

УДК 546.224-31:547.327

**Р. Е. Хома**<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082<sup>2</sup> Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua**СОСТАВ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ  
«ОКСИД СЕРЫ (IV) – АМИД – ВОДА»**

Методом рН- и редоксметрического титрования изучено взаимодействие в системах «оксид серы (IV) – амид – вода». Установлено образование молекулярных и анионных комплексов. Показана зависимость устойчивости образуемых соединений от их электронных характеристик.

**Ключевые слова:** оксид серы (IV), амиды, водные растворы.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований в области разработки теоретических основ процессов улавливания кислых газов, в том числе оксида серы (IV), N,O-содержащими органическими основаниями [1-3]. Ранее была изучена сорбция SO<sub>2</sub> водными растворами амидов, преимущественно карбамида и его N-замещенных производных [4-7], установлено влияние N-алкилирования на состав и свойства соответствующих продуктов взаимодействия. Следует отметить, что изученные в [4-7] амиды включают только один алкиламид (ацетамид) и его N,N-диметилпроизводное; данные по взаимодействию SO<sub>2</sub> с водными растворами диамидов дикарбоновых кислот и их производных, а также тиамидов в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является установления влияния строения алкиламидного лиганда, а также перехода от амидной к тиамидной функции на состав и относительную устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами моно- и диамидов карбоновых кислот (пропионамид, капролактан, малондиамид, N,N'-диметилмалондиамид) и тиакарбамидом. В качестве методов исследования использованы методы рН- и редоксметрического титрования, ранее [5] успешно применявшиеся для установления компонентного состава систем «оксид серы (IV) – амид – вода» и расчета констант образования комплексов.

Методика проведения эксперимента подробно описана в работах [5, 6].

Для установления характера взаимодействия SO<sub>2</sub> с водным раствором тиакарбамида были проведены рН- и редоксметрическое титрование 0,1 М водного раствора тиакарбамида газообразным оксидом серы (IV) при 273 и 293 К (рис. 1, 2).

Из хода редоксметрических кривых (рис. 1б) и зависимостей типа E = f (рН) (рис. 2) следует, что соотношение SO<sub>2</sub> : тиакарбамид в образуемых соединениях равно 1:2, 1:1, 3:2 при 273 К и 1:4, 1:2, 1:1 при 293 К, что, в частности, согласуется с данными [7, 8].

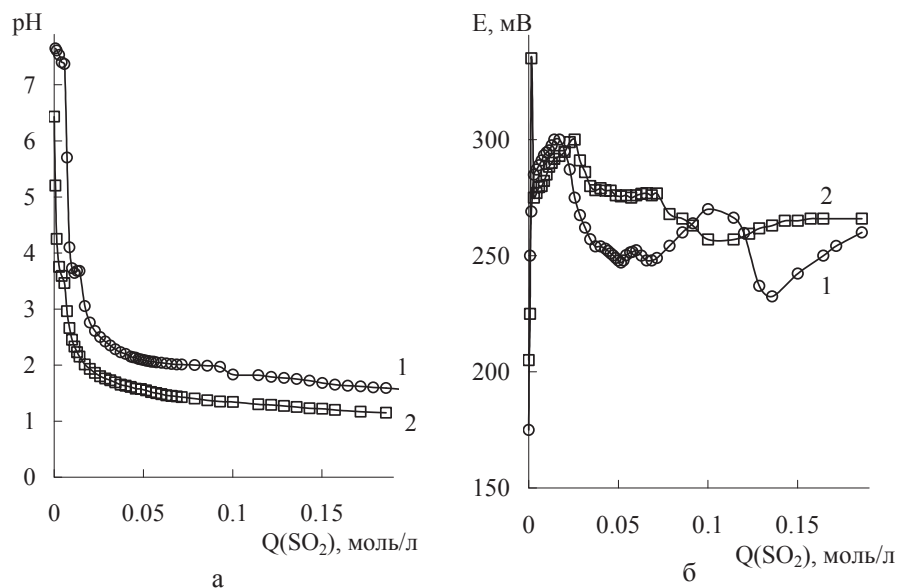


Рис. 1. pH-метрические (а) и редоксметрические (б) кривые титрования 0,1 М раствора тиокарбамида газообразным  $\text{SO}_2$  при 273 (1) и 293 К (2).

