

характеристикой рассеяния). Указанными рассуждениями могут быть объяснены тог-

да целесообразность введения понятий выборочной дисперсии и дисперсии ДСВ.

Химические науки

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ СОЛИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ АЛЛИЛБРОМИДОМ

А.К. Брель, С.В. Лисина

*Волгоградский государственный
медицинский университет,
г. Волгоград*

Исследования биологической активности аллиловых эфиров салициловой и ацетилсалициловой кислот показали высокое пролонгированное жаропонижающее действие этих эфиров в сочетании с низкой токсичностью в сравнении с широко используемым аспирином. Поэтому изучение кинетики алкилирования салициловой кислоты аллилбромидом с целью подбора более эффективных условий (температура, растворитель) проведения реакции явилось необходимостью. Ранее кинетика реакции алкилирования солей ароматических кислот изучалась при соотношении компонентов соль:галогенид=1:3 в апротонных растворителях при 60 °С. Количественное определение непрореагировавшей соли проводилось титриметрическим методом. Реакция протекала по S_{N2} механизму. Изученная нами реакция осуществлялась в интервале температур 15–65 °С при большом избытке аллилбромида (соль:аллилбромид = 1:60), кинетические зависимости соответствовали реакции псевдопервого порядка. Т.к. калий ион является стандартным катионом в кинетических исследованиях, то в качестве соли был исполь-

зован салицилат калия, который готовили путем взаимодействия салициловой кислоты с карбонатом калия в среде апротонного растворителя без выделения с последующим термостатированием. По данным тонкослойной хроматографии единственным продуктом реакции алкилирования является аллилсалицилат. За процессом алкилирования следили по количеству образующегося аллилсалицилата. Количественный анализ осуществляли на газовом хроматографе «Цвет-500». Разделение проводили на колонке длиной 1,0 м с неподвижной фазой Chromaton N. Газ-носитель — аргон, температура испарителя и детектора 170 °С. Для эффективного алкилирования требуется полярный апротонный растворитель, способный хорошо сольватировать катион металла. В качестве таких растворителей чаще всего используется электронодонорные растворители. Для изучения кинетики реакции алкилирования салицилата калия аллилбромидом нами были выбраны диметилформамид (ДМФА), диоксан, ацетон и толуол. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (диоксан 2,1, ацетон 20,8, толуол 2,4) катион-анионное взаимодействие оказывает сильное влияние на скорость реакций анионов с нейтральными молекулами. Тогда как переход к растворителям с сильной специфической сольватацией катионов (ДМФА 36,7) приводит к значительному увеличению скорости реакции. Что объясняется тем, что сильно-

полярные растворители способствуют разделению ионных пар в органической фазе. Кроме того, обладая высоким донорным числом (DN), ДМФА (DN 26,6) эффективно сольватирует катион металла, что, в свою очередь, приводит к увеличению реакционной способности салицилат аниона. Исходя из полученных данных, для определения влияния температуры на скорость реакции алкилирования салицилата калия аллилбромидом и расчета кинетических и активационных параметров был выбран ДМФА в качестве растворителя. Оптимальная температура реакции 60–65 °С, дальнейшее увеличение температуры ведет к снижению выхода, вследствие летучести бромида. Кинетические и активационные параметры были рассчитаны методом наименьших квадратов:

$$E=51,25 \text{ кДж/моль}, \ln A=14,512, A=2,0 \cdot 10^6.$$

Таким образом, исследование влияния природы растворителя на выход целевых продуктов алкилирования показало, что увеличение диэлектрической проницаемости и донорного числа растворителя позволяет повысить выход на 20 % и сократить продолжительность реакции до 1,5 часов в сравнении с литературными данными (выход целевого эфира 84 %). Среди изученных растворителей наиболее эффективным является N,N-диметилформамид.

СПИН-КРОССОВЕР В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II)

С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

**О.Г. Шакирова, Н.В. Куратьева,
Е.А. Шушарина, В.А. Далецкий,
Л.Г. Лавренова**

*Учреждение Российской академии
наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

Синтезированы новые моноядерные координационные соединения (**КС**) трифторметилсульфоната, перрената, тетрафенилбората и гексафторсиликата железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (**tpzm**) состава $[\text{Fe}(\text{tpzm})_2]A_2$, $A = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (**I**), ReO_4^- (**II**), $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ (**III**), $\frac{1}{2} \text{SiF}_6^{2-}$ (**IV**). Соединения изучены с помощью методов статической магнитной восприимчивости, ИК- и электронной спектроскопии; методом РСА определены кристаллические и молекулярные структуры КС I, II, IV. Магнетохимическое исследование показало, что все соединения обладают высокотемпературным спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$.

Трис(пиразол-1-ил)метан, благодаря своему строению, относится к классу тридентатных лигандов (симметрия C_3), с которыми соли железа(II) могут образовывать комплексы со спин-кроссовером (СКО) $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$, который наблюдается при изменении температуры, давления или воздействия света определенной длины волны и сопровождается термохромизмом. Характеристики СКО — значения температуры прямого (при нагревании, $T_c \uparrow$) и обратного (при охлаждении, $T_c \downarrow$) переходов — существенно зависят от состава КС. Такие