

УДК [541.12.03+66.083]:54.057

## Механохимические реакции в условиях высокого давления газовой фазы

В. В. МОЛЧАНОВ<sup>1</sup>, В. В. ГОЙДИН<sup>1</sup>, Р. А. БУЯНОВ<sup>1</sup>, А. В. ТКАЧЕВ<sup>2</sup>, А. И. ЛУКАШЕВИЧ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

На многочисленных примерах показано, что проведение механохимических реакций при повышенном давлении газовой среды позволяет синтезировать новые соединения, селективно проводить каталитические реакции в твердой фазе, находить новые, более эффективные пути проведения реакций как неорганического, так и тонкого органического синтеза. При давлении водорода 2–10 МПа синтезированы гидриды магния и интерметаллических соединений, в том числе неизвестный ранее гидрид магниево-медного интерметаллида. При повышенном давлении кислорода из низших оксидов марганца образуется активный диоксид марганца – эффективный окислитель для процессов тонкого органического синтеза. Проведены каталитические реакции в условиях механической активации при повышенном давлении водорода, кислорода, аммиака. Гидрирование в твердой фазе целого ряда органических соединений позволяет селективно восстанавливать функциональные группы и ненасыщенные связи. Проведены реакции гидродеchlorирования токсичных хлорароматических соединений, в том числе полная деструкция 1,2,3,4-тетрахлордibenzo-*n*-диоксида. При повышенном давлении кислорода проведены окислительные превращения урсоловой кислоты. При повышенном давлении аммиака получен амид урсоловой кислоты. В условиях повышенных температуры и давления водорода проведены реакции гидроалюминирования гептена-1 и дигидромирцена с образованием соответствующих алюмопроизводных R<sub>3</sub>Al.

### ВВЕДЕНИЕ

Применение экстремальных видов воздействия на вещества позволяет получать интересные результаты при синтезе различных материалов. Еще большего следует ожидать при использовании комбинации нескольких видов экстремального воздействия. Зарождающейся и малоизученной областью является проведение механохимических реакций при высоких давлениях реагентов в газовой фазе. Нам известно ограниченное число работ, в которых описано проведение подобных реакций. Так, механическая активация (МА) металлического титана в атмосфере азота при давлении 0.3–1.0 МПа приводит к образованию нитрида титана [1]. Образование гидридов магния, циркония и титана составов MgH<sub>2</sub>, ZrH<sub>1.66</sub> и TiH<sub>1.9</sub> происходит при МА этих металлов в атмосфере водорода при повышенном давлении [2–5]. Наблюдалось также об-

разование гидридов интерметаллидов в системах Zr–Ni [6] и Mg–Ni [7]. Во всех цитированных работах давление газов не превышало 1.0 МПа.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическую активацию проводили в планетарной мельнице АГО-2 стальными шарами диаметром 5–10 мм при частоте вращения барабанов 11–17 с<sup>-1</sup> и объеме барабанов 150 см<sup>3</sup>. Атмосфера в барабанах создавалась в установке, позволяющей достигать давления газов до 10 МПа.

Анализ неорганических продуктов реакций проводился методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре HZG-4C с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения с графитовым монохроматором на отраженном пучке. Анализ органических про-

дуктов реакций проводился методами тонко-слойной и газожидкостной хроматографии, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектро-скопии. Были использованы ЯМР-спектромет-ры Bruker MSL-400 и Bruker DPX-250, хро-мато-масс-спектрометр GC/MS.

Контроль за протеканием реакций осуще-ствлялся также по давлению в барабанах мельницы, которое измерялось с точностью 0.033 МПа при помощи манометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез гидридов интерметаллических соединений

Активация магниево-никелевого сплава при частоте вращения барабанов  $10\text{ с}^{-1}$  в те-чение 30 мин приводит к поглощению водо-рода в количестве, необходимом для образо-вания гидрида магния или гидрида интерме-таллида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Однако, по данным диф-ракции рентгеновских лучей, в результате такой обработки происходит аморфизация образца. В областях, где должны находиться дифракционные максимумы металлического никеля, наблюдаются гало (рис. 1). Совокуп-ность этих данных позволяет предположить, что активация при низкой частоте вращения барабанов приводит к образованию рентгено-аморфных гидрида магния и металлического никеля. Увеличение времени механической активации не приводит к изменению фазово-го состава. Аналогичные результаты получа-ются при частоте вращения барабанов  $17\text{ с}^{-1}$  и времени активации 5–10 мин. Дальнейшая

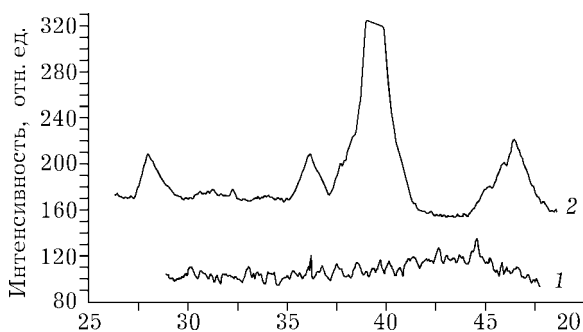
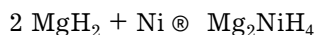


Рис. 1. Дифрактограммы механически активированных образцов системы 2Mg-Ni. Частота вращения,  $\text{с}^{-1}$ : 10 (1), 17 (2); время МА, мин: 30 (1), 20 (2); давление водорода 50 атм.

обработка в течение 20–30 мин приводит к образованию гидрида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Первоначаль-но предполагалось, что гидрид образуется по реакции



Аналогичный механизм предложен для обра-зования гидрида при взаимодействии меха-нического сплава с водородом при повышен-ных температуре и давлении [8].

Следует отметить два интересных факта, обнаруженных при получении гидридов ме-тодом МА в условиях высокого давления во-дорода. При поглощении водорода в условиях МА его давление не опускается ниже 1.3 МПа, а при исходном давлении ниже этого значе-ния гидрид интерметаллида не образуется. Используя найденную в [8] зависимость рав-новесного давления водорода от температуры

$$\ln P = 14.711 - 7737T^{-1}$$

можно оценить подвижность атомов метал-лов, обусловленную механическим воздействи-ем. Расчет по приведенной выше формуле показывает, что подвижность атомов соот-ветствует температуре 360 °С.

Вторая особенность реакции в данных ус-ловиях – образование высокотемпературной формы  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , стабильной при комнатной температуре. Это необычно, поскольку, со-гласно литературным данным, для гидрида такого состава наблюдается обратимый фа-зовый переход при температуре 230 °С [9]. Измерение интенсивности сигнала от прото-нов гидрида на спектрах ЯМР показало, что количество водорода соответствует форму-ле  $\text{Mg}_2\text{NiH}_6$  (в качестве эталона использовался боргидрид натрия). Содержание водорода оп-ределялось еще двумя методами: измерени-ем количества водорода, выделившегося при нагревании и при растворении в соляной кис-лоте. Оба метода дали результаты, подтвер-ждающие данные метода ЯМР. Таким обра-зом, причиной стабилизации высокотемпера-турной модификации гидрида магниево-ни-келевого интерметаллида, по-видимому, явля-ется образование  $\text{Mg}_2\text{NiH}_6$ , а не  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Сле-дует отметить, что гидриды состава  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  и  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  имеют кристаллическую структу-ру, изоморфную высокотемпературной моди-фикации  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

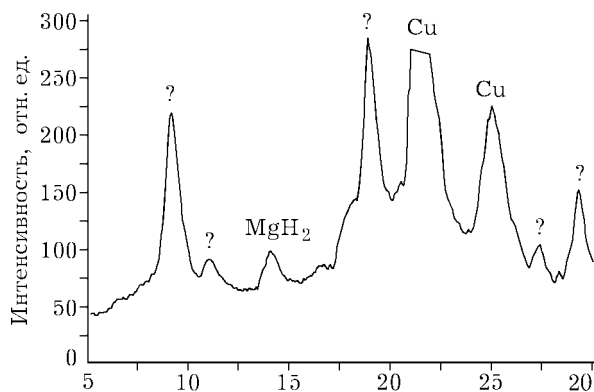


Рис. 2. Дифрактограмма образца системы 2Mg–Cu после МА: давление водорода 80 атм, частота вращения 17 с<sup>-1</sup>, время МА 30 мин.

