

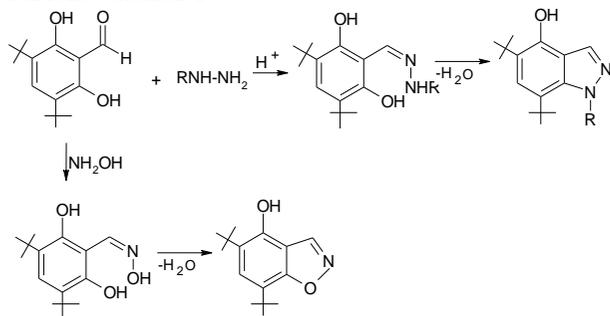
$>N-H \cdots O=C<$ или $>N \cdots H-O-C<$. Полученные ароилметилениндоксилы являются реакционноспособными кольчатыми производными енаминного таутомера 2-иминопроизводных ароилпируватов и могут быть удобными объектами для изучения особенностей конкурентной нуклеофильной атаки по электронодефицитным центрам при атомах C(2), C(3), C(2') и O=C-Ag.

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ В РЯДУ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Горбунов А.И.

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Разработка методов синтеза гетероциклических соединений с конденсированным фрагментом пространственно-затрудненного фенола, изучение их окислительно-восстановительных реакций с образованием феноксильных радикалов, изучение их свойств и биологической активности остается актуальной задачей и до настоящего времени. Использование 2-формил-4,6-ди-трет.-бутилрезорцина, полученного формилированием 4,6-ди-трет.-бутилрезорцина (ортомуравьиный эфир/ $AlCl_3$) для синтеза N, O - гетероциклов в литературе не описано. Реакция последнего с гидразинами и гидроксиламином приводит к соответствующим гидразонам и оксиму. Последние под действием дегидратирующих агентов циклизуются в соответствующие 1-замещенные индазолы, структура которых была подтверждена ИК- ПМР (1H)-спектрами и масс-спектрометрией. В общем виде реакция гетероциклизации может быть представлена схемой 1.



где R = H, C₂H₅, C₆H₅, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃, 4-NO₂C₆H₄

Схема 1

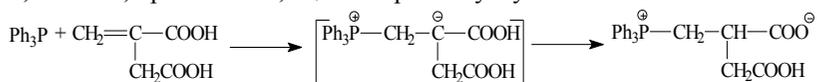
Методом ЭПР-спектроскопии изучаются свойства феноксильных радикалов синтезированных индазолов и оксазолов в реакциях ингиби-

рования свободнорадикальных процессов. Изучается биологическая активность синтезированных соединений.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Салин А.В., Бахтиярова Ю.В., Галкин В.И.
Казанский государственный университет

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой в серии растворителей – метаноле, этаноле, пропаноле-1, ацетонитриле и уксусной кислоте:



В спиртах и ацетонитриле установлен первый порядок реакции по фосфину и дробный, больший единицы, порядок по кислоте. Этот факт объяснен совместной реализацией внутри- и межмолекулярного переноса протона к карбанионному центру в активированном комплексе; реакция подчиняется кинетическому уравнению 1:

$$W = k_{II}C_{\text{ф}}C_{\text{к}} + k_{III}C_{\text{ф}}C_{\text{к}}^2 \quad (1),$$

где $C_{\text{ф}}$ - концентрация трифенилфосфина; $C_{\text{к}}$ - концентрация итаконовой кислоты; k_{II} и k_{III} - константы скорости внутримолекулярного и межмолекулярного протонирования соответственно.

В уксусной кислоте реакция имеет общий второй порядок, первый по каждому из реагентов, и описывается кинетическим уравнением 2:

$$W = k_{II}C_{\text{к}}C_{\text{ф}} \quad (2)$$

Однако при этом реализуется только межмолекулярный перенос протона от молекулы растворителя, что приводит к существенному увеличению скорости взаимодействия. Наименьшая скорость реакции в спиртах объяснена более сильной специфической сольватацией кислоты [1]. Определены активационные параметры реакции в различных растворителях. Изокинетические зависимости $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ указывают на различие в механизмах внутри- и межмолекулярного каналов переноса протона.

На основе кинетических и активационных параметров реакции предложен ее механизм, соответствующий в основных чертах установленному ранее для аналогичной реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой [2].

1. Салин А.В., Галкин В.И. Кинетика и механизм реакции трифенилфосфина с итаконовой кислотой // Итоговая научно-образовательная конференция сту-