

^F). Здесь рассмотрен аналог одновременного бросания двух монет на нечёткую плоскость, когда население России разбивается на два множества людей (эти множества могут пересекаться), в результате деятельности которых за год (эксперимент $m = 1$) реализуется одно из $\omega^1 \in \Omega$, которые являются независимыми событиями с вероятностями $p(\omega^1) = p_1^2$, $p(\omega^2) = p_1 p_2$, $p(\omega^3) = p_1 p_3$, $p(\omega^4) = p_1 p_4$, $p(\omega^5) = p_2 p_1$, $p(\omega^6) = p_2 p_2$, $p(\omega^7) = p_2 p_3$, $p(\omega^8) = p_2 p_4$, $p(\omega^9) = p_3 p_1$, $p(\omega^{10}) = p_3 p_2$, $p(\omega^{11}) = p_3 p_3$, $p(\omega^{12}) = p_3 p_4$, $p(\omega^{13}) = p_4 p_1$, $p(\omega^{14}) = p_4 p_2$, $p(\omega^{15}) = p_4 p_3$, $p(\omega^{16}) = p_4 p_4$ или $1 = \sum p(\omega) = (p_1 + p_2 + p_3 + p_4)^2 = p_1^2 + 2 p_1 p_2 + 2 p_1 p_3 + 2 p_1 p_4 + p_2^2 + 2 p_2 p_3 + 2 p_2 p_4 + p_3^2 + 2 p_3 p_4 + p_4^2$, т.е. имеем полиномиальное (мономиальное) распределение [2]. Нас будут интересовать $\omega^{12} = (\omega_2^F, \omega_1^F)$: "слабая борьба за сохранение и очищение окружающей среды и слабый прирост ВВП" и $\omega^{15} = (\omega_1^F, \omega_2^F)$: "слабый прирост ВВП и слабая борьба за сохранение и очищение окружающей среды". В общей схеме рассмотрения $p(\omega^{12}) = p(\omega^{15}) = p_3 p_4$. Корректное задание вероятностей с точки зрения полиномиального распределения, описывающих ежегодную ситуацию в России в 1999-2004 годах, будет $p_1 = p_2 = 0$, $p_3 = p_4 = 1/2$. Вероятность выполнения события $\{\omega^{12}\} + \{\omega^{15}\} = 1/2$ (это событие и реализовывалось). Вероятность выполнения события $\omega^{11} = (\omega_1^F, \omega_1^F)$: "слабый прирост ВВП и нет деятельности по улучшению и охране окружающей среды" будет $1/4$. Вероятность события $\omega^{16} = (\omega_2^F, \omega_2^F)$: "нет прироста ВВП и слабая борьба за сохранение и улучшение окружающей среды" будет $1/4$. С увеличением числа экспериментов ($m = 1, \dots, 6$) число интересующих нас нечётких событий будет уменьшаться (соответственно уменьшится их вероятность). Например, для $m = 6$ при $p_1 = p_2 = 0$, $p_3 = p_4 = 1/2$ из выражения для $(p_3 + p_4)^{12}$ найдём $(12! / 6! 6!) p_3^6 p_4^6 = 924 p_3^6 p_4^6 = 0.2$. Введём новые обозначения для нечётких случайных событий, удобные для построения цепей Маркова: $D_{11} = \emptyset$, $D_{21} = \omega_1^F$, $D_{31} = \omega_1$ (последовательность случайных событий для описания ВВП), $D_{12} = \emptyset$, $D_{22} = \omega_2^F$, $D_{32} = \omega_2$ (последовательность для описания окружающей среды). Эти две последовательности имеют место для каждого $t = t_s$ и $I = 1, 2$, образуя $D_{11}^S, D_{21}^S, D_{31}^S$. Предположим, что рассматриваемые последовательности образуют цепи Маркова, тогда для $t = t_{s+1}$ вероятность осуществиться одному из $D_{11}^{S+1}, D_{21}^{S+1}, D_{31}^{S+1}$ зависит только от исходов для $t = t_s$ и не зависит от исходов для

более ранних моментов времени. Вероятности переходов $p_{ij}^{S+1} = p(D_{jk}^{S+1} / D_{ik}^S)$ образуют стохастические матрицы π_{s+1}^1 для ВВП и π_{s+1}^2 для окружающей среды вида

$$\begin{array}{ccc} p_{11}^{S+1} & p_{12}^{S+1} & p_{13}^{S+1} & 0 & 1 & 0 \\ p_{21}^{S+1} & p_{22}^{S+1} & p_{23}^{S+1} & 0 & 1 & 0 \\ p_{31}^{S+1} & p_{32}^{S+1} & p_{33}^{S+1} & 0 & 1 & 0 \end{array}$$

