

Квантово-химическое изучение строения молекул и механизма окисления ароматических ди- и трифениламинов¹

Монахова Юлия Борисовна²

студент IV курса

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: yul-monakhova@mail.ru

Реагенты дифениламинового (ДФА) ряда широко применяются в качестве реагентов в кинетических каталитических методах анализа платиновых металлов. Эти методы характеризуются высокой селективностью и чувствительностью при достаточно простом аппаратурном оформлении. Аналитические характеристики подобных методов в существенной степени зависят от геометрического и электронного строения молекул индивидуальных веществ, поэтому круг эффективных реагентов ограничен всего лишь несколькими соединениями. К настоящему времени установлено, что перспективными являются соединения, имеющие электронодонорные группы в N-положении. Целью данной работы является проведение сравнительного расчета строения молекул некоторых реагентов ДФА ряда, а также механизма реакции окисления этих реагентов квантово-химическими методами.

В качестве объектов исследования выбраны дифениламин, N-метилдифениламин, N-этилдифениламин и трифениламин, а также их 4-сульфопроизводные. Первоначально расчет производился различными *ab initio* и DFT методами по мере усложнения базиса и различной степенью учета электронной корреляции. Наилучшее совпадение расчетных характеристик с известными экспериментальными значениями показал метод MP2(fc)/6-31G(d,p). На основании проведенного расчета можно утверждать, что рассматриваемые молекулы имеют неплоское строение с торсионными углами поворота вокруг связей C-N равными 39,4-59,4°. Все соединения кроме дифениламина характеризуются конформационной жесткостью, что обеспечивает их высокую специфичность при анализе катионов платиновых металлов различного размера. Атом азота характеризуется уплощенной пирамидальной конформацией и находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Следует отметить квазиплоское строение молекулы трифениламина, которое объясняет особенности его поведения в индикаторных реакциях. Также показано, что данные реагенты отличаются высокой степенью локализации неподеленной электронной пары атома азота на этом атоме, что объясняет высокую скорость реагентов в электрофильных реакциях. Отмечено незначительное влияние сульфогруппы на геометрические и электронные характеристики реагентов.

Применение реагентов изучаемого ряда основано на реакциях их окисления преимущественно в кислой среде, протекающих через ряд последовательных стадий. Нами был изучен механизм окисления реакций квантово-химическими методами для трифениламина и N-метилдифениламина. Рассмотрено строение всех образующих интермедиатов, а также конечных продуктов окисления, отвечающих за аналитический эффект реакции. Результаты расчета коррелируют с экспериментально определенными константами скорости каталитических и некаталитических реакций рассматриваемых реагентов, а также с другими важными характеристиками индивидуальных реагентов (константа протонизации, окислительно-восстановительный потенциал).

¹ Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант 2007-3-1.3-28-01-229).

² Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Муштаковой С.П. за помощь в подготовке тезисов.