На рис. 3 представлены данные pH-метрического титрования газообразным  $\text{SO}_2$  водных 0,10 М растворов малондиамида, N,N'-диметилмалондиамида, пропионамида и капролактама при 293 К.

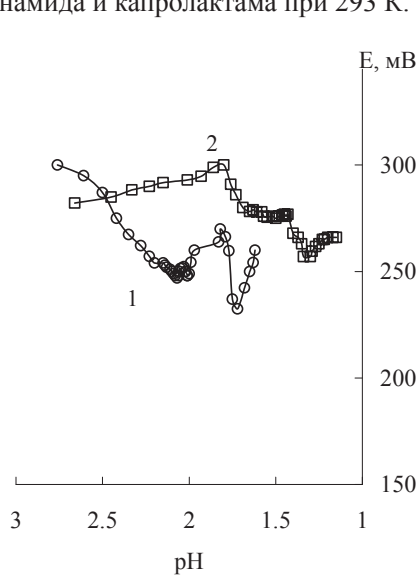


Рис. 2. Зависимость потенциала платинового электрода от pH 0,1 М раствора тиокарбамида, который содержит  $\text{SO}_2$  при 273 (1) и 293 К (2).

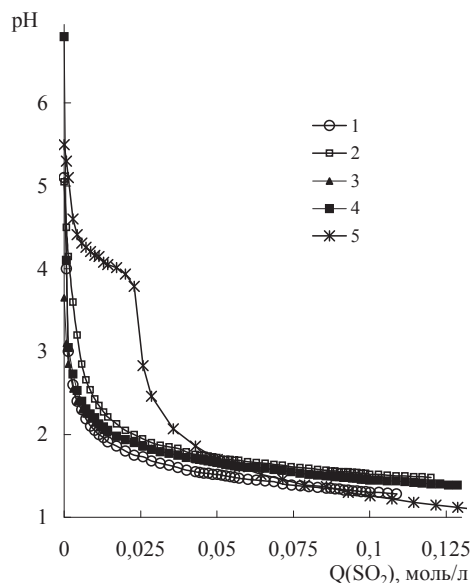
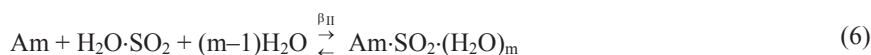


Рис. 3. pH-метрические кривые титрования воды (5) [5], 0,10 М водных растворов малондиамида (1) N,N'-диметилмалондиамида (2), пропионамида (3) и капролактама (4) газообразным  $\text{SO}_2$  при 293 К.

Более высокие значения pH растворов «оксид серы (IV) – амид – вода», по сравнению с растворами «SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O» при одном и том же содержании SO<sub>2</sub>, указывают, согласно [5, 6], что в первых растворах протекают реакции (1-6) с образованием молекулярных комплексов состава Am<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (I) и Am·SO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> (II).



О связывании тиокарбамида, малондиамида, N,N'-диметилмалондиамида, пропионамида и капролактама (рис. 1б, 3) в анионные соединения III и IV, как и в случае других ациклических амидов [5-7, 9] (формамид, диметилформаид, ацетаид, диметилацетаид, карбаид, тетраметилкарбаид, трет-бутилкарбаид и биурет), свидетельствуют меньшие значения pH растворов «SO<sub>2</sub> – Am – H<sub>2</sub>O», по сравнению с растворами «SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O» с тем же содержанием SO<sub>2</sub> при Q<sub>SO<sub>2</sub></sub> ≤ 0,05 моль/л (рис. 1б). Образование анионных комплексов III и IV (уравнения 7, 8) вызывает смещение равновесия (1) вправо и накопление свободных ионов H<sup>+</sup>. Это, по видимому, обусловлено тем, что способность амидов образовывать H-связанные комплексы с анионами [10] выше, чем их способность к протонированию.



Тиокарбаид, малондиамид, N,N'-диметилмалондиамид, пропионаид и капролактан, подобно амидам, исследованным в работах [5-7], с оксидом серы (IV) в водных растворах при 0,05 < Q<sub>SO<sub>2</sub></sub> < 0,10 моль/л (рис. 1б, 3) образуют молекулярные комплексы состава II. Образование молекулярных комплексов состава I не наблюдается.

Расчет равновесий в указанных системах осуществлен, как описано в [5, 6]. На основании полученных данных были построены диаграммы компонентного состава изученных систем, например, содержащей малондиамид (рис. 4).

Как следует из рис. 4, с увеличением (вплоть до 0,05 моль/л), сопровождающимся ростом кислотности системы (рис. 3), наблюдается увеличение мольных долей SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O относительно общего содержания серы (кривая 2) от ~0,11 до ~0,55 и соединения III относительно общего содержания азота (кривая 7) от ~0,12 до ~0,36 за счет связывания свободного малондиамида (кривая 6). Параллельно происходит уменьшение мольной доли комплекса III относительно общего содержания серы

(кривая 4) от ~ 0,89 до 0,34. При этом суммарное накопление форм и (кривые 1, 3) относительно общего содержания серы достигает 0,04 и 0,08, соответственно, при pH=1,50. Дальнейшее увеличение (от 0,06 до 0,10 моль/л) сопровождается образованием комплекса II (кривые 5, 8) за счет разрушения соединения III (кривые 4, 7) и связывания свободного малондиамида (кривая 6). Параллельно происходит уменьшение мольной доли SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (кривая 2) и накопление (кривая 3). Суммарное содержание закомплексованного малондиамида в виде II (кривая 8) достигает своего максимального значения при = 0,10 моль/л (~0,26).

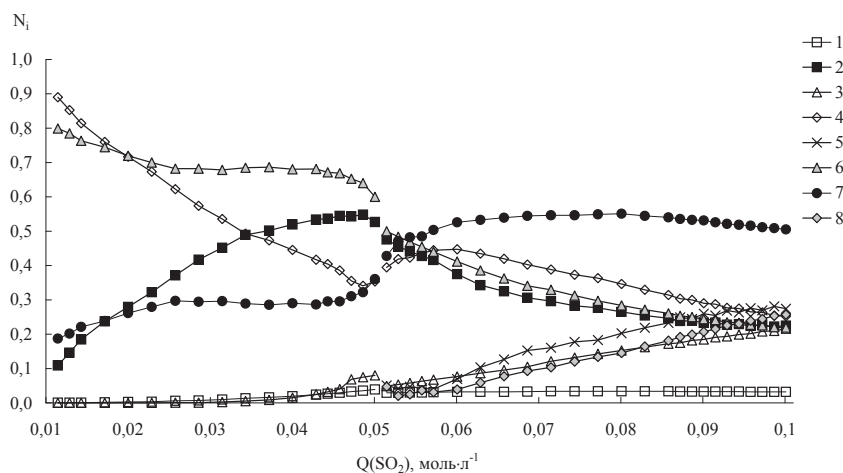


Рис. 4. Диаграммы долевого распределения различных форм в системе «SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O» в зависимости от при 293 К (6). N – мольная доля (1), SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (2), (3), H<sub>2</sub>NC(O)CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub> (6), комплексов II (5, 8) и III (4, 7), относительно общего содержания серы (1–5) и азота (6–8).

В результате обработки экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы β<sub>II</sub> – β<sub>IV</sub> для указанных амидов. Зависимость концентрационных констант комплексообразования от общего содержания оксида серы (IV) имеет прямолинейный характер (подобно представленному в [5]) и описывается уравнением вида (9), параметры которого приведены в табл. 1.

$$p\beta_i = A_i + B_i Q_{SO_2} \quad (9)$$

Значение константы устойчивости соединения (II) при 293 К для тиокарбамида (pβ<sub>II</sub> = –1,42) больше чем на порядок ниже, чем для карбамида (pβ<sub>II</sub> = –2,71) [5, 6]. Значения pβ<sub>III</sub> и pβ<sub>IV</sub> для тиокарбамида численно равны –3,92 и –6,90 и не сильно отличаются от значений констант устойчивости анионных соединений с карбамидом (pβ<sub>III</sub> = –3,32; pβ<sub>IV</sub> = –6,02).

N,N'-диметилирование малондиамида приводит к понижению устойчивости образующихся анионных комплексов и упрочнению молекулярных (табл. 1), тогда так в случае с карбамидом [6] наблюдается упрочнение анионных и ослабление молекулярных комплексов.

Таблица 1

Значения параметров в уравнении (9)

комплекс $i$	$A_m$	$A_i$	$B_i$	$R^2$	$n$
$Q_{SO_2}$ 0,02-0,05 моль/л; 293 К					
III	тиокарбамид	-5,54	101,6	0,971	11
IV	тиокарбамид	-10,27	215,3	0,985	11
III	пропионамид	-6,72	207,4	0,985	14
IV	пропионамид	-11,59	355,2	0,997	14
III	капролактам	-6,39	186,4	0,995	14
IV	капролактам	-11,39	342,86	0,998	14
III	малонамид	-7,24	154,2	0,991	14
IV	малонамид	-13,5	315,8	0,995	14
III	N,N'-диметилмалонамид	-5,33	160,2	0,983	11
IV	N,N'-диметилмалонамид	-9,47	292,4	0,994	11
$Q_{SO_2}$ 0,05-0,10 моль/л; 293 К					
II	тиокарбамид	1,43	-55,84	0,937	10
II	пропионамид	-0,07	-53,30	0,983	24
II	капролактам	-1,02	-26,82	0,985	17
II	малонамид	0,48	-37,90	0,977	17
II	N,N'-диметилмалонамид	-0,95	-37,19	0,973	20

По определению константа равновесия химической реакции в идеальном растворе для веществ, взятых в стандартном состоянии, является термодинамической. В реальных условиях этому отвечают бесконечно разбавленные растворы, для которых ионная сила и концентрация веществ в растворе стремятся к нулю [11].

В системах «SO<sub>2</sub> – Am – H<sub>2</sub>O» при  $Q_{SO_2} \rightarrow 0$  величина ионной силы также стремится к нулю, поскольку амиды – неэлектролиты [12], а для уравнения (9) при этих условиях величина  $A_1$  будет условно отвечать термодинамической константе комплексообразования  $\beta_i^T$ .

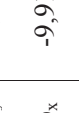

Константа  $A_{II}$  в уравнении (9), соответствующая отрицательному десятичному логарифму термодинамической константы комплексообразования [5], для комплексов с тиокарбамидом и малонамидом принимает положительное значение (табл. 1), подобно биурету [7].

С учетом данных [5-7] ряд изменения сродства производных карбамида к оксиду серы (IV) в водных растворах при 293 К имеет вид:

тиокарбамид < биурет < N,N-диметилкарбамид < N-этилкарбамид < 2-имидазолидинон < N,N'-диметилкарбамид < тетраметилкарбамид ≈ карбамид, причем прослеживается тенденция к упрочнению молекулярных комплексов II с понижением первого потенциала ионизации  $\Delta(\text{НСМО-ВЗМО})$  соответствующих соединений (табл. 2). При этом предельным орбиталям (ВЗМО и НСМО) в соединениях (II) отвечают молекулярные орбитали (МО) SO<sub>2</sub>, а именно атомные орбитали (АО) S (за исключением карбамида и тиокарбамида).

Таблица 2

Результаты квантовохимических расчетов молекулярных комплексов II методом Монте-Карло в полуэмпирическом приближении RM3

Амид	lg β <sup>1</sup>	μ, Д	Энергия, эВ						Лит-ра	
			Атом	АО	ВЗМО	Атом	АО	НСМО		Δ(НСМО-ВЗМО)
H <sub>2</sub> NCONHCONH <sub>2</sub>	-0,24	5,357	S	3s	-10,04	S	3p <sub>x</sub>	-1,10	8,94	[7]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCONH <sub>2</sub>	0,64	4,063	S	3p <sub>y</sub>	-9,57	S	3p <sub>z</sub>	-1,41	8,16	[5]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHCONH <sub>2</sub>	0,86	5,993	S	3p <sub>y</sub>	-9,74	S	3p <sub>z</sub>	-1,68	8,06	[5]
	0,93	3,107	S	3p <sub>x</sub>	-9,91	S	3p <sub>y</sub>	-1,10	8,81	[7]
CH <sub>3</sub> NHCONHCH <sub>3</sub>	1,00	5,142	S	3p <sub>y</sub>	-9,60	S	3p <sub>z</sub>	-1,68	7,92	[5]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,27	5,103	S	3s	-9,19	S	3p <sub>x</sub>	-1,68	7,51	[5]
H <sub>2</sub> NCONHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	4,387	S	3s	-9,61	S	3p <sub>x</sub>	-1,74	7,87	[5]
H <sub>2</sub> NCONH <sub>2</sub>	1,29	7,562	O*	2s	-9,64	O*	2p <sub>x</sub>	-1,98	7,66	[5]
<b>H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub></b>	<b>-1,43</b>	<b>7,950</b>	<b>O*</b>	<b>2s</b>	<b>-8,41</b>	<b>O*</b>	<b>2p<sub>x</sub></b>	<b>-1,98</b>	<b>6,43</b>	
HCONH <sub>2</sub>	1,15	3,681	N**	2p <sub>x</sub>	-9,80	N**	2p <sub>y</sub>	-1,78	8,02	[5]
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,89	6,324	O**	2p <sub>z</sub>	-9,77	C**	2s	-1,18	8,59	[5]
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	-	7,249	N**	2s	-9,64	N**	2p <sub>x</sub>	-1,86	7,78	[5]
CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,56	4,201	S	3p <sub>y</sub>	-9,48	S	3p <sub>z</sub>	-1,39	8,09	[5]
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub></b>	<b>0,07</b>	<b>4,888</b>	<b>N**</b>	<b>2p<sub>z</sub></b>	<b>-10,06</b>	<b>O**</b>	<b>2s</b>	<b>-1,65</b>	<b>8,41</b>	
	1,02	6,350	C**	2p <sub>z</sub>	-9,97	C**	2s	-1,39	8,58	
H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	-0,48	2,498	C**	2s	-10,11	C**	2p <sub>x</sub>	-1,64	8,47	
CH <sub>3</sub> NHCOCH <sub>2</sub> CONHCH <sub>3</sub>	0,95	9,108	O**	2p <sub>y</sub>	-9,29	O**	2p <sub>z</sub>	-1,60	7,69	

\* MO SO<sub>2</sub>; \*\*MO Am

Согласно ранее полученным нами данным [5-7] соединение II оксида серы (IV) с 2-имидазолидиноном характеризуется более высоким потенциалом ионизации, чем молекулярные комплексы II с N,N-диметилкарбамидом и N-этилкарбамидом. Константа комплексообразования  $\beta_{II}^T$ , определенная экспериментально, для 2-имидазолидинона выше, чем для N-этилкарбамида и N,N-диметилкарбамида. Это, очевидно, обусловлено тем, что в указанных системах одновременно возможно сосуществование молекулярных комплексов II и анионных  $Am \cdot HOSO_2^-$ ,  $Am_2 \cdot S_2O_5^{2-}$  [5-7, 9], причем способность 2-имидазолидинона к образованию анионных соединений с  $SO_2$  в водных растворах ниже, чем у ациклических амидов, о чем уже упоминалось выше. С использованием данных только метода рН-метрии не представляется возможным одновременно зафиксировать молекулярные и анионные комплексы и разделить их вклады в кислотно-основные характеристики (рН) указанных систем. Так, если в водных растворах оксида серы (IV) с амидами молекулярные комплексы преобладают над анионными, то растворы « $SO_2 - Am - H_2O$ » имеют более высокие значения рН, чем « $SO_2 - H_2O$ », при том же содержании  $SO_2$  [5-7, 9].

Первый потенциал ионизации в комплексе II с карбамидом выше, чем в комплексе с тетраметилкарбамидом, при этом устойчивость первого и второго комплексов примерно одинаковы (табл. 2). Это связано с тем, что вышеуказанным потенциалам отвечают  $\sigma_s \rightarrow \sigma_{px}$  переходы, за которые в комплексе с тетраметилкарбамидом ответственны АО S, а в соединении с карбамидом – АО кислорода [5, 7].

Замена атома O на S в молекуле карбамида приводит к понижению первого потенциала ионизации в комплексе II, что способствует существенному ослаблению его прочности (табл. 2).

В вышеуказанном ряду с ослаблением поля лигандов (производных карбамида) ВЗМО и НСМО комплексообразователя ( $SO_2$ ), которым отвечают АО S, более существенно различаются по энергиям.

В ряду алкиламидов

ацетамид – пропионамид – капролактам

с понижением первого потенциала ионизации, происходит упрочнение молекулярных комплексов II (табл. 2), подобно производным карбамида. За первый потенциал ионизации у соединений с алкиламидами ответственными являются МО. При этом протекают  $\sigma_s \rightarrow \sigma_{px}$  (АО N ацетамида),  $\pi_{pz} \rightarrow \sigma_s$  (АО N и O пропионамида) и  $\pi_{pz} \rightarrow \sigma_s$  (АО C капролактама) переходы.

Таким образом, методом рН-метрического титрования определен состав и оценена устойчивость продуктов взаимодействия  $SO_2$  с амидами в водных растворах. С использованием собственных и литературных данных установлена зависимость состава и устойчивости образуемых комплексов от их электронных характеристик. При переходе от карбамида к тиокарбамиду наблюдается понижение прочности связывания в молекулярные и анионные комплексы. На примере малондиамида показано, что N,N'-диметилирование диамидов дикарбоновых кислот приводит к понижению устойчивости анионных комплексов и повышению устойчивости молекулярных, в отличие от соответствующих комплексов карбамида.

## Литература

1. Эннан А. А., Кац Б. М. Аддукты тетрафторида кремния // Успехи химии. – 1974. – Т.43, № 7. – С. 1186-1206.
2. Эннан А. А., Гельмбольдт В. О. Тетрафторид кремния в реакциях с органическими основаниями. – Одесса. Экология, 2005. – 160 с.
3. Гельмбольдт В. О., Хома Р. Е., Эннан А. А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережения. – 2008. - № 4. – С. 51 – 58.
4. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида // Ж. прикл. химии. – 2003. – Т. 76. – № 4. – С.533–537.
5. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75. – № 5. – С.771–777.
6. Хома Р.Е. Кислотно-основна взаємодія діоксиду сірки з водними розчинами амідів // Дис.... канд. хім. наук. – Одеса, 2005. – 153 с.
7. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В. О. Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидоном и биуретом в водных растворах // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2009. – Т. 14, № 11. – С. 62-70.
8. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем SO<sub>2</sub> // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2003. – Т. 8, № 2. – С. 269-179.
9. Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Анионные комплексы – продукты взаимодействия в системах «SO<sub>2</sub> – карбамид (ацетамид) – Н<sub>2</sub>О» // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 729-734.
10. Amendola V., Mez D. E.-G., Fabbri L., Licchelli M. What anions do to N-H-containing receptors // Acc. Chem. Res. – 2006. – Vol. 39, № 5. – P. 343-353.
11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. – 360 с.
12. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса: Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – Т.4: Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. – 727 с.

Стаття надійшла до редакції 25.03.12

Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ  
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ  
«ОКСИД СІРКИ (IV) – АМІД – ВОДА»

## Резюме

Методом рН- і редоксметричного титрування вивчена взаємодія в системах «оксид сірки (IV) – амід – вода». Встановлено утворення молекулярних і аніонних комплексів. Показана залежність стійкості утворених сполук від їх електронних характеристик.

**Ключові слова:** оксид сірки (IV), аміди, водні розчини.



**R. E. Khoma<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

THE COMPOSITION AND THE RELATIVE STABILITY  
OF COMPLEXATION PRODUCTS IN  
«SULPHUR DIOXIDE – AMIDE – WATER» SYSTEMS

**Summary**

The interaction in «sulphur dioxide – amide – water» systems has been investigated by pH- and redoxmetric titration methods. The formation of molecular and anion complexes has been stated. The stability of the compounds formed depends on their electronic characteristics.

**Keywords:** sulphur dioxide, amides, aqueous solutions.