

УДК 541.449:546.224-31

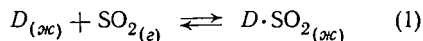
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С ЭФИРАМИ, СПИРТАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С. Л. БЕЛОПУХОВ, Д. А. КНЯЗЕВ, Л. Л. ДМИТРЕВСКИЙ,
В. А. КОНЧИЦ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

В молекуле оксида серы (IV) имеется неподеленная пара электронов, поэтому SO_2 может проявлять себя как основание Льюиса. Однако известны [3,5—10] некоторые комплексы SO_2 с аминами, спиртами, кетонами и простыми эфирами, в которых электроны переносятся от атома донора на несвязывающую орбиталь акцептора, локализованную на атоме серы.

Исследования, проведенные авторами [1, 2], показали, что для донорно-акцепторных соединений оксида серы (IV) с органическими молекулами — $D_{\text{ж}}$ — реакция комплексообразования



является обратимой и равновесие реакции смещается влево при повышении температуры. Практически полное выделение SO_2

из многих комплексов происходит при нагревании их до температуры кипения комплексообразователя. Это свойство может быть использовано в различных технологических процессах, например, при разделении стабильных изотопов серы методом химического изотопного обмена с термической системой обращения фаз, а также в сельском хозяйстве при необходимости хранения SO_2 и дозированного его применения.

В настоящей работе изучался процесс комплексообразования оксида серы (IV) с 3-метил-бутанолом-1, 2-метил-бутанолом-2, этиловым эфиром уксусной кислоты, диэтиловым эфиром щавелевой кислоты, диэтиловым эфиром янтарной кислоты, 4-броманизолом, 4-метил-пиридином, 2-фторпиридином, 1,4-диоксаном и диметил — сульфоксидом (ДМСО). Определены эн-тальпии образования ΔH и константы не-

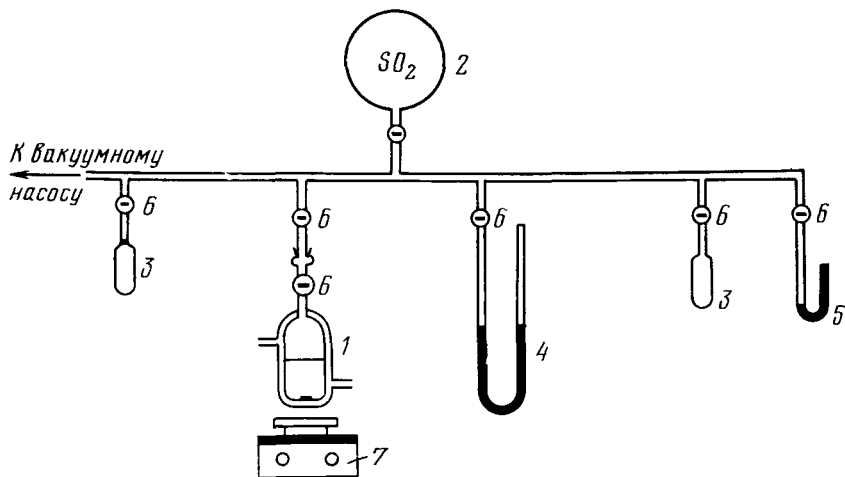


Рис 1. Схема лабораторной установки для изучения процесса комплексообразования.

1 — реакционный сосуд с рубашкой для термостатирования и остеклованным магнитом; 2 — емкость с оксидом серы (IV); 3 — ампулы для переморозки веществ; 4 — манометр; 5 — вакуумметр; 6 — вакуумные краны; 7 — магнитная мешалка.

стойкости $K_{нест}$ комплексных соединений:

$$K_{нест} = \frac{[D]_{(ж)} \cdot [SO_2]_{(г)}}{[D \cdot SO_2]_{(ж)}} \quad (2)$$

Исследовано выделение SO_2 из комплексов при нагревании их до температуры кипения комплексообразователя, определен коэффициент распределения D в системе вода — диэтиловый эфир янтарной кислоты и сняты ИК-спектры донорно-акцепторных соединений.

Экспериментальная часть

Очистка рабочих веществ. Оксид серы (IV) и органические вещества отделяли от примесей простой перегонкой и ректификацией на лабораторной колонке по методике, описанной в работе [1].

Методика проведения измерений. Комплексообразующую способность органических соединений выражали через мольное отношение r , представляющее собой количество молей SO_2 , приходящихся на 1 моль комплексообразователя.

Определение r и давления насыщенного пара комплекса при повышении и снижении температуры проводили по методике [1] на установке, схема которой представлена на рис. 1. Погрешность определения давления паров донорно-акцепторных соединений составляла ± 130 Па. Результаты измерения давления паров при разных значениях r , а также r при разных температурах представлены в табл. 1 и 2. На рис. 2 и 3 показана зависимость давления пара комплексного соединения от температуры для 2-фтор-пиридина и 4-броманизола.