Кроме магниево-никелевого мы гидрировали в условиях МА и другие сплавы. Для системы Mg–Fe не удалось получить соответствующего гидрида, для сплава LaNi<sub>5</sub> получен известный гидрид состава LaNi<sub>5</sub>H<sub>7</sub>. Интересный результат наблюдался при гидрировании механического сплава Mg–Cu. После МА при начальном давлении водорода 80 атм нами обнаружена фаза, дифракционные максимумы которой нельзя отнести к известным соединениям в этой системе (рис. 2). Учитывая то, что при МА происходит поглощение водорода, можно полагать, что образовался гидрид магниево-медного интерметаллида, который не описан в литературе. Следует отметить, что попытки синтезировать такой гидрид традиционными методами были неудачными, в том числе и через стадию механического сплавления [10]. Из рис. 2 видно, что система является многофазной, кроме неизвестной фазы в образце содержатся гидрид магния, оксид магния и металлическая медь, поэтому трудно оценить химический состав полученного гидрида. Весьма приблизительные оценки содержания различных фаз в образце позволяют предположить, что химический состав нового гидрида описывается формулой MgCuH<sub>2</sub>.

#### Система MnO<sub>x</sub>–O<sub>2</sub>

Механическая обработка оксидов марганца со степенью окисления £ 4 при повышенном давлении кислорода приводит к образованию б-MnO<sub>2</sub>. Это подтверждается методом РФА

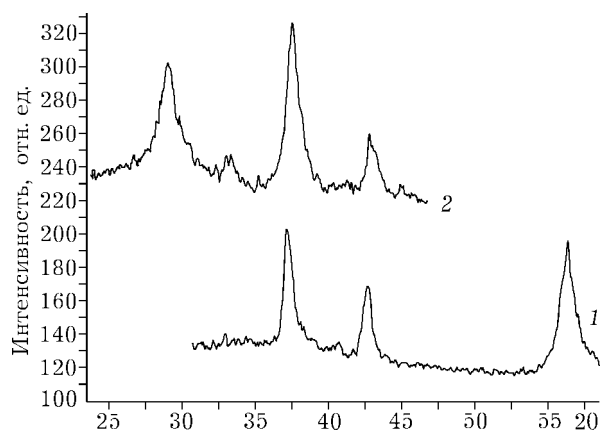


Рис. 3. Дифрактограммы исходного образца диоксида марганца (1) и после МА при давлении O<sub>2</sub> 60 атм (2): частота вращения 10 с<sup>-1</sup>, время МА 40 мин.

(рис. 3). Кристаллическая структура данной модификации несколько искажена, поскольку наблюдается перераспределение интенсивности максимумов по сравнению с имеющимся в базе данных PC-PDF (карточка 24-735). Так, интенсивность максимума, соответствующего плоскостям 110, который должен иметь относительную интенсивность 100 %, существенно снижена (см. рис. 3).

Если в систему добавить воду, то образуется так называемый активный диоксид марганца – эффективный окислитель для процессов тонкого органического синтеза. Традиционным методом получения активного диоксида марганца является осаждение щелочами, например КОН, из смешанного раствора соли двухвалентного марганца и перманганата калия. При использовании такого метода образуется большое количество сточных вод. Реагент, полученный методом осаждения, должен быть использован сразу после получения, поскольку при хранении он теряет свою активность. Еще один недостаток описанного метода – использование достаточно дорогого перманганата калия. Метод получения реагента с применением МА является безотходным, при получении используются более дешевые по сравнению с перманганатом калия оксиды марганца. Сам реагент обладает рядом преимуществ по сравнению с получаемым методом осаждения: его активность в окислении спиртов в альдегиды несколько выше (табл. 1), он сохраняет свою активность в течение длительного времени, механическая обработка отработанного реагента в тех

ТАБЛИЦА 1

Условия получения и активность образцов диоксида марганца

Время МА, мин	Давление O <sub>2</sub> , МПа	Массовая доля H <sub>2</sub> O, %	Конверсия бензилового спирта, %
0*			70
10	50	4	72
1	50	10	12
30	50	10	75
60	50	10	70
30	50	20	72
30	100	10	75
30	2	10	55

\*Образец активного MnO<sub>2</sub>, полученный осаждением.