Здесь приводится общий вид матриц в буквах и конкретное значение этих матриц, используемое в модели экономики. Прямые уравнения Колмогорова – Чепмена [2]

$$p_{2005}^I = p_0^I \pi_{1999}^I \dots \pi_{2004}^I \quad (I = 1, 2)$$

дают возможность по начальному распределению $p_0^I = (0 \ 1 \ 0)$ (для $I = 1$ означающее с вероятностью 1 слабый прирост ВВП, для $I = 2$ означающее с вероятностью 1 слабую борьбу с загрязнением окружающей среды) вычислить $p_{2005}^I = (0 \ 1 \ 0)$, показывающее, что в данной модели при данном значении стохастических матриц в 2005 году ожидается с вероятностью 1 слабый прирост ВВП и слабая борьба с загрязнением окружающей среды.

Аналогично рассматриваются и подмножества ВВП (валовой продукт промышленности, сельского хозяйства и т.д.). Эти показатели, которые можно описать $0 = \text{нет}$, $F = \text{малый}$, $1 = \text{сильный}$, входящие в состав ВВП, потребуют в формулах только увеличения индекса ($I = 3, 4, \dots$). Другие показатели, например такой: регулирование отраслей, близких к необратимым изменениям, требующие для своего описания значений нет, слабый, сильный, критический, максимальный приведут к стохастическим матрицам размерности 5×5 и соответственно к вектор – строкам p_0^1, p_{2005}^1 размерности 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарушкин В.Т. Алгебра Гейтинга нечётких случайных событий. Обзорение прикладной и промышленной математики, т. 11, в. 2. М: Ред. жур. "ОП и РМ", 2004.
2. Ширяев А.Н. Вероятность – 1. М: Изд. МЦНМО, 2004.

Химические науки

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ПИРРОЛОАКРИДОНАХ С УЧАСТИЕМ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОФИЛОВ

Алябьева Т.М.

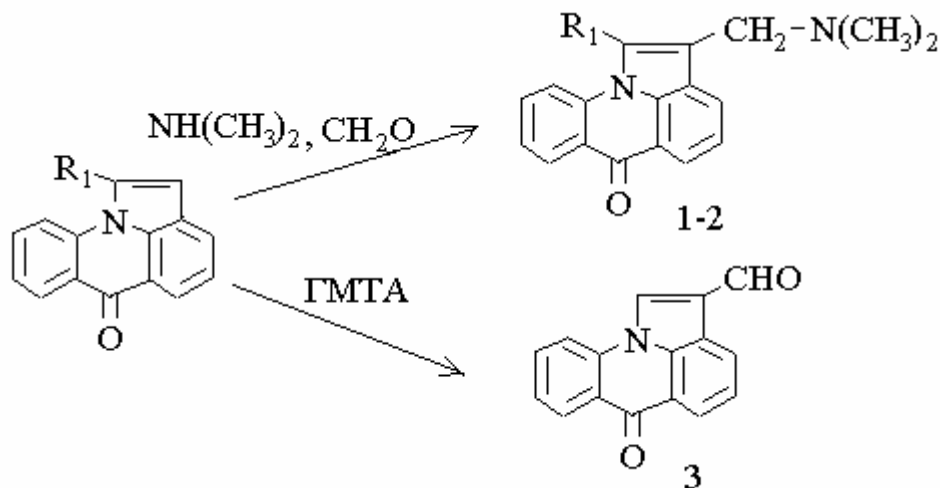
Университет потребительской кооперации,
Белгород

Ранее нами синтезирована новая гетероциклическая система пирролоакридона по реакции Ульмана, где в качестве аминосоставляющей был применен индолин и его производные. Биохимический аспект подобного рода конденсированных систем представ-

ляет определенный интерес, поскольку в живых организмах π -элект-роноизбыточная система пиррола участвует в процессах, связанных с передачей нервных импульсов и деятельностью центральной нервной системы; некоторые π -элект-ронодефицитные гетероциклы, в том числе и акридин, обладают своеобразным мутагенным действием, что предопределяет поиск среди них противоопухолевых препаратов. Синтезированная система пирролоакридона показала различные виды биологической активности, в связи с чем нами продолжен синтез производных этой гете-

роциклической системы и изучение физиологической активности этих соединений.

