

Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от 2,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к триэтиламину (растворитель — ТГФ)

СР	$K_p(293K)$, л/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К	$k_1(293K)$, л/моль·с	E_1 , кДж/моль	$k_{-1}(293K)$, с ⁻¹	E_{-1} , кДж/моль
I	1,1	17,1± 3,0	66,0± 3,0	2,9·10 ⁸	36,8± 4,0	2,7·10 ⁸	54,0± 3,0
VII	6,6	28,0± 3,0	80,0± 3,0	3,6·10 ⁷	18,4± 4,0	5,5·10 ⁷	46,0± 3,0

Большее время жизни ИП 2,6-ди-трет.бутилпарасемихинона с триэтиламмониевым катионом в среде ТГФ $\tau_{\text{вис}} = 1/k_{-1} \approx 10^{-6}$ с по сравнению с IC ($\tau_{\text{IC}} \approx 10^{-7}$ с), а также разница в активационных барьерах распада этих ионных пар, по-видимому, связаны с частичным разрыхлением ИП ВПС молекулами сольватирующего растворителя. Относительно ИП IC с таким же противоионом в среде ТГФ было установлено, что она остается контактной. Однако при замене в ИП IC противоиона на аммониевый катион более слабого основания, например, тебаина, регистрируется соответствующий рыхлой ИП, смещенный из-за меньшей величины g-фактора в более сильное магнитное поле относительно линий СТС СР I. Из спектров ЭПР 2,6-ди-трет.бутилпарасемихинона также следует, что невырожденная катионотропия в его ИП с триэтиламмониевым катионом отсутствует, так как константа СТВ неспаренного электрона с кольцевыми протонами САР не зависит от температуры.

Список литературы

1. Верты Д., Болтон Д. Теория и практическое приложение метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — С. 207.
2. Krishtalik L.I. The mechanism of the proton transfer: an outline // *Biochimica et Biophysica Acta*. — 2000. — № 1458. — Р. 6–27
3. Soudackov A. Derivation of rate expressions for nonadiabatic proton-coupled electron transfer reactions in solution / A.Soudackov, S.Hammes-Schiffer // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 113. — № 6, 8. — Р. 2385–2396.
4. Керригтон А. Магнитный резонанс и его применение в химии. — М.: Мир, 1970. — С. 224.
5. Масалимов А.С. Кинетика протолиза 2,6-ди-третбутил-4-оксифеноксила // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1992. — № 11. — С. 2512.
6. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г.Хеммиса. — М.: Мир, 1977. — С. 627.
7. Эттингс С.Г., Тисер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. — М.: Химия, 1973. — С. 17.

УДК 541.183+543.42

Х.К.Оспанов, Р.А.Омарова, Р.Н.Ажигулова,
Н.К.Тусупбаев, А.К.Жусупова, Г.А.Жунисова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЗМА ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДОВ С РАСТВОРОМ УНИТИОЛА НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Сульфид минералы–унитиол–су жүйелерінің ИҚ спектроскопиялық талдауы жүргізілді, соның негізінде адсорбция процесінің отуі дәлелденді. Бұл процестердің жалпы сызба нұсқасы берілді.

IR-spectroscopic analysis of the sulphuric mineral–unitiol–water system was carried out, on a base of which the adsorption process has been proved. The common scheme of reaction is given.

Ценность колебательной спектроскопии как метода исследования поверхностных соединений на границе раздела твердое тело–жидкость не вызывает сомнений [1, 2]. Однако ИК-спектроскопическому изучению адсорбции из раствора до недавнего времени уделялось мало внимания. Это было связано с тем, что добавление жидкого компонента затрудняет регистрацию ИК-спектров поверхностных соединений, особенно если это жидкости, сильно поглощающие ИК-излучение.