

Определенный научный и практический интерес представляет вопрос об оценке реакционной способности I в процессе окисления. В этой связи нами была изучена кинетика инициированного АИБН жидкофазного окисления п-циклогексилтолуола (II) и 2,5-диметил-1-циклогексилбензола (III) в условиях, исключающих образование вторичных гидропероксидов. Показано, что окисление II и III, также как и фенилциклогексана (IV) протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепей. В интервале температур 60-75 °С определена скорость инициированного окисления и параметры окисляемости II и III ($k_2/\sqrt{k_6}$). Используя литературные значения k_6 для IV были рассчитаны константы скорости стадии определяющей процесс окисления фенилциклоалканов II и III $ROO^* + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R^*$ (k_2) и парциальные константы скорости взаимодействия *трет*-С-Н-связи с пероксирадикалом (k_2'). На основании анализа значений $k_2/\sqrt{k_6}$ изученные углеводороды по своей реакционной располагаются в ряд IV > III > II, что, по-видимому, связано с различной копланарностью образующихся *трет*-гидропероксидных радикалов.

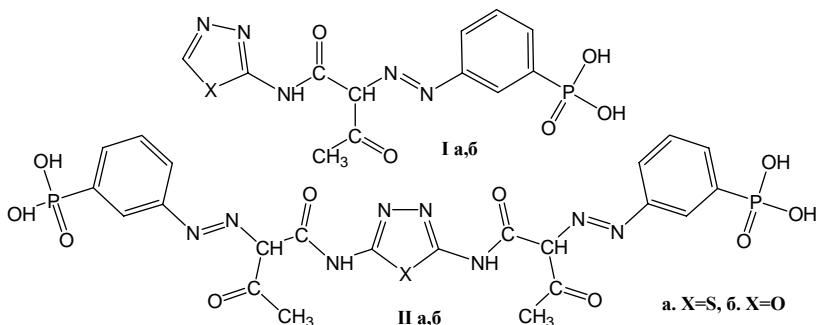
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ АЗОМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Большова Е.Ю., Осипова М.П., Васильева Т.В.

Чувашский государственный университет, Чебоксары

В продолжение работ по изучению фосфорсодержащих красителей нами осуществлен синтез новых азометиновых красителей, содержащих фосфоновую группу и тиа(окса)диазольные циклы. В качестве диазосоставляющей использована *m*-аминофенилфосфоновая кислота с гидролитически стабильной Р-С связью. Последняя стала доступной в результате ранее разработанного способа получения арилдихлорфосфинов по реакции Фриделя-Крафтса с применением в качестве комплексона – три(β -хлорэтил)фосфата, образующего с хлоридом алюминия жидкий комплекс, что позволяет выделять целевой продукт простым делением слоев. Азотсоставляющие – гетериламиды ацетоуксусной кислоты получены нами взаимодействием diketена с 2-амино- и 2,5-диамино-1,3,4-тиа(окса)диазолами в соотношении 1:1 или 2:1 в апротонном растворителе в присутствии каталитических количеств триэтиламина с практически количественным выходом. Тогда как взаимодействие гетериламинов с ацетоуксусным эфиром протекает лишь 140 – 160°С и осложняется самоконденсацией амидов, что приводит к трудноразделимой смеси продуктов.

Моно- и бисазометиновые красители (**I** и **II**) синтезируются сочетанием одного или двух молей гидросульфата диазония на основе м-аминофенилфосфоновой кислоты с полученными моно- и бисгетерилами ацетоуксусной кислоты.



Азометановые красители (**I**, **II**) представляет собой интенсивно окрашенные кристаллические вещества от желтого до красного цвета, малорастворимые в воде, хорошо растворимые в спирте, ацетоне, спиртовых растворах щелочей и других полярных растворителях. Красители можно использовать как для крашения синтетических волокон из ванн, так и методом печати. Введение в молекулу азометановых красителей 1,3,4-тиа(окса)диазольных гетероциклов придает им бактерицидные свойства.

АЛКОКСИ- И ХЛОРОГАНИЛСИЛИЛТИА(ОКСА)ДИАЗОЛЫ

Кащуба Д.В., Васильева Т.В., Осипова М.П.

Чувашский государственный университет, Чебоксары

Гетерилхлор- и гетерилалкоксисиланы являются перспективными исходными соединениями для синтеза соответствующих органоцикло-силоксанов и линейных полисилоксанов, обладающих рядом ценных свойств, позволяющих использовать их в разных областях науки и техники.

Соединения с Si—C связью получают алкилированием галоген или алкоксисиланов металлоорганическими соединениями. Взаимодействием реактивов Гриньяра на основе 2,5-дибром-1,3,4-тиа(окса)диазолов с соответствующими алкокси- и хлорсиланами в среде органического растворителя при комнатной температуре нами синтезированы бис(диметилхлорсилил)-, бис(метилвинилхлорсилил)-, бис(метилдихлорсилил)-, бис(фенилдихлорсилил)-1,3,4-тиа(окса)диазолы: