

УДК 546.224-31:547.327

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А. Шестака², В. О. Гельмбольдт²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua² Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, Одесса
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082; email: eksvar@ukr.net**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА СЕРЫ (IV)
С 2-ИМИДАЗОЛИДИНОМ И БИУРЕТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Методом рН-метрического титрования изучено взаимодействие в системах «оксид серы (IV) — 2-имидазолидинон (биурет) — вода». Установлено образование молекулярных и анионных комплексов, состав и устойчивость которых зависят от природы и концентрации компонентов в растворе, а также температуры и электронных характеристик комплексов.

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

Настоящая работа выполнена в развитие систематических исследований, направленных на разработку теоретических основ процессов улавливания кислых газов, в том числе оксида серы (IV), N,O-содержащими органическими основаниями [1–3]. Ранее изучено взаимодействие SO₂ с водными растворами амидов и их производных [4–6], установлено влияние N-алкилирования амидов на состав и свойства соответствующих продуктов взаимодействия. Для уточнения характера указанного влияния нами в качестве объектов исследования выбраны 2-имидазолидинон и биурет — производные карбамида, содержащие этиленовый и амидный фрагменты. В качестве метода исследования использован метод рН-метрического титрования, данные которого ранее [5] успешно применялись для установления компонентного состава систем «оксид серы (IV) — амид — вода» и расчета констант образования комплексов.

Методика проведения эксперимента детально описана в [5, 6]. На рис. 1 представлены данные рН-метрического титрования газообразным SO₂ водных 0,10 М растворов 2-имидазолидинона при 278 и 293 К и биурета при 293 К. Последнее связано с незначительной растворимостью биурета в воде при 278 К.

Судя по приведенной на рис. 2 дифференциальной кривой титрования, при взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами амидов образуются соединения различного состава (табл. 1). Аналогично [4, 5] в большинстве случаев на дифференциальных кривых наблюдаются экстремумы при соотношениях $Q_{\text{Am}} : Q_{\text{SO}_2} = 2 : 1$ и $1 : 1$ (где Q_{Am} — общая концентрация амида в растворе, $Q_{\text{Am}} = 0,10$ моль/л; Q_{SO_2} — общая концентрация оксида серы (IV) в растворе), отвечающее, согласно [5, 6], стехиометрии основных форм в растворе.

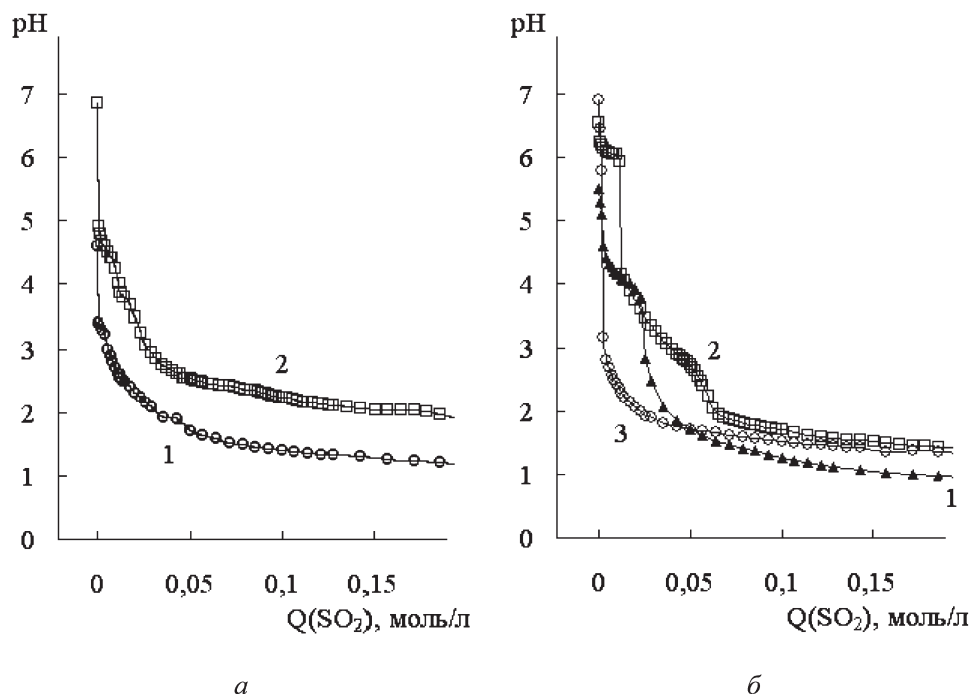
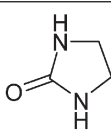
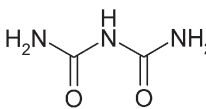