В настоящей работе исследовалась возможность синтеза производных пирролоакридона с заместителями в пиррольном цикле, используя для этого некоторые типичные реакции электрофильного замещения, известные для индола – реакцию Манниха и формилирования, продукты которых, в свою очередь, могут открыть широкие возможности для дальнейших превращений в ряду пирролоакридонов.



Столь большую разницу в поведении пирролоакридона и индола следует видимо связать с значительным акцепторным влиянием карбонильной группы, которое легко передается через ароматическую систему связей. Донорные же свойства метильной группы в 1-метилпирроло[3,2,1-de]акридин-6-оне значительно облегчают протекание этой реакции и при тех же соотношениях исходных компонентов количественный выход 1 – метил – 2 - диметиламинометилпирроло[3,2,1-de]акридин-6-она (2) был достигнут через 2 часа.

Строение соединений 1 и 2 подтверждено данными ПМР спектра, где присутствуют сигналы протонов H_4 , H_8 , H_9 , с соответствующими константами спин-спинового взаимодействия и низкопольный сигнал протона H_7 . Протоны H_3 , H_5 , H_{10} , вследствие наложения, дают мультиплет в области 8-8,2 м.д. и 7,92-8,15 м.д. соответственно для соединений 1 и 2. Отсутствие в спектрах сигнала протона H_2 и появление сигналов метиленовой и метильной групп по сравнению с исходными пирролоакридонами, указывает, что аминометильная группа заместила атом водорода в положении 2.

Частота поглощения группы $C=O$ в ИК спектрах оснований Манниха меняется незначительно по сравнению с исходными соединениями.

Данные элементного анализа синтезированных веществ соответствуют вычисленным.

Провести формилирование пирроло [3,2,1-de] акридин – 6 - она в положение 3 пиррольного цикла оказалось значительно более сложной задачей. Получить формильное производное по реакции Вильсмайера не удалось, поскольку в этих условиях хлорокись фос-

При проведении реакции Манниха в условиях, описанных для индола образование 2 – диметиламинометилпирроло [3,2,1-de] акридин – 6 - она (1) можно было наблюдать только хроматографически. Для полного превращения пирроло [3,2,1-de] акридин – 6 - она реакцию следует проводить в более жестких условиях: избыток диметиламина и формальдегида, продолжительность реакции 6 часов, температура 80 – 90°.

фора взаимодействует с карбонильной группой с образованием соли – дихлорфосфата, которая, видимо, устойчива к атакам электрофилов.

В связи с этим исследована возможность получения альдегида по реакции Даффа, которая широко использовалась для синтеза формильных производных 6 и 7-азаиндола.

Кипячением пирроло [3,2,1-de] акридин – 6 - она в водном растворе уксусной кислоты с избытком уротропина нами получен 2 - формилпирроло [3,2,1-de] акридин – 6 - он (3) с 55% выходом.

Строение соединения 3 подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров.

В ИК спектре соединения 3 наблюдается две полосы поглощения в области 1675 и 1695 cm^{-1} , которые следует отнести к частотам поглощения карбонильной группы акридинового цикла и формильной группы.

В спектре ПМР соединения 3 имеется характерный синглет альдегидного протона с d 10,1 м.д.; отсутствие в спектре сигнала протона H_2 и смещение в область слабого поля сигналов протонов H_1 и H_3 , за счет дезэкранирующего влияния карбонильной группы, указывает на присутствие заместителя в положении 2.

ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ (VII) И МОЛИБДЕНА (VI) НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Антонов А.В., Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М.
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Рассмотрена проблема экстракции, разделения и концентрирования рения и молибдена из растворов кислот нейтральными фосфорорганическими реагентами, такими как триалкилфосфиноксид (ТАФО) и гексабутилтриамид фосфорной кислоты (ГБТА).

В настоящее время процесс экстракции имеет широкое применение в технологии извлечения, концентрирования и разделения рения и молибдена из растворов сложного солевого состава.