же условиях, что и при получении, позволяет восстанавливать его активность.

#### Каталитическое гидрирование органических соединений

Проведение таких реакций имеет несомненные преимущества перед традиционными методами. Прежде всего отпадает необходимость использования органических растворителей для проведения гидрирования, сопряженного, как правило, с образованием побочных продуктов. Реакции протекают при комнатной температуре, что также позволяет ограничить образование побочных продуктов. Высокая интенсивность перемешивания позволяет устранить влияние процессов массопереноса, проявляющееся при гидрировании в растворах и расплавах.

Эксперименты показали, что могут быть эффективно гидрированы как ненасыщенные связи, так и функциональные группы. Наиболее показательным примером гидрирования ка-

риофиллен-а-оксида. Анализ продуктов проводился методами тонкослойной хроматографии и ЯМР-спектроскопии. Активация кариофиллен-а-оксида (I) в течение 10 мин при частоте вращения барабанов 10 с<sup>-1</sup> в присутствии гидрида состава Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> при давлении водорода 5 атм приводит к гидрированию двойной связи и количественному переходу в дигидрокариофиллен-а-оксид (II) (схема 1). Увеличение времени МА до 90 мин в этих же условиях приводит к восстановлению эпоксидной группы до гидроксильной с селективностью 90 %, при этом образуется 14 изомеров спиртов (III). Наконец, при скорости вращения барабанов 17 с<sup>-1</sup> в течение 20 мин происходит полное удаление гидроксильных групп с образованием дигидрокариофиллена (IV).

Проведение реакции с использованием других традиционных катализаторов гидрирования – нанесенных палладия и никеля – к каким-либо превращениям не приводит, так же как и применение в качестве восстановителя боргидрида натрия. Гидрид Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> и кариофиллен-а-оксид брали в количестве 1.8 и 2.29 ммоль соответственно. Очевидно, что водорода, содержащегося в гидриде, недостаточно для проведения описанных выше превращений. С учетом того, что, по данным рентгенофазового анализа, каких-либо изменений в составе гидрида не происходит, следует считать, что имеет место каталитическое гидрирование кариофиллен-а-оксида.

При МА 2-метилнафталина в течение 30 мин и давлении водорода 20 атм (частота вращения барабанов 17 с<sup>-1</sup>) в присутствии того же Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> происходит гидрирование одного из бензольных колец с образованием смеси тетралинов, по данным ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C (схема 2).

Наблюдались также количественные превращения *n*-нитродифенила в *n*-аминоди-

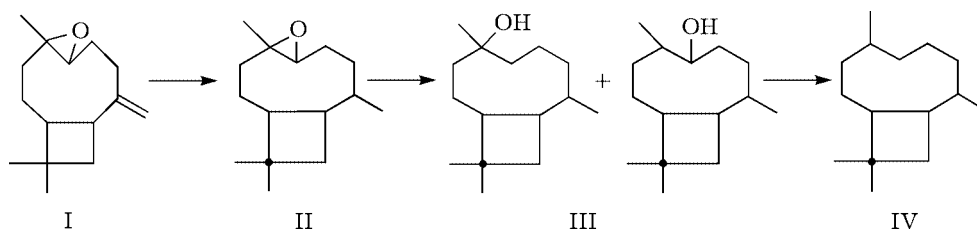


Схема 1.

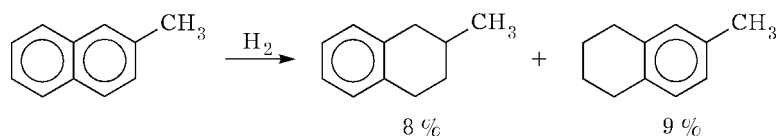


Схема 2.