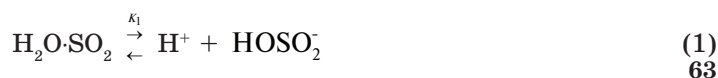
Рис. 1. pH-метрические кривые титрования воды (1), 0,10 М водных растворов 2-имидазолидинона (2) и биурета (3) газообразным SO_2 при 278 (а) и 293 К (б)

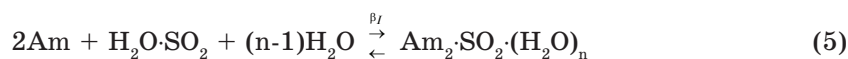
Таблица 1

Состав соединений в системах $SO_2 - Am - H_2O$

Амид	Состав комплекса, $Q_{Am} : Q_{SO_2}$	
	T = 278 К	T = 293 К
 2-имидазолидинон	4:1; 2:1; 1:1; 2:3	4:1; 2:1; 1:1; 2:3; 1:2
 биурет		4:1; 2:1; 5:4; 1:1; 2:3

Более высокие значения pH растворов «оксид серы (IV) — 2-имидазолидинон — вода» при 278 К, по сравнению с растворами « $SO_2 - H_2O$ » при одном и том же содержании SO_2 (рис. 1а), указывают, согласно [5], что в первых растворах протекают реакции (1–6) с образованием молекулярных комплексов состава $Am_2 \cdot SO_2 \cdot (H_2O)_n$ (I) и $Am \cdot SO_2 \cdot (H_2O)_m$ (II).





При 293 К с оксидом серы (IV) в водных растворах 2-имидазолидинон (рис. 16) образует молекулярный комплекс состава (I) в отличие от ациклических амидов (формамида, диметилформамида, ацетамида, диметилацетамида, карбамида, тетраметилкарбамида, *трет*-бутилкарбамида и биурета), образующих анионные комплексы состава $[\text{Am}_2 \cdot \text{HSO}_3]^-$ (III) и $[\text{Am}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ (IV) [5, 6] за счет Н-связывания, в котором участвуют N-H протоны амида [7]. Это также, очевидно, связано с экранирующим эффектом этиленового фрагмента в структуре 2-имидазолидинона, препятствующим координации анионов к углероду карбонильной группы [8].

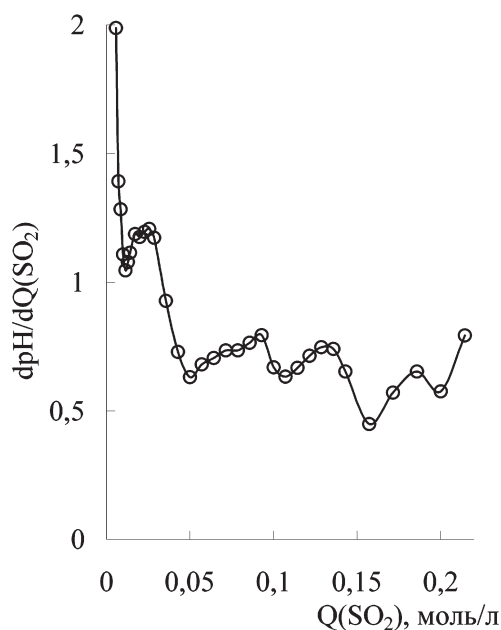
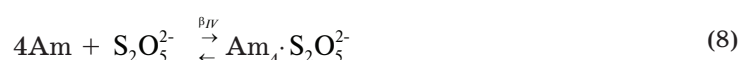


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования 0,10 М раствора 2-имидазолидинона газообразным оксидом серы (IV) при 293 К

О связывании биурета в анионные соединения III и IV, как и в случае

других ациклических амидов [5, 6], свидетельствуют меньшие значения pH растворов « $SO_2 - NH_2C(O)NHC(O)NH_2 - H_2O$ », по сравнению с растворами « $SO_2 - H_2O$ » с тем же содержанием SO_2 при $Q_{SO_2} \leq 0,05$ моль/л (рис. 1б). Образование анионных комплексов III и IV (уравнения 7, 8) вызывает смещение равновесия (1) вправо и накопление свободных ионов H^+ . Это, по-видимому, обусловлено тем, что способность амидов образовывать H-связанные комплексы с анионами [7] выше, чем их способность к протонированию.



Биурет и 2-имидазолидинон, подобно амидам, исследованным в работах [5, 6], с оксидом серы (IV) в водных растворах при $0,05 < Q_{SO_2} < 0,10$ моль/л (рис. 1б) образуют молекулярные комплексы состава II.

