквадратичной плоскости составляет 0,002 Å), что характерно для азолов [7]. Распределение длин связей в триазольном цикле соответствует формальной структуре, где наиболее короткой эндоциклической связью является двойная связь N₍₂₎-N₍₃₎. В то же время разница между длинами связей N₍₂₎-N₍₃₎ и N₍₁₎-N₍₂₎ составляет всего лишь 0,016 Å, а длины остальных эндоциклических C-N и C-C связей имеют очень близкие значения, что указывает на существенное сопряжение связей в структуре гетероцикла. Длины координационных связей Cu-N лежат в интервалах 1,961-1,972 Å, что типично для координационных соединений азотистых гетероциклов.

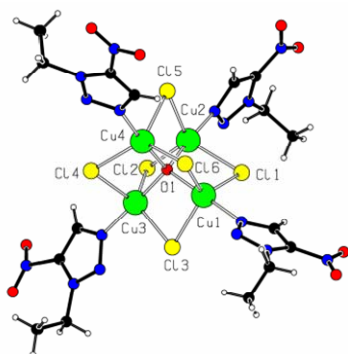


Рисунок 3. PCA комплекса **5**.

На рисунке 4 представлена кристаллическая структура 1,3-диэтилзамещенной нитротриазолиевой соли **5**, полученной селективной кватернизацией 1-этил-4-нитро-1,2,3-триазола диэтилсульфатом [8]. Асимметрическая ячейка соли **6** содержит один триазолиевый катион и один анион хлорной кислоты. Анион ClO₄⁻ разупорядочен по двум позициям близкой заселенности. Триазольный цикл катиона достаточно плоский. Между атомами кислорода аниона хлорной кислоты и атомом водорода метиленовой группы C(6)H₂, а также атомом водорода группы C-H триазольного цикла существуют слабые водородные связи, стабилизирующие кристаллическую структуру наряду с электростатическим взаимодействием ионов.

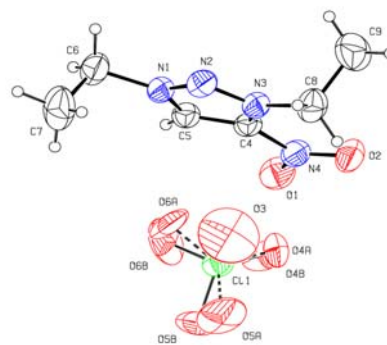


Рисунок 4. PCA соли **6**.

Нитротриазолиевая соль **6** является первым структурно охарактеризованным продуктом исчерпывающего алкилирования нитротриазола **2** диалкилсульфатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ соединений 3-6. Монокристаллы нитротриазолиевых солей **3**, **6** и комплекса **5** получали медленным испарением из водного раствора. Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных собран при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Nicolet R3m»: Mo K_α - излучение, графитовый монохроматор, θ/2θ - сканирование, 2θ_{max} = 55°. Структура решена прямым методом (SIR2004 [9]), уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXL 97 [10]). Атомы водорода локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены в рамках «riding» модели. Иллюстрации выполнены с помощью программы PLATON.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapotke T.M., Mayer P., Schulz A., Weigand J.J. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 2032-2033.
2. Суханов Г.Т., Сакович Г.В., Суханова А.Г., Лукин А.Ю. // Хим. гетероцикл. соед. – 2005. – № 8. – С. 1168-1173.
3. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Ильясова Ю. В // Хим. гетероцикл. соед. – 2006. – № 9. – С. 1378-1381.
4. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Шейков Ю. В. // Хим. гетероцикл. соед. – 2007. – №6. – С. 927-934.
5. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Filipova J.V. et al. // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50. – P. 2577–2579.
6. Ивашкевич О.А., Матулис Вадим Э., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В. и др. // Хим. гетероцикл. соед. – 2008. – № 12. – С. 1816-1829.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-5-МЕТИЛ-1,2,4- И 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

7. Burla M. C., Caliendo R., Camalli M., Carrozzini B. et al. // J. Appl. Cryst. – 2005. – Vol. 38. P. 381-388.

8. Ивашкевич О.А., Матулис Вадим Э., Ляхов А.С., Григорьева И.Н., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В. и др. // Хим. гетероцикл. соед. – 2009. – №10. – С. 1519-1529.

9. Katritzky A. R., Rees C. W., Scriven E. F. V. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. – Oxford, New York: Pergamon Press. – 1996. – Vol. 3, 4.

10. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. – 2008. – A64. – P. 112-122.

ОБОГАЩЕНИЕ ГАЛИТА ОЗЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.В. Зацепин

В данной работе исследована возможность повышения эффективности технологии хлорида натрия.

Ключевые слова: галит, технология, обогащение, озеро.

Решение технологических задач и составление уравнений материальных потоков связано с определением основного вещества, выбор которого при комплексном использовании минерального сырья произволен и носит зачастую условный характер, однако целесообразно, чтобы это был наиболее устойчивый компонент, не подверженный в технологическом потоке химическому или фазовому превращению. Кроме того, существенно, чтобы в вале вырабатываемой производством продукции выбранный компонент играл бы не последнюю роль. В нашем случае за основное вещество принимается хлористый натрий. В соответствии с этим, целью осуществления технологических операций является увеличение содержания массы целевого продукта по сравнению с ее концентрацией в исходном сырье. С другой стороны, промышленные процессы обогащения направлены к тому, чтобы свести содержание примесей в целевом продукте к минимуму.

В общем виде процесс обогащения может быть представлен в следующей формулировке: обогащением минерального сырья, представленного преимущественно в виде многокомпонентной гетерогенной системы, называются совершающиеся в природе самопроизвольно, либо направленно процессы, вследствие которых содержание основного вещества и других ценных компонентов в нем повышается.

Для достижения максимальной эффективности процесса обогащения необходимо определить оптимальные условия ведения технологических операций и регламентировать, соответственно применительно к каждому случаю, технологический режим. Независимо от существующего многообразия про-

цессов обогащения и воздействия отдельных физико-химических факторов, они могут быть обобщены и представлены в виде зависимостей, подвергающихся количественной оценке.

Для этих целей можно использовать метод параметрических коэффициентов, представленных В. Г. Эдигером [1]. Они позволяют, при наличии данных по опробованию обогащаемого сырья, вычислить, независимо друг от друга, основные технологические показатели процесса, а именно коэффициенты обогащения, извлечения и расходный по основному веществу, что позволяет достаточно полно оценить эффективность сопоставляемых методов и технологических схем и оптимизировать процесс. По мере увеличения содержания хлорида натрия в обогащаемом сырье изменение данных коэффициентов становится незначительным и чрезвычайно трудно найти оптимальное решение. Положение осложняется различными требованиями стандарта к абсолютному содержанию примесей в выпускаемой продукции. По стандарту для первого сорта (ГОСТ 51574-2000) содержание нерастворимого остатка изменяется от 0,16 до 0,45 % масс., а иона магния от 0,05 до 0,1 % масс. Незначительное по сравнению с величиной нерастворимого остатка изменение концентрации иона магния в продукте может привести к снижению сортности ее, хотя при этом содержание хлорида натрия остается постоянным или даже увеличится. Кроме того, показатель оценки эффективности обогащения должен отвечать необходимым в данном случае требованиям – для идеального процесса иметь максимально возможное значение (в нашем случае приня-