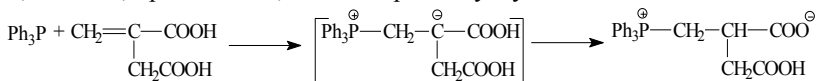


рования свободнорадикальных процессов. Изучается биологическая активность синтезированных соединений.

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:

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

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:

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

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-

дентов Казанского государственного университета 2007 года. Сборник статей. – Казань: Издательство Казанского государственного университета, 2007. - С. 85-87.

2. Галкин В.И., Мальцев Д.Б., Собанов А.А., Бахтиярова Ю.В., Горохов В.Л. Кинетика и механизм образования карбоксилатных фосфатаинов в реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. - 2006. - Т.148, №4. - С. 17-26.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛОВ

*Курганова Е.А., Смирнова Е.В., Кормилицына А.Л.,
Чистякова М.Н., Шуханкова Н.В.*

Ярославский государственный технический университет

Гидроперекисное окисление метильных производных циклогексилбензолов аналогично окислению кумола и лежит в основе совместного получения алкилфенолов и циклоалканона.

Определенный научный и практический интерес представляет вопрос об оценке реакционной способности метильных производных циклогексилбензолов в процессе окисления.

Скорость окисления и накопления гидропероксида для различных циклогексилбензолов не одинакова, несмотря на то, что все эти углеводороды в одинаковых условиях окисляются преимущественно по *трет*-С-Н связи. Реакционную способность изученных соединений в реакции жидкофазного окисления оценивали по отношению констант скоростей роста и обрыва цепи $k_2/\sqrt{k_6}$ - так называемого параметра окисляемости.

Установлено, что увеличение количества метильных групп в фенильном фрагменте приводит к снижению скорости окисления. В то же время кумол и цимол – структурные аналоги циклогексилбензола и циклогексилтолуола соответственно – окисляются значительно быстрее. У циклогексилкумола скорость окисления и накопления гидропероксида наибольшая. Различную реакционную способность метильных производных циклогексилбензолов между собой и по сравнению с кумолом и цимолом в реакции окисления можно объяснить различным пространственным строением этих углеводородов и их свободных радикалов.

Было установлено, что рассчитанные полуэмпирическим методом AM1 значения потенциала ионизации (I) исходных молекулярных систем и энергии локализации ($\Delta\Delta H$) для стадии образования радикалов