В реальных технологических растворах, содержащих зачастую довольно высокую концентрацию серной кислоты, рений присутствует в форме перренат-иона ReO_4^- , устойчивого в этой среде. Что касается молибдена, то он, как известно, является частым спутником рения. В растворах с высоким содержанием кислоты молибден (VI) образует смешанные анионные и нейтральные комплексы, содержащие группировку MoO_2^{2+} . Поэтому для экстракционного извлечения, концентрирования и разделения рения (VII) и молибдена (VI) целесообразно использовать либо анионообменные экстрагенты (алифатические амины и их соли), либо нейтральные реагенты. Среди последних, как показали исследования, особенно эффективно использование нейтральных фосфорорганических экстрагентов.

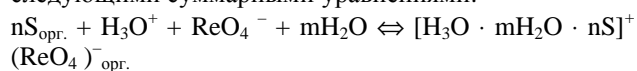
В настоящем исследовании рассмотрено влияние различных технологических параметров (концентрация и характер минеральной кислоты, время контактирования, температура, при которой проводилась экстракция, концентрация экстрагента в органической фазе и др.) на процесс экстракционного извлечения и разделения рения и молибдена. В качестве экстрагентов использовали растворы гексабутилтриамида фосфорной кислоты (ГБТА) $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_3\text{PO}$ и триалкилфосфиноксида (ТАФО) состава $\text{R}^2\text{R}^1\text{PO}$, где R^1 – это заместители C_8H_{17} , а R^2 – $i\text{-C}_3\text{H}_7$. В качестве разбавителя применялся «осветительный» керосин с температурой вспышки более 60°C .

Полученные экспериментальные данные по экстракции рения и молибдена из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов показывают, что рений наиболее эффективно экстрагируется ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов. Было отмечено наличие максимума в значениях коэффициентов распределения при экстракции рения и молибдена из растворов кислот, связанное с гидратно-солеватным механизмом экстракции. В случае экстракции рения и молибдена из сульфатных растворов максимальные значения коэффициента распределения рения достигаются при концентрации серной кислоты $\sim 1,5$ М; максимум значений коэффициента распределения молибдена сдвинут в область низкой кислотности водной фазы, когда начинает экстрагироваться анионная форма молибдена. В случае экстракции рения и

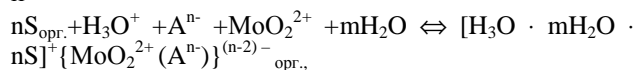
молибдена из солянокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются при концентрации соляной кислоты < 1 М. Когда экстракция рения и молибдена проводится из азотнокислых растворов максимальные значения коэффициентов распределения рения и молибдена достигаются в области низкой кислотности водной фазы. Это связано с тем, что с ростом кислотности водной фазы начинает конкурентно экстрагироваться сама азотная кислота, в следствие чего падает извлечение рения и молибдена в органическую фазу. Было показано, что экстракцией с ТАФО и ГБТА из сернокислых растворов наиболее удобно разделять рений и молибден ввиду их различного состояния в водной и органической фазах при разной концентрации серной кислоты. Установлены закономерности влияния на экстракцию времени контакта фаз. Для достижения экстракционного равновесия для обоих металлов фазы необходимо контактировать не менее пяти минут. С ростом температуры происходит уменьшение извлечения рения и молибдена. Рассмотрено влияние на процесс экстракции концентрации экстрагента в органической фазе и природы разбавителя.

На основании полученных экспериментальных данных определены концентрационные константы, энтальпия и энтропия процесса экстракции рения и молибдена с ТАФО и ГБТА. Величины концентрационных констант экстракции рения (VII) и молибдена (VI) с ТАФО равны: $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 425$ и $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 28,8$. Величины концентрационных констант экстракции рения (VII) и молибдена (VI) с ГБТА равны: $K_{\text{конц.}}(\text{Re}) = 156$ и $K_{\text{конц.}}(\text{Mo}) = 29,0$. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ТАФО следующие: для рения $\Delta H_0 = -51,52$ кДж и $\Delta S_0 = 13,98$ Дж, для молибдена $\Delta H_0 = -32,32$ кДж и $\Delta S_0 = 9,097$ Дж. Значения энтальпии и энтропии процесса экстракции с ГБТА следующие: для рения $\Delta H_0 = -40,44$ кДж и $\Delta S_0 = 11,47$ Дж, для молибдена $\Delta H_0 = -10,64$ кДж и $\Delta S_0 = 1,690$ Дж.

Установлено, что экстракция рения и молибдена с ТАФО и ГБТА может быть описана в общем виде следующими суммарными уравнениями:



и



где S – молекула экстрагента, а A^{n-} – анион кислоты (т.е. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-).

Предложена принципиальная технологическая схема разделения рения и молибдена.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими