

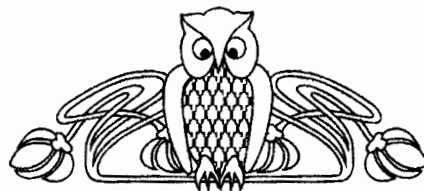


УДК 544.18: 542.943: 547. 551.2

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ХЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ РЕАГЕНТОВ ДФА РЯДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова, Е.В. Капустина

Институт химии Саратовского государственного университета,  
кафедра общей и неорганической химии  
E-mail: yul-monakhova@mail.ru



Методами квантовой химии и хеометрики смоделирован процесс окисления реагентов ДФА ряда в щелочной среде. Проведен расчет геометрических и электронных характеристик исходных аминов, интермедиатов и продуктов реакции. Полученные данные подтверждают и дополняют имеющиеся экспериментальные сведения о механизме окисления ароматических аминов в щелочной среде.

**Ключевые слова:** ab initio расчеты, хеометрика, ароматические амины.

**A Quantum Chemical and Chemometrics Study of the Process of Aromatic Amines Oxidation in Alkaline Medium**

Yu.B. Monakhova, S.P. Mushtakova, E.V. Kapustina

The process of the oxidation of DFA reagents in alkaline media was simulated by means of quantum-chemistry methods and chemometrics. Geometric and electronic characteristics of initial amines, intermediates and final products were calculated. Acquired data confirm and supplement known information about mechanism of aromatic amines oxidation in alkaline media.

**Key words:** ab initio calculations, chemometrics, aromatic amines.

Соединения дифениламинового (ДФА) ряда широко применяются в аналитической практике в качестве реагентов в каталитической реакции металлов платиновой группы. К настоящему времени установлено, что реакционная способность этих веществ определяется строением реакционного центра – атома азота – и природой замещающих групп. В этом плане перспективными являются соединения, имеющие электронодонорные группы в N-положении, которые увеличивают степень локализации неподеленной электронной пары (НЭП) мостикового атома азота, а также придают таким молекулам конформационную «жесткость». Применение таких реагентов основано на реакциях окисления аминов преимущественно в кислой среде, где возможно определение металлов, находящихся в катионной форме. Целью исследования является изучение механизма окисления соеди-

нений ДФА ряда в щелочной среде, что может привести к новым направлениям аналитического применения данных реагентов.

В качестве объектов исследования выбраны соединения с акцепторными заместителями в кольцах, позволяющими облегчить процесс окисления в щелочной среде: дифениламин (ДФА), 2-карбоксихДФА (ФАК), 2-метоксихДФА.

Окисление реагентов ДФА ряда в щелочной среде включает следующие стадии [1, 2]:

- 1) взаимодействие реагента с окислителем с образованием радикала;
- 2) димеризация радикала с образованием замещенного бензидина;
- 3) дальнейшее окисление бензидина до конечного окрашенного продукта окисления замещенного п-дифенохинондиимина, который и обуславливает аналитический эффект реакции (рис.1).

Для расчета всех рассматриваемых соединений выбран неэмпирический базис UHF/6-31G\*\* (PC GAMESS v. 7.0 версии GAMESS (US)), применение которого позволило добиться хорошего совпадения экспериментальных и расчетных характеристик реагентов. Использование неограниченного метода Хартри–Фока дает возможность исследовать интермедиаты радикального характера. Для построения карт распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) использовали полуэмпирический метод PM3 (программный комплекс Hyperchem Professional v.8.0).

Рассмотрение механизма изучаемой реакции целесообразно начать с характеристики геометрического и электронного строения молекул индивидуальных аминов. В табл. 1, 2 приведены основные геометрические и электронные характеристики рассматриваемых соединений.

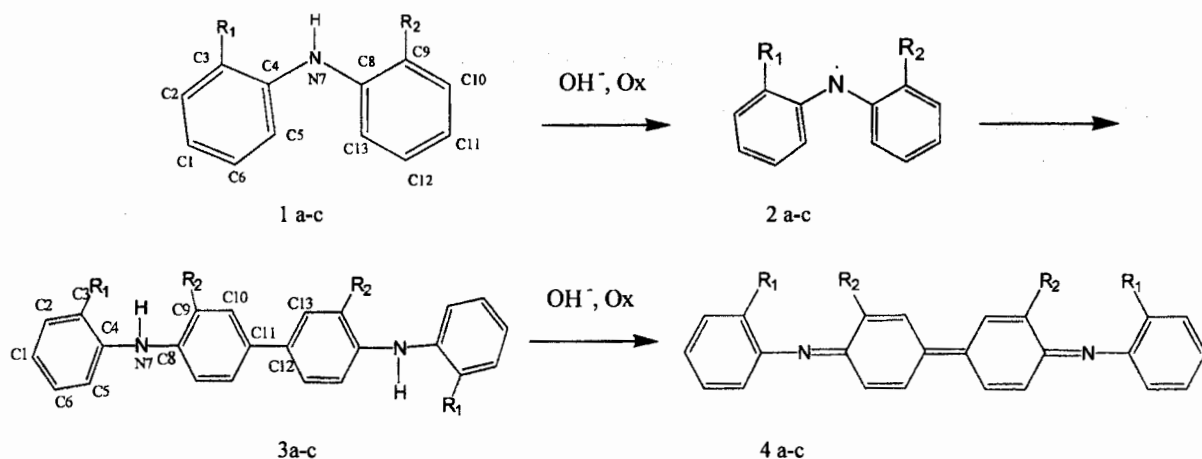


Рис. 1. Схема окисления реагентов ДФА ряда в щелочной среде (с нумерацией атомов):

(1: а) R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H; б) R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=COO<sup>-</sup>; в) R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=COO<sup>-</sup>; 2: а) R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H; б) R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=COO<sup>-</sup>; в) R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=COO<sup>-</sup>;  
 3: а) R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H; б) R<sub>1</sub>=COO<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>=H; в) R<sub>1</sub>=COO<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>; 4: а) R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H; б) R<sub>1</sub>=COO<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>=H; в) R<sub>1</sub>=COO<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>)

Таблица 1

Основные геометрические и энергетические характеристики молекул изучаемых веществ

| Основные характеристики                 | 1a   | 1b   | 1c   | 2a   | 2b   | 2c   | 3a   | 3b   | 4a   | 4b   |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| l(C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> ), Å   | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.38 | 1.39 | 1.38 | 1.38 |
| p(C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> )      | 1.44 | 1.42 | 1.39 | 1.30 | 1.29 | 1.28 | 1.38 | 1.38 | 1.46 | 1.44 |
| l(C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> ), Å   | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.39 | 1.39 | 1.41 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.39 |
| p(C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> )      | 1.47 | 1.49 | 1.49 | 1.36 | 1.36 | 1.38 | 1.39 | 1.37 | 1.43 | 1.43 |
| l(C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> ), Å   | 1.39 | 1.40 | 1.41 | 1.42 | 1.43 | 1.44 | 1.39 | 1.42 | 1.39 | 1.40 |
| p(C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> )      | 1.41 | 1.38 | 1.35 | 1.25 | 1.22 | 1.18 | 1.31 | 1.26 | 1.42 | 1.41 |
| l(C <sup>4</sup> -N <sup>7</sup> ), Å   | 1.40 | 1.38 | 1.38 | 1.36 | 1.34 | 1.34 | 1.41 | 1.38 | 1.41 | 1.41 |
| p(C <sup>4</sup> -N <sup>7</sup> )      | 0.90 | 0.98 | 0.98 | 1.11 | 1.18 | 1.16 | 1.09 | 1.10 | 0.96 | 0.95 |
| l(N <sup>7</sup> -C <sup>8</sup> ), Å   | -    | 1.39 | 1.40 | -    | 1.41 | 1.39 | 1.39 | 1.38 | 1.27 | 1.26 |
| p(N <sup>7</sup> -C <sup>8</sup> )      | -    | 0.94 | 0.93 | -    | 0.95 | 1.03 | 1.10 | 1.12 | 1.75 | 1.76 |
| l(C <sup>8</sup> -C <sup>9</sup> ), Å   | -    | 1.40 | 1.41 | -    | 1.40 | 1.42 | 1.40 | 1.40 | 1.47 | 1.47 |
| p(C <sup>8</sup> -C <sup>9</sup> )      | -    | 1.39 | 1.40 | -    | 1.41 | 1.26 | 1.29 | 1.29 | 1.05 | 1.05 |
| l(C <sup>9</sup> -C <sup>10</sup> ), Å  | -    | 1.38 | 1.39 | -    | 1.39 | 1.40 | 1.38 | 1.38 | 1.33 | 1.33 |
| p(C <sup>9</sup> -C <sup>10</sup> )     | -    | 1.46 | 1.45 | -    | 1.43 | 1.35 | 1.40 | 1.40 | 1.82 | 1.82 |
| l(C <sup>10</sup> -C <sup>11</sup> ), Å | -    | 1.39 | 1.38 | -    | 1.38 | 1.40 | 1.39 | 1.39 | 1.47 | 1.47 |
| p(C <sup>10</sup> -C <sup>11</sup> )    | -    | 1.41 | 1.43 | -    | 1.43 | 1.33 | 1.31 | 1.32 | 1.10 | 1.09 |
| l(C <sup>11</sup> -C <sup>12</sup> ), Å | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 1.49 | 1.49 | 1.36 | 1.36 |
| p(C <sup>11</sup> -C <sup>12</sup> )    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 1.10 | 1.10 | 1.68 | 1.69 |
| ∠3-4-7-8                                | 43   | 40   | 56   | 25   | 95   | 49   | 60   | 40   | 49   | 62   |
| ∠4-7-8                                  | 127  | 128  | 126  | 125  | 120  | 124  | 125  | 130  | 124  | 123  |
| ∠10-11-12-13                            | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 42   | 40   | 1    | 2    |
| p <sub>2</sub> N (ВЗМО)                 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | -    | -    | -    | 0.22 | 0.23 | -    | -    |
| I, эВ                                   | 7.42 | 7.64 | 7.56 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |

Для изучения механизма реакции окисления важно знать состояние реагентов в растворе, то есть оценить константы ионизации различных функциональных групп в молекуле. Известно, что протонирование цен-

тральной аминогруппы происходит только в достаточно кислой среде (так, для соединения 1a pK = 0.78), поэтому соединения 1a-1c находятся в неионизированном состоянии по аминогруппе.

Таблица 2

Величина зарядов на атомах в реагентах, интермедиатах и конечных продуктах окисления

| Соединение | 1a    | 1b    | 1c    | 3a    | 3b    | 4a    | 4b    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| q(C1)      | -0.17 | -0.19 | -0.18 | -0.18 | -0.22 | -0.16 | -0.17 |
| q(C2)      | -0.13 | -0.13 | -0.16 | -0.13 | -0.06 | -0.14 | -0.14 |
| q(C3)      | -0.19 | -0.19 | 0.33  | -0.18 | -0.33 | -0.16 | -0.13 |
| q(C4)      | 0.31  | 0.34  | 0.30  | 0.21  | 0.42  | 0.20  | 0.18  |
| q(N7)      | -0.80 | -0.85 | -0.80 | -0.32 | -0.42 | -0.59 | -0.59 |
| q(C5)      | -0.18 | -0.20 | -0.14 | -0.17 | -0.26 | -0.15 | -0.16 |
| q(C6)      | -0.14 | -0.13 | -0.19 | -0.13 | -0.10 | -0.14 | -0.15 |
| q(C8)      | -     | 0.32  | 0.28  | 0.22  | 0.26  | 0.27  | 0.32  |
| q(C9)      | -     | -0.22 | -0.20 | -0.21 | -0.21 | -0.17 | -0.11 |
| q(C10)     | -     | -0.12 | -0.13 | -0.11 | -0.12 | -0.11 | -0.14 |
| q(C11)     | -     | -0.18 | -0.18 | -0.06 | -0.04 | -0.05 | -0.14 |

Значение константы ионизации по карбоксильной группе для реагента 1b оценено с помощью современного хеометрического метода MILCA, принадлежащего к категории методов анализа независимых компонент (Independent Component Analysis, ICA) и «слепого» разделения источников (Blind Source Separation, BSS) по смесям произвольной природы. Задача, решаемая методом MILCA, состоит в определении индивидуальных сигналов и их относительных вкладов по измеренным сигналам смесей. На ряде примеров было показано, что метод MILCA может быть использован для надежного качественного и количественного анализа составляющих многокомпонентной смеси по экспериментальным спектрам поглощения смесей компонентов [3]. Метод MILCA применяется также для исследования протолитических процессов в растворах органических реагентов, а именно для определения констант протонизации соединений ДФА ряда.

Экспериментальные спектры поглощения ФАК регистрировали при различной кислотности среды (рис. 2, а), а затем методом MILCA выделяли ионизированную и молекулярную формы соединения (рис. 2, б). Находили соотношения этих форм в растворе и на их основе рассчитывали константу ионизации соединения.

Найденное значение  $pK$  оказалось равным  $4.2 \pm 0.4$ , что согласуется со значением, полученным ранее спектрофотометрическим методом ( $pK_{\text{эксп}} = 4.1 \pm 0.3$ ). Преимущество ис-

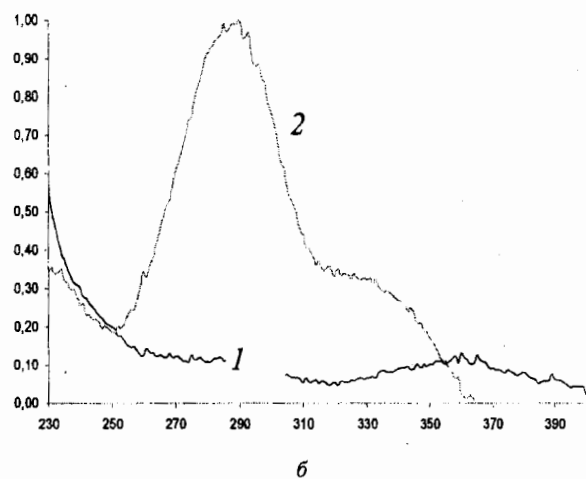
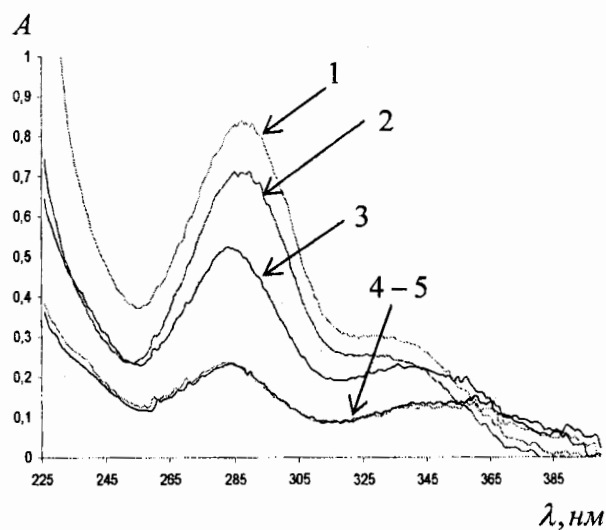


Рис. 2. Спектры ФАК ( $c = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М): а – экспериментальные формы при различной кислотности раствора: 1) 1.0 М NaOH; 2) 0.10 М NaOH; 3)  $1.0 \cdot 10^{-7}$  М NaOH; 4)  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М  $H_2SO_4$ ; 5)  $1.0 \cdot 10^{-2}$  М  $H_2SO_4$ ; б – выделенные молекулярная (1) и ионизированная (2) формы ФАК



пользования данного подхода состоит в его экспрессности, так как для определения константы необходимо всего два экспериментальных спектра. Таким образом, в щелочной среде присутствуют только анионы соединений 1b и 1c.

Как показывает расчет длин и порядков связей C–C, а также зарядов на атомах углерода, электронная плотность в ДФА равномерно распределена по фенильным кольцам. Однако в молекулах 1b и 1c карбоксильные группы проявляют положительный мезомерный эффект, частично оттягивая электронную плотность с фенильных колец. Метоксигруппа, в свою очередь, является донорным заместителем. Связи C–N имеют некоторую степень двосвязанности, что доказывает наличие p–π сопряжения в молекулах. Следует также отметить, что электроотрицательные атомы азота индуцируют положительные заряды на соседних с ними атомах углерода в фенильных кольцах.

Исходя из данных проведенного нами расчета, видно, что молекулы имеют неплоское строение. Торсионный угол 3–4–7–8 равен 40–43° для соединений 1a, 1b, а для соединения 1c это значение увеличивается до 56° вследствие стерических причин. Соединения 1a–1c характеризуются уплощенной пирамидальной координацией атома азота (суммы валентных углов при атомах азота меньше 360°). Атом азота в рассмотренных соединениях находится в состоянии  $sp^2$  гибридизации (валентные углы CNC равны примерно 120°) [4, 5].

Донорные свойства молекул определяются энергетическими характеристиками верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО), по значению энергии которой можно найти потенциал ионизации (см. табл. 1). В молекулах реагентов ВЗМО занимают электроны НЭП атомов азота, так как наибольший вклад в разложение ВЗМО по атомным орбиталям вносит  $p_z$  орбиталь этих атомов (см. табл. 1). Исходя из данных расчета видно, что молекулы 1a–с обладают приблизительно одинаковыми донорными свойствами.

Правильность расчета доказывает совпадение положения экспериментальных и рассчитанных полос в УФ-спектрах соединений (табл. 3).

Таблица 3

**Значения максимумов полос поглощения реагентов и конечных продуктов окисления**

| Соединение                         | 1a           | 1b                     | 1c         | 4a           | 4b           | 4c           |
|------------------------------------|--------------|------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Спектр $\lambda_{\text{max}}$ , нм | 278<br>(285) | 292 (295)<br>346 (350) | 293<br>357 | 405<br>(420) | 430<br>(440) | 495<br>(490) |

Примечание. В скобках приведены экспериментальные значения.

Важной характеристикой молекулы, позволяющей объяснить многие процессы, связанные с реакционной способностью молекул, является распределение МЭСП. На рис. 3 приведены распределения МЭСП молекул ДФА ряда. Видно, что молекулы ФАК и 2-метоксиФАК имеют обширную область отрицательных значений электростатического потенциала со стороны карбоксильной группы. Также следует отметить, что на мостиковом атоме азота нет области отрицательных значений потенциала (ФАК, 2-метоксиФАК) или она незначительна (ДФА). Исходя из полученных данных, можно заключить, что рассматриваемые молекулы характеризуются незначительной степенью локализации НЭП на атоме азота и имеют положительные значения потенциала со стороны этого атома. Это облегчает их взаимодействие с отрицательно заряженными анионами окислителей и объясняет возможность и достаточную скорость протекания реакции окисления данных соединений в щелочной среде.

Первой стадией реакции окисления соединений ДФА ряда в щелочной среде является взаимодействие молекул с окислителем с образованием соединений радикального характера. Основные геометрические характеристики молекул и соответствующие им радикалы качественно совпадают (см. табл. 1).

Важным для объяснения последующих стадий окисления является вопрос о распределении спиновой плотности и спиновой заселенности в радикалах (табл. 4). Для рассматриваемых радикалов отмечается делокализация неспаренного электрона. Максимумы спиновой плотности находятся на атомах азота и углерода в *орто*- и *пара*-положениях. Исходя из этого можно предположить дальнейшую димеризацию радикала с участием трех центров. Однако димеризации с образованием соединения гидразинового ти-

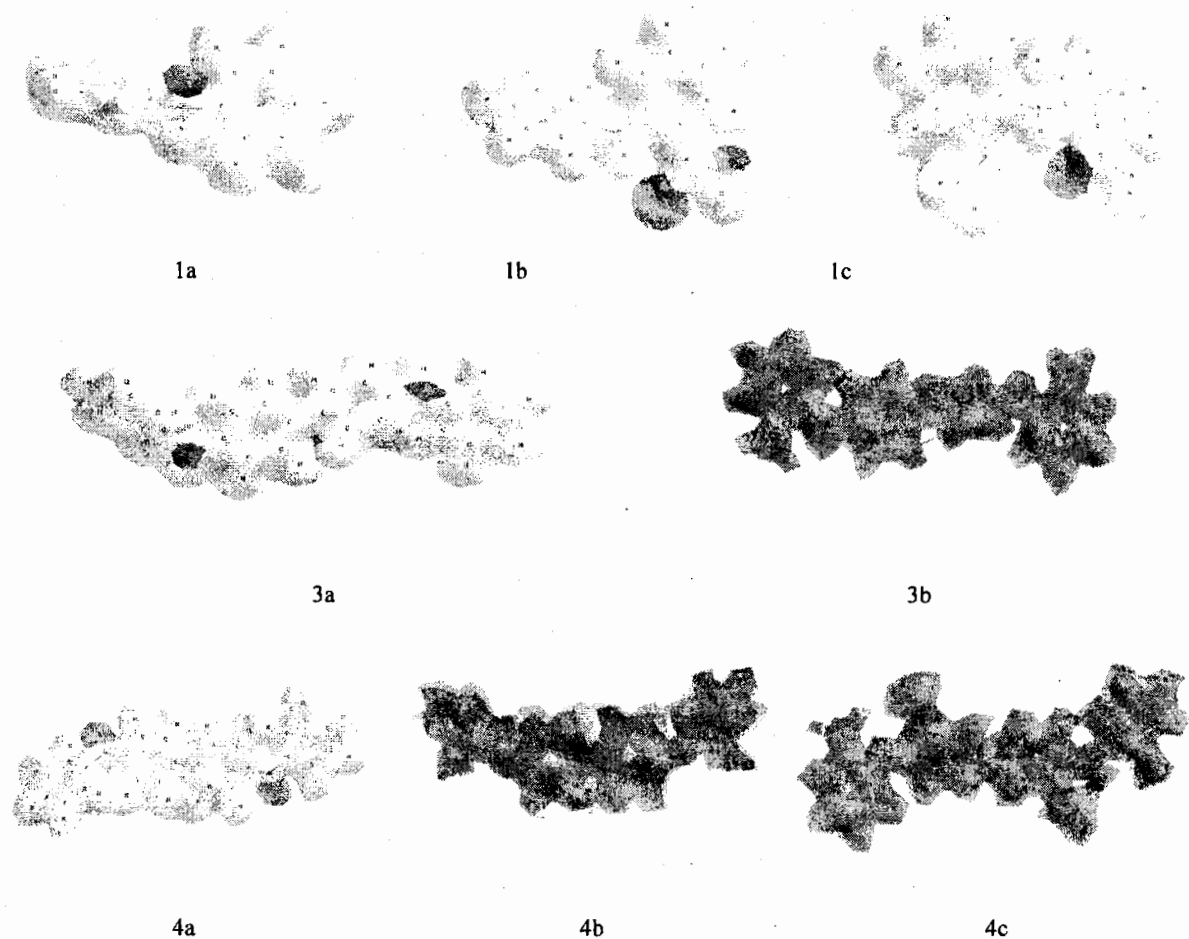


Рис. 3. МЭСП молекул соединений (цифрами указаны номера веществ; серым цветом показаны области положительных значений потенциала, черным – отрицательных)

па и по *орто*-положению не происходит вследствие стерических и термодинамических причин. Рекомбинация радикалов приводит к образованию соединений бензидинового ряда. Следует также отметить неравноценность атомов углерода в *пара*-положениях у радикалов ФАК и 2-метоксиФАК. Исходя из полученных данных, наиболее вероятно димеризация с образованием бензидинов, у которых карбоксильная группа находится в бензоидных кольцах.

Проведенный нами квантово-химический расчет молекул замещенных бензидинов (см. табл. 1, 2) показывает, что их молекулы состоят из двух фрагментов, независимых друг от друга в геометрическом отношении, торсионный угол 10–11–12–13 принимает значения 40–60° для разных соединений.

Таблица 4

Распределение спиновой плотности и спиновой заселенности (в скобках) в радикалах 2a–c

| Соединение | 2a            | 2b            | 2c            |
|------------|---------------|---------------|---------------|
| C1         | 0.14 (0.80)   | 0.15 (0.84)   | 0.14 (0.82)   |
| C2         | –0.13 (–0.76) | –0.14 (–0.78) | –0.14 (–0.75) |
| C3         | 0.15 (0.81)   | 0.15 (0.84)   | 0.15 (0.77)   |
| N7         | 0.21 (0.87)   | 0.24 (0.94)   | 0.21 (0.90)   |
| C5         | 0.15 (0.81)   | 0.15 (0.85)   | –0.14 (–0.75) |
| C6         | –0.13 (–0.76) | –0.14 (–0.78) | 0.15 (0.83)   |
| C9         | –             | 0.01 (–0.01)  | –0.15 (0.78)  |
| C10        | –             | 0.01 (0.04)   | –0.12 (–0.71) |
| C11        | –             | –0.01 (–0.04) | 0.13 (0.72)   |
| C12        | –             | 0.01 (0.04)   | –0.13 (–0.71) |
| C13        | –             | 0.03 (–0.01)  | 0.15 (0.74)   |

Характеристики каждого фрагмента почти совпадают с геометрическим и электронным строением исходных аминов. На ВЗМО бен-



зидинов располагаются электроны НЭП атомов азота, на что указывают коэффициенты разложения ВЗМО по атомным орбиталям (см. табл. 1). МЭСП молекулы 3а качественно совпадает с этим параметром у ДФА, в соединении 3b отрицательный заряд карбоксильных групп распространяется на всю молекулу (см. рис. 3).

Сделанные выводы подтверждены экспериментально с помощью анализа Остромысленского–Джоба. Установлено, что окисление соединений 1a и 1b в щелочной среде протекает с участием двух электронов и конечные продукты являются димерами по отношению к исходным аминам.

Бензидины окисляются легче, чем исходные ароматические амины. Поэтому, образуясь в растворе, бензидины немедленно подвергаются двум одноэлектронным актам окисления. Соединения N,N-дифенил-п-дифенохинондииминового строения являются конечными продуктами окисления, аналитический сигнал которых регистрируется при использовании этих реагентов в аналитических целях.

Квантово-химический расчет показал (см. табл. 1, 2), что при переходе от бензидинов к конечным продуктам наблюдается усиление хиноидной структуры соединений. Это выражается в увеличении длин связей  $C^4-N^7$ ,  $C^8-C^9$ ,  $C^{10}-C^{11}$  и уменьшении длин связей  $N^7-C^8$ ,  $C^9-C^{10}$ ,  $C^{11}-C^{12}$  (порядки соответствующих связей изменяются в противоположном направлении) по сравнению с исходными аминами. Происходит также уменьшение торсионного угла 10–11–12–13 от 43–60° в соединениях 4a и 4b до 1–2° в конечных продуктах, что стерически способствует сопряжению.

Влияние бензоидных колец оценено величиной торсионного угла 3–4–7–8. Расчет геометрии показал, что бензоидные кольца повернуты относительно связи C–N на определенный угол (см. табл. 1). Полученные данные позволяют предположить, что геометрия окисленной формы соединений неблагоприятна для сопряжения  $\pi$ -систем бензоидных колец и дихинондииминового фрагмента. Характер распределения МЭСП продуктов окисления (см. рис. 3) подтверждает существование хиноидной структуры в этих соединениях.

Исследование механизмов реакций невозможно без изучения их кинетики. Методом Оствальда–Нойеса показано, что существуют линейные зависимости скорости реакции от концентраций амина, окислителя и, следовательно, от гидроксид-ионов. Выведено кинетическое уравнение реакций окисления соединений 1a, 1b гексацианоферратом калия в щелочной среде, определены константы скорости, энергии активации и температурные коэффициенты реакций окисления аминов. Полученные значения энергии активации сравнительно невелики (10–15 кДж/моль), что предполагает наличие гомолитического механизма окисления, и они сопоставимы со значениями энергий активации некаталитических реакций окисления других реагентов ДФА ряда. Небольшие значения температурных коэффициентов (1.2–1.5) позволяют использовать реакцию окисления реагентов на практике без обязательного термостатирования, так как погрешность при этом не будет превышать погрешности обычного фотометрического определения.

Высказанные предположения подтверждены совпадением экспериментальных и расчетных значений максимумов полос поглощения продуктов окисления рассматриваемых реагентов в видимой области спектра (см. табл. 3). Наблюдается батохромное смещение полосы поглощения в ряду соединений 1a–1b–1c. Сравнивая полученные значения, можно сделать вывод о перспективности использования в аналитической практике соединений, которые окисляются до веществ с донорными заместителями (например, метоксигруппа) в хиноидных кольцах и до веществ с карбоксильными группами в бензоидных кольцах.

Таким образом, проведенный квантово-химический расчет подтверждает имеющиеся экспериментальные данные о механизме и кинетике окисления соединений ДФА ряда в щелочной среде. Отмеченные особенности геометрического и электронного строения реагентов положены в основу выбора индикаторных веществ и разработки высокоэффективных методик индивидуального и совместного определения металлов редкой платиновой группы по реакциям их окисления. Так, разработана методика определения осмия (VIII) на основе реакции окисления дифениламин-4-сульфоокислоты йодатом ка-



калия в щелочной среде. Предложенная методика отличается высокой селективностью (присутствие других металлов платиновой группы допустимо более чем в 100-кратном избытке) и воспроизводимостью.

#### Библиографический список

1. Kertesz V., Berkel G. Monitoring ionic adducts to elucidate reaction mechanisms: reduction of tetracyanoquinodimethane and oxidation of triphenylamine investigated using on-line electrochemistry/electrospray mass spectrometry // J. Solid State Electrochem. 2005. Vol.9. P.390–397.

2. Бишон Э. Индикаторы: В 2 т. М., 1976. Т.2. 224 с.

3. Stoegbauer H., Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P. Spectral Mixture Decomposition by Least Dependent Component Analysis // Physical Review. 2004. E70. №066123. 17 с.

4. Наумов В.А., Самдал С., Наумов А.В. и др. Молекулярное строение трифениламина в газовой фазе // Журн. общ. химии. 2005. Т.75, вып.12. С.2046–2051.

5. Наумов В.А., Тафипольский М.А., Наумов А.В., Самдал С. Молекулярное строение дифениламина по данным газовой электронографии и квантовой химии // Журн. общ. химии. 2005. Т.75, вып.6. С.978–987.

УДК 546.15:544.016.4:544.344.013/014

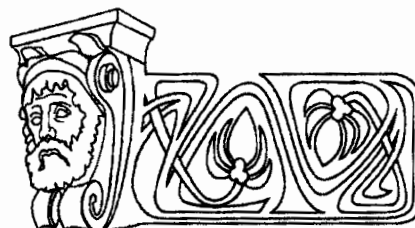
## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – СПИРТ ПРИ 25°C

Т.М. Варламова, Г.В. Герасимова\*, Е.М. Рубцова, С.П. Муштакова

Институт химии Саратовского государственного университета,  
кафедра общей и неорганической химии

\* Саратовский военный институт биологической и химической безопасности

E-mail: VarlamovaTM@info.sgu.ru



Методом сечений при 25°C и атмосферном давлении изучена растворимость иодида калия в смешанном растворителе вода – третичный бутиловый спирт (трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН). Построена и обсуждена фазовая диаграмма системы KI – H<sub>2</sub>O – трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН. Установлено, что данная система относится к системам с высаливанием. Состав кристаллизующейся твердой фазы в изученной системе подтвержден рентгенофазовым анализом.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, растворимость, иодид калия, одноатомные алифатические спирты, водно-спиртовые растворы.

#### Phase Equilibria in Potassium Iodide – Water – Alcohol Systems at 25°C

T.M. Varlamova, G.V. Gerasimova, E.M. Rubtsova, S.P. Mushtakova

The solubility of potassium iodide in the mixed solvent water – tert-butyl alcohol (tret-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) was studied by means of the sections method at 25°C under atmospheric pressure. The phase diagram of the KI – H<sub>2</sub>O – tret-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH system has been plotted and discussed. The system is classified as that with salting-out. The composition of the crystallizing solid phase in the system under study has been confirmed by X-ray analysis.

**Key words:** phase equilibria, solubility, monoatomic aliphatic alcohols, water-alcohol solutions.

Тройные системы *иодид калия – вода – спирт* (этиловый, пропиловый, изопропиловый, третичный бутиловый) входят в состав четверных систем *иод – иодид калия – вода – спирт* [1], которые изучаются с целью определения составов смешанных растворителей

*вода – спирт*, обладающих наиболее высокой иодрастворяющей способностью.

В состав тройных систем *иодид калия – вода – спирт* входят двойные KI – H<sub>2</sub>O, KI – спирт (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН, 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН, трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН) и H<sub>2</sub>O – спирт системы. Растворимость соли в индивидуальных растворителях изучена ранее [2, 3]. Литературный поиск выявил, что иодид калия в воде растворяется значительно лучше, чем в спиртах, а в ряду спиртов его растворимость уменьшается при увеличении углеводородного радикала: вода > метиловый спирт > этиловый спирт > пропиловые спирты > бутиловые спирты в соответствии со снижением величин диэлектрической проницаемости растворителей.

Известно, что одноатомные спирты растворяются в воде в значительных количествах благодаря образованию прочных водородных связей с ее молекулами. В работе [4] рассмотрены строение и структура водно-спиртовых растворов. Последняя существенно зависит от концентрации спирта, его природы, добавок неэлектролита, температуры и некоторых других факторов. Концентрационные зависимости свойств водных растворов алифатических спиртов позволяют выделить в них три области структур: вода, сме-