Расчет равновесий в указанных системах осуществлен, как описано в [5, 6]. На основании полученных данных были построены диаграммы компонентного состава изученных систем, например, содержащей 2-имидазолидинон (рис. 3).

Как следует из (рис. 3), с увеличением Q_{SO_2} (вплоть до 0,05 моль/л), сопровождающимся ростом кислотности системы (рис. 1), наблюдается увеличение мольной доли соединения I относительно общего содержания азота (рис. 3, кривая 2) от — 0,20 до $> 0,90$ за счет связывания свободного 2-имидазолидинона (рис. 3, кривая 5) в указанный комплекс при 278 и 293 К. Параллельно происходит уменьшение мольной доли соединения I относительно общего содержания серы (рис. 3, кривая 1) от — 0,99 до — 0,91 при 278 К и от — 1,00 до — 0,95 при 293 К. При этом суммарное накопление форм $SO_2 \cdot H_2O$, $HOSO_2^-$ и $S_2O_5^{2-}$ (рис. 3, кривые 6–8) относительно общего содержания серы достигает 0,09 (pH = 2,55) и 0,05 (pH = 2,75) при 278 и 293 К, соответственно. Дальнейшее увеличение Q_{SO_2} (от 0,05 до 0,10 моль/л) сопровождается разрушением соединения I (кривые 1, 2) и образованием комплекса II (кривые 3, 4). Суммарное содержание закомплексованного SO_2 в виде I и II (кривые 1, 4) при 278 К колеблется в пределах 0,91 ÷ 0,93, а при 293 К уменьшается от — 0,95 до — 0,54. Параллельно происходит увеличение мольных долей $SO_2 \cdot H_2O$ (рис. 2б, кривая 7), $HOSO_2^-$ (рис. 3б, кривая 8) и $S_2O_5^{2-}$ (рис. 3б, кривая 6) при 293 К, причем их суммарное содержание достигает 0,47 ($Q_{SO_2} = 0,10$ моль/л; pH = 1,70). Суммарное содержание закомплексованного 2-имидазолидинона в виде I и II (кривые 2, 3) достигает своего максимального значения при $Q_{SO_2} = 0,10$ моль/л (0,97 при 278 К и — 1,00 при 293 К).

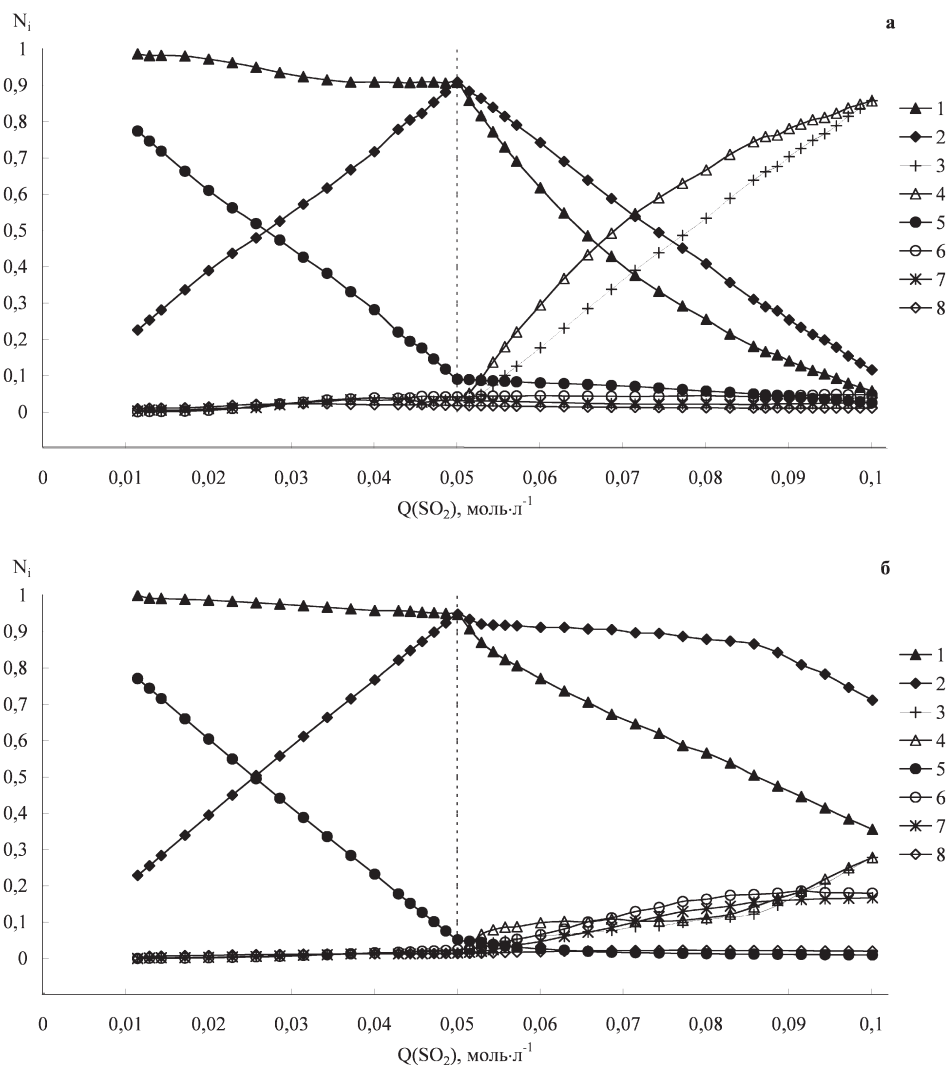
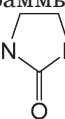


Рис. 3. Диаграммы долевого распределения различных форм в системе «SO₂ — NC(=O)NC — H₂O» в зависимости от Q_{SO₂} при 278 К (а),



293 К (б). N-молярная доля комплексов I (1, 2), II (3, 4), CH₃CONH₂ (5), S₂O₅²⁻ (6), SO₂·H₂O (7); HOSO₂ (8) относительно общего содержания серы (1, 4, 6–8) и азота (2, 3, 5)

В результате обработки экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы комплексообразования β_I, β_{II} для 2-имидазолидинона и β_{II} — β_{IV} для биурета. Зависимость концентрационных констант комплексообразования от общего содержания оксида серы (IV) имеет пря-

молинейный характер (подобно представленному в [5]) и описывается уравнением вида (9), параметры которого приведены в табл. 2.

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

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 [9]. В системах « SO_2 — Ам — H_2O » при $Q_{SO_2} \rightarrow 0$ величина ионной силы также стремится к нулю, поскольку амиды — неэлектролиты [10], а для уравнения (7) при этих условиях величина A_i будет условно отвечать термодинамической константе комплексообразования β_i^T .

Таблица 2

Значения параметров в уравнении (9)

комплекс i	Ам	A_i	B_i	R	n
Q_{SO_2} 0,01–0,05 моль/л; 278 К					
I	2-имидазолидинон	-1,26	-80,98	0,998	11
Q_{SO_2} 0,05–0,10 моль/л; 278 К					
II	2-имидазолидинон	-2,37	-17,15	0,998	25
Q_{SO_2} 0,02–0,05 моль/л; 293 К					
I	2-имидазолидинон	-2,04	-80,02	0,975	7
III	биурет	-4,36	35,94	0,967	9
IV	биурет	-8,27	84,11	0,990	11
Q_{SO_2} 0,05–0,10 моль/л; 293 К					
II	2-имидазолидинон	-0,93	-23,12	0,975	7
II	биурет	0,24	-20,82	0,973	6

Константа A_{II} в уравнении (9), соответствующая отрицательному десятичному логарифму термодинамической константы комплексообразования [5], для комплекса с биуретом принимает положительное значение (табл. 2).

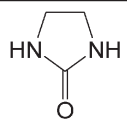
С учетом данных [5, 6] ряд изменения сродства производных карбамида к оксиду серы (IV) в водных растворах при 293 К имеет вид:

биурет < N,N-диметилкарбамид < N-этилкарбамид < 2-имидазолидинон < N,N'-диметилкарбамид < тетраметилкарбамид \approx карбамид,

причем прослеживается тенденция к упрочнению молекулярных комплексов II с понижением первого потенциала ионизации $\Delta(\text{НСМО-ВЗМО})$ соответствующих соединений (табл. 3). При этом предельным орбитальям (ВЗМО и НСМО) в соединениях (II) отвечают молекулярные орбитали (МО) SO_2 , а именно атомные орбитали (АО) S (за исключением карбамида).

Таблица 3

Результаты квантовохимических расчетов молекулярных комплексов II методом Монте-Карло в полуэмпирическом приближении PM3

Амид	lg β^T	μ , Д	Энергия, эВ							Лит-ра
			Атом	АО	ВЗМО	Атом	АО	НСМО	$\Delta(\text{НСМО-ВЗМО})$	
$\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$	-0,24	5,357	S	3s	-10,04	S	3p _x	-1,10	8,94	
$(\text{CH}_3)_2\text{NHCONH}_2$	0,64	4,063	S	3p _y	-9,57	S	3p _z	-1,41	8,16	[4]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONH}_2$	0,86	5,993	S	3p _y	-9,74	S	3p _z	-1,68	8,06	[4]
	0,93	3,107	S	3p _x	-9,91	S	3p _y	-1,10	8,81	
$\text{CH}_3\text{NHCONHCH}_3$	1,00	5,142	S	3p _y	-9,60	S	3p _z	-1,68	7,92	[4]
$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$	1,27	5,103	S	3s	-9,19	S	3p _x	-1,68	7,51	[4]
H_2NCONH_2	1,29	7,562	O*	2s	-9,64	O*	2p _x	-1,98	7,66	[4]

* MO SO₂

Согласно расчетам (табл. 3) соединение II оксида серы (IV) с 2-имидазолидином характеризуется более высоким потенциалом ионизации, чем молекулярные комплексы II с N,N-диметилкарбамидом и N-этилкарбамидом. При этом константа комплексообразования β_{II}^T , определенная экспериментально, для 2-имидазолидинона выше, чем для N-этилкарбамидом и N,N-диметилкарбамидом. Это, очевидно, обусловлено тем, что в указанных системах одновременно возможно сосуществование молекулярных комплексов II и анионных Am·HOSO₂⁻, Am₂·S₂O₅²⁻ [5, 6, 10], причем способность 2-имидазолидинона к образованию соединений с SO₂ в водных растворах ниже, чем у ациклических амидов, о чем уже упоминалось выше. С использованием данных только метода pH-метрии не представляется возможным одновременно зафиксировать молекулярные и анионные комплексы и разделить их вклады в кислотно-основные характеристики (pH) указанных систем. Так, если в водных растворах оксида серы (IV) с амидами молекулярные комплексы превалируют над анионными, то растворы «SO₂ — Am — H₂O» имеют более высокие значения pH, чем «SO₂ — H₂O», при том же содержании SO₂ [5, 6, 11].

Первый потенциал ионизации в комплексе II с карбамидом выше, чем в комплексе с тетраметилкарбамидом, при этом устойчивость первого и второго комплексов примерно одинаковы (табл. 3). Это связано с тем, что вышеуказанным потенциалам отвечают $\sigma_s \rightarrow \sigma_{p_x}$ переходы, за которые в комплексе с тетраметилкарбамидом ответственны АО S, а в соединении с карбамидом — АО кислорода [6].

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

Таким образом, методом рН-метрического титрования определен состав и оценена устойчивость продуктов взаимодействия SO_2 с 2-имидазолидином и биуретом в водных растворах. С использованием литературных данных установлена зависимость состава и устойчивости образуемых соединений в указанных системах от температуры и электронных характеристик комплексов.

Авторы искренне признательны проф. И. И. Сейфуллиной (ОНУ имени И. И. Мечникова) за полезное обсуждение результатов работы и конструктивные замечания.

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. 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.
8. Общая органическая химия: В 12 т. / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса: Пер. с англ. — М.: Химия, 1983. — Т. 2: Кислородсодержащие соединения — 856 с.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. — 360 с.
10. 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.
11. Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Анионные комплексы — продукты взаимодействия в системах « SO_2 — карбамид (ацетамид) — H_2O » // Ж. общ. химии (в печати).

Р. Є. Хома^{1,2}, О. О. Шестака², В. О. Гельмбольдт²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082;
e-mail: rek@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти та науки України і НАН України,
вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З 2-ІМІДАЗОЛІДИНОМ І БІУРЕТОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Резюме

Методом рН-метричного титрування вивчена взаємодія в системах «оксид сірки (IV) — 2-імідазолідінон (біурет) — вода». Встановлено утворення молекулярних і аніонних комплексів, склад та стійкість яких залежить від природи і концентрації компонентів у розчині, а також температури та електронних характеристик комплексів.

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

R. E. Khoma^{1,2}, A. A. Shestaka², V. O. Gelmboldt²

¹Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, 65082, Odessa, Ukraine, eksvar@ukr.net

THE INTERACTION OF SULPHUR DIOXIDE WITH 2-IMIDAZOLIDINONE AND BIURET IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The interaction in «sulphur dioxide — 2-imidazolidinone (biuret) — water» systems has been investigated by pH-metric titration method. The formation of molecular and anion complexes has been stated, their structure and stability depend on the nature and concentration of components in a solution as well as on temperature and electronic characteristics of complexes.

Key words: sulphur dioxide, amides, aqueous solutions.