

Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от 2,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксида 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	$k_2(293K)$, с ⁻¹	E_2 , 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 $\tau_{VPC} = 1/k_2 \approx 10^{-6}$ с по сравнению с IC ($\tau_{IC} \approx 10^{-7}$ с), а также разница в активационных барьерах распада этих ионных пар, по-видимому, связаны с частичным разрушением ИП VPC 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, тебанина, 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 катионовотрота в его ИП с триэтиламмониевым катионом отсутствует, так как константа СТВ неспаренного электрона с кольцевыми протонами САР не зависит от температуры.

Список литературы

1. Верту Д., Болтон Д. Теория и практическое приложение метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — С. 207.
2. Kristalik L.I. The mechanism of the proton transfer: an outline // *Biochimica et Biophysica Acta*. — 2000. — № 1458. — P. 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. — P. 2385-2396.
4. Керристон А. Магнитный резонанс и его применение в химии. — М.: Мир, 1970. — С. 224.
5. Масалимов А.С. Кинетика протониза 2,6-ди-третбутил-4-оксифеноксида // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 1992. — № 11. — С. 2512.
6. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г.Хеммиса. — М.: Мир, 1977. — С. 627.
7. Эттелс 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

Сүльфид минералы-унитиол-су жүйелерінің ИК спектроскопиялық талдауы жүргізілді, соның негізінде адсорбция процесінің анықталды. Бұл процестердің жалпы сызба нұсқасы берілді.

IR-spectroscopic analysis of the sulphuric mineral-unitol-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.