фенил и бензамида в бензамин на гидриде  $Mg_2NiH_4$  после 30 мин МА при частоте вращения барабанов  $17\text{ с}^{-1}$  и давлении водорода 15 атм (схема 3).

Во всех приведенных примерах были получены доказательства именно каталитического гидрирования, подобные описанному для случая карофиллен-а-оксида.

В описанных условиях не удается провести гидрирование жидких органических соединений, что было продемонстрировано на примерах  $\alpha$ -пинена, пиненоксима, гераниола. Неудачно закончились попытки гидрирования ряда твердых органических соединений: не наблюдалось гидрирования бензольного кольца в  $n$ -нитродифениле,  $n$ -аминодифениле, бензамиде, бензамине, двойных связей в краун-эфире ДБ18К6 и  $\alpha$ -кадиноле (схема 4).

Рассмотрение структурных формул перечисленных соединений показывает, что ненасыщенные связи находятся внутри циклов и, по-видимому, стерически недоступны для водорода гидридного катализатора. Это и является причиной отсутствия продуктов гидрирования. Описанный метод может применяться в случаях, когда необходимо провести селективное гидрирование концевых ненасы-

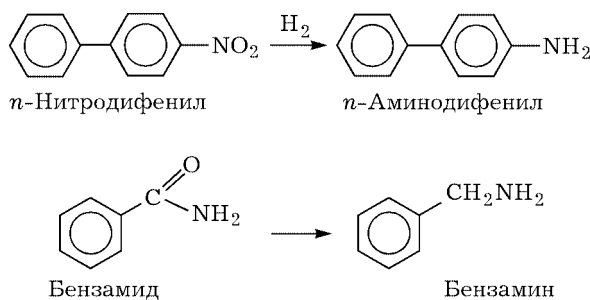


Схема 3.

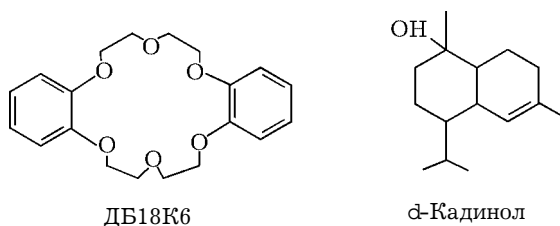


Схема 4.

щенных связей и функциональных групп, не затрагивая ненасыщенные связи бензольного кольца и связи, находящиеся внутри циклов. Частичное гидрирование 2-метилнафталина объясняется особыми свойствами конденсированных ароматических соединений, которые проявляют себя как акцепторы по отношению к водороду.

#### Каталитическое гидродехлорирование хлорароматических соединений

Занимаясь разработкой данного направления, мы высказали предположение, что перхлорированные ароматические соединения, являющиеся наиболее трудно утилизируемыми токсичными отходами, могут быть переработаны в менее токсичные, полезные продукты путем проведения каталитических реакций в условиях механической активации.

Были испытаны катализаторы на основе гидридов интерметаллидов магния, металлический никель и нанесенные палладиевые катализаторы. Гидриды интерметаллидов магния проявляют каталитическую активность в гидродехлорировании гексахлорбензола, однако необратимо дезактивируются, взаимодействуя с продуктом реакции – хлористым водородом. Массивный металлический никель не проявляет активности, по-видимому, из-за низкой удельной поверхности. Применение нанесенных никелевых катализаторов методически затруднено, поскольку обычно никель в них находится в окисленном состоянии и не восстанавливается в условиях механической активации. Нанесенные палладиевые катализаторы (испытаны катализаторы ИКТ 3-30 и 7746) проявили активность при воздействии водорода на гексахлорбензол в условиях механохимической активации. Полученные данные приведены в табл. 2.

В ходе работ были оптимизированы условия проведения каталитического гидродехлорирования гексахлорбензола в условиях механохимической активации. Наиболее эффек-

ТАБЛИЦА 2

Активность различных катализаторов в реакции гидродехлорирования

Катализатор	Доля удаленных хлорид-ионов в расчете на молекулу гексахлорбензола
$Mg_2FeH_6$	0.74
$Mg_2NiH_4$	0.65
ИКТ 3-30(Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.4
7746(Pd-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.17
Ni	0.06
ГМ-3(Ni/SiO <sub>2</sub> )	0.1

тивными в этом процессе показали себя гидриды интерметаллидов магния и нанесенные палладиевые катализаторы. Оптимальная для проведения процесса скорость вращения барабанов планетарной мельницы АГО-2 составила 17 с<sup>-1</sup>, время активации – не более 30 мин, достаточное давление водорода – 10–15 атм.

Выявлено, что в условиях механохимической активации без использования растворителей в процессе каталитического гидродехлорирования удается удалить только часть атомов хлора из молекулы гексахлорбензола. Это позволяет надеяться на направленный селективный синтез хлорсодержащих соединений заданной структуры из перхлорорганических соединений, например получение пентахлорфенола гидроксилированием образующегося пентахлорбензола.

Результаты опытов по каталитическому гидродехлорированию позволили предположить, что аналогичным образом могут быть удалены атомы хлора из молекул диоксинов. Это могло бы существенно снизить их токсичность, поскольку для обезвреживания таких соединений, как диоксины, из молекулы достаточно удалить один атом хлора.

Применение описанного метода для обезвреживания диоксинов оказалось неожиданно эффективным. Мы предполагали, что из молекулы будет удаляться часть атомов хлора. Однако в результате обработки произошла полная деструкция 1,2,3,4-тетрахлордифензо-*n*-диоксинов. В продуктах реакции с точностью 0.0001 % не обнаруживается диоксин. Показано, что при использовании в качестве катализатора гидроида интерметаллида магния с никелем происходит полная деструкция молекулы диоксинов с образованием тет-

рахлор- и пентахлорбензолов. Полученные результаты дают основание считать, что это самый эффективный и дешевый из всех известных методов обезвреживания диоксинов.

### Каталитические превращения урсоловой кислоты

Урсоловая кислота (схема 5) – тритерпеновое соединение ряда *a*-амирина – одна из наиболее распространенных тритерпеновых кислот, структура которой позволяет синтезировать биологически активные вещества. Практически все известные производные урсоловой кислоты проявляют физиологическую активность. Возможные синтезы крайне затруднены низкой реакционной способностью урсоловой кислоты. Кроме того, она практически нерастворима во всех известных растворителях. Разработка методов вовлечения урсоловой кислоты в химические процессы открывает доступ к новым многотоннажным источникам сырья для химической промышленности, поскольку она в больших количествах содержится в целом ряде растений.

На начальном этапе изучено поведение урсоловой кислоты в условиях МА в отсутствие реагентов и катализаторов. МА проводилась в планетарной центробежной мельнице АГО-2 стальными шарами диаметром 5 мм при скоростях вращения барабанов 10–17 с<sup>-1</sup>; масса шаров 0.2 кг, масса активируемого образца 0.5–5 г. Во всем интервале скоростей вращения барабанов при времени активации до 30 мин в реакционной массе обнаружена только исходная урсоловая кислота.

Проведено изучение реакции каталитического окисления урсоловой кислоты в услови-

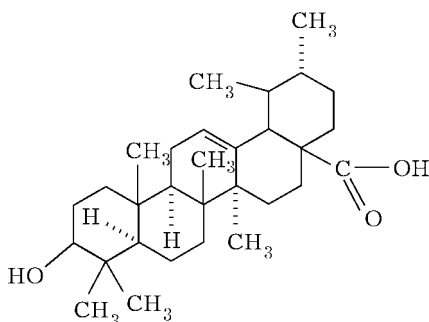


Схема 5.

ях механохимической активации, повышенного давления кислорода и с применением в качестве катализаторов оксидов переходных металлов ( $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$ ). В ходе исследований обнаружено, что в процессе окисления зачастую происходит прививка органической фазы к поверхности катализаторов, что существенно осложняет выделение и идентификацию продуктов. Этот факт побудил выработать критерии подбора каталитических систем для проведения превращений нерастворимых и трудно растворимых органических соединений в условиях МА, на основании которых были разработаны методы обработки реакционной смеси и выделения продуктов реакции.

С использованием разработанных методов изучено каталитическое окисление урсоловой кислоты при повышенном давлении кислорода. Для реакции с участием в качестве катализатора  $WO_3$  были подобраны условия получения одного продукта окисления, в то время как при окислении урсоловой кислоты традиционными методами получают многокомпонентную смесь [11].

В качестве окислителей урсоловой кислоты в условиях механохимической активации исследованы система кислород –  $MnO_2$ , пероксид водорода в среде уксусной кислоты. Выделены и идентифицированы продукты реакций. Ожидаемые первичные продукты окисления – эпоксиды – зафиксировать не удастся, так как они претерпевают дальнейшие превращения. Продуктами окисления являются четыре основных соединения (1)–(4). На схеме 6 приведены фрагменты структурной формулы урсоловой кислоты, претерпевающие изменения при окислении.

Структура продуктов установлена сотрудниками НИОХ СО РАН в результате детального анализа ИК-спектров, программной об-

работки спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  с использованием рентгеноструктурного анализа.

Исследовано каталитическое аминирование урсоловой кислоты в условиях механохимической активации без растворителей и в присутствии метанола. Выделены и идентифицированы продукты реакции. В качестве катализаторов использованы соли меди. В случае проведения процесса без растворителей в условиях МА в планетарной мельнице при повышенном давлении аммиака не удалось добиться выхода амида более 8–10 %. Проведение аминирования при давлении аммиака 15 атм и частоте вращения барабанов  $17\text{ с}^{-1}$  с применением в качестве растворителя метанола позволяет получать амид урсоловой кислоты с выходом 65 %. Побочные продукты практически отсутствуют. На основе этих исследований разработана лабораторная методика получения амида урсоловой кислоты. Структура продуктов также установлена в результате детального анализа ИК-спектров, программной обработки спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  с использованием рентгеноструктурного анализа в НИОХ СО РАН.

У самой урсоловой кислоты выявлен широкий спектр биологической активности – она проявляет антимикробную, гипохолестеринемическую и противоатеросклеротическую активность, является, как полагают, ингибитором кариеса. Введение кислорода или азота в подобные соединения приводит, как правило, к биологически активным системам. Предложенный подход позволяет вовлекать в реакции окисления и аминирования нерастворимые и труднорастворимые соединения растительного происхождения, что расширяет базу для химии и технологии переработки возобновляемого растительного сырья, открывает путь к синтезу новых биологически активных систем.

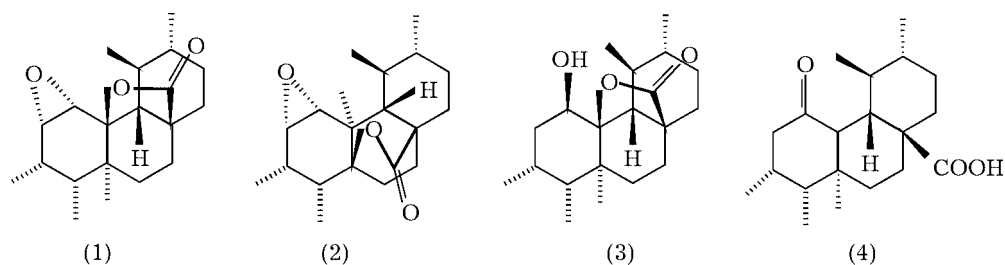


Схема 6.

### Реакции гидроалюминирования

Нами впервые проведены механохимические реакции при повышенном давлении и повышенной температуре. Для проведения таких реакций была модифицирована планетарная мельница АГО-2. Вместо охлаждающей воды в мельницу подавалось силиконовое масло, нагретое в термостате. Температура внутри барабанов могла быть доведена до 150 °С. С использованием описанного оборудования проведены реакции гидроалюминирования гептена-1 и дигидромирцена. В барабаны с мелющими телами загружались алюминий или его механические сплавы, растворы гептена-1 или дигидромирцена в гептане и в некоторых случаях триизобутилалюминий в качестве катализатора реакции гидроалюминирования. Барабан герметично закрывался и с использованием системы напуска туда закачивался водород до необходимого давления. Барабаны нагревались до необходимой температуры, после чего проводилась механическая активация. Протекание реакции контролировалось как по остаточному давлению водорода после прекращения МА, так и по выходу первичных спиртов после окисления и гидролиза получаемых алюмопроизводных. Оказалось, что в условиях МА реакция гидроалюминирования протекает даже на чистом алюминии без добавок других металлов и триизобутилалюминия, выход гептанола-1 при начальном давлении водорода 100 атм и температуре 120 °С составил 20 %. Применение вместо чистого алюминия его механических сплавов с никелем, титаном или медью позволяет существенно повысить эффективность протекания реакции гидроалюминирования. Выход цитронеллола при начальном давлении водорода 100 атм и температуре 85 °С составил 65 %, а гептанола-1 в тех же условиях – 60 %.

Таким образом, разработаны новые методы синтеза алюмоорганических соединений по реакции гидроалюминирования в условиях механохимической активации при повышенных температуре и давлении водорода. Следует отметить, что механохимические реакции в подобных условиях, по-видимому, проводятся впервые.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение механохимических реакций при повышенном давлении газовой среды позволяет синтезировать новые, неизвестные ранее соединения. Примером тому служит получение гидридов магниево-медного интерметаллида и магниево-никелевого интерметаллида состава  $Mg_2NiH_6$ . Могут синтезироваться реагенты с повышенной реакционной способностью, обладающие улучшенными эксплуатационными свойствами. Гидриды интерметаллических соединений находят применение в качестве эффективных восстанавливающих агентов, а полученный с применением МА активный диоксид марганца имеет ряд преимуществ по сравнению с получаемым по традиционной технологии. Следует отметить, что возможность синтеза неизвестных ранее соединений и придания известным необычных свойств обусловлена условиями их получения, а именно, комбинацией двух видов воздействия, и зачастую является уникальной, т. е. не может быть реализована в каких-либо других условиях.

Показана возможность каталитических превращений органических соединений с высокой селективностью в условиях МА при повышенном давлении газов. Предлагаемая технология позволяет осуществлять реакции соединений с крайне низкой реакционной способностью и растворимостью. Ярким примером тому являются аминирование и окисление урсоловой кислоты, а также восстановительная деструкция диоксина. Разработаны методики для проведения механохимических реакций в условиях повышенных температуры и давления газовой среды. Перечисленные примеры пока достаточно далеки от практического применения, однако, по-нашему мнению, развитие описанного направления позволит найти новые эффективные пути в неорганическом и тонком органическом синтезе.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (гранты 00-15-97440 и 02-03-32327).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. M. Criado, F. J. Gotor, C. Real, M. D. Alcala, Proc. 2nd Intern. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Activation, Novosibirsk, 1997, p. 37.



- 2 Y. Chen, J. S. Williams, Intern. Symp. on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-95): Abstr., Quebec, July 24-28, 1995, P-A-7.2.
- 3 Y. Chen, J. S. Williams, *J. of Alloys and Comp.*, 217 (1995) 181.
- 4 Y. Chen, J. S. Williams, *Mater. Sci. Forum*, 225-227 (1996) 545.
- 5 Y. Chen, J. S. Williams, *Ibid.*, 225-227 (1996) 881.
- 6 S. Orimo, H. Fujii, T. Yoshino, *J. of Alloys and Comp.*, 217 (1995) 287.
- 7 S. Orimo, H. Fujii, *Ibid.*, 232 (1996) L16.
- 8 А. А. Степанов, Гидрирование механических сплавов магния: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Новосибирск, 1987.
- 9 J. J. Reylly, R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2254.
- 10 J. J. Reylly, R. H. Wiswall, *Ibid.*, 6 (1967) 2220.
- 11 А. В. Ткачев, Химия возобновляемого растительного сырья: исследование терпеноидов растений Сибири и Дальнего Востока: Дис. ... д-ра хим. наук, Новосибирск, 1996.