Константу нестойкости комплексных соединений рассчитывали по формуле (2) с учетом концентрации комплекса и комплексообразователя:

$$K_{н} = \frac{P_{SO_2}(1-r)}{r} \quad (3)$$

где P_{SO_2} — давление SO_2 , равное разности давлений комплекса и комплексообразователя. Стандартные энтальпии образования определены как тангенс угла наклона в координатах $\ln P - 1/T$. Зависимость

Таблица 1
Зависимость давления P (10^4 Па) насыщенного пара комплекса оксида серы (IV) от r при $t 25^\circ$

Комплексообразователь	P при r , равном								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	
3-Метил-бутанол-1	5,20	8,00	10,80	13,87	16,0				
2-Метил-бутанол-2	5,60	8,53	10,67	12,13	14,0				
Этиловый эфир уксусной кислоты	2,40	3,73	4,93	6,20	7,47	8,53	10,0	11,33	
Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	1,47	2,80	3,87	4,93	5,87	6,80	7,73	8,67	
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	1,80	2,67	3,33	4,13	4,93	5,73	6,40	7,20	
4-Броманизол	3,20	5,47	7,33	9,07	10,34	11,47	12,40	13,20	
4-Метил-пиридин	0,067	0,13	0,27	0,40	0,60	0,93	1,27	1,93	
2-Фтор-пиридин	1,53	2,93	4,53	6,00	7,47	8,93	10,53	12,0	
1,4-Диоксан	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	4,80	5,60	6,40	
Диметилсульфоксид	0,33	0,83	1,33	1,87	2,33	2,87	3,33	3,87	

Зависимость γ от t при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па

Комплексообразователь	γ при $t, ^\circ\text{C}$					
	15	20	25	30	40	50
3-Метил-бутанол-1	0,34	0,30	0,26	0,24	0,17	0,13
2-Метил-бутанол-2	0,42	0,34	0,27	0,23	0,17	0,13
Этиловый эфир уксусной кислоты	0,98	0,77	0,63	0,53	0,36	0,23
Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	1,46	1,19	0,92	0,74	0,53	0,38
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	1,71	1,40	1,22	1,04	0,70	0,50
4-Броманизол	0,74	0,59	0,47	0,39	0,27	0,19
4-Метил-пиридин*	0,99	0,82	0,68	0,53	0,44	0,39
2-Фтор-пиридин	1,05	0,83	0,68	0,57	0,40	0,26
1,4-Диоксан**	0,86	0,71	0,51	0,35	0,23	0,14

* γ при значениях t , равных 50, 60, 70, 80, 80 и 100° .

** То же при 35, 40, 50, 60, 70 и 80° .

K_n от температуры и стандартные энтальпии образования с точностью ± 3 отн. % представлены в табл. 3.

Исследование донорно-акцепторных соединений SO_2 методом ИК-спектроскопии в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ проводили на спектрофотометре UR-20 в кюветках из KBr и NaCl толщиной 0,03 и 0,04 м.

Обсуждение результатов

Изменение свойств донорно-акцепторных соединений при использовании в качестве акцептора только SO_2 зависит от природы донорной молекулы и заместителей, введенных в нее. Анализ полученных результатов показывает, что в изменении величин

K_n , ΔH и γ координационных соединений наблюдаются определенные последовательности. Так, для ряда амиловых спиртов стандартная энтальпия образования возрастает от пентанола-1 к 3-метил-бутанолу-1, но уменьшается для 2-метил-бутанола-2. Последнее происходит, вероятно, из-за того, что третичный радикал препятствует взаимодействию с оксидом серы (IV) вследствие разветвленного строения. Это обстоятельство подтверждается и результатами выделения SO_2 из комплекса (табл. 4) и изменением констант нестойкости.

В ряду 2-фтор-пиридин-пиридин-4-метил-пиридин наблюдается следующая последовательность изменения прочности донорно-акцепторных соединений с SO_2 : наиболее

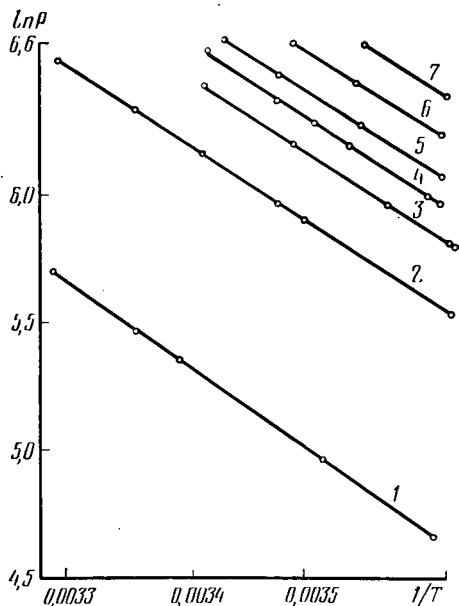


Рис. 2. Зависимость давления пара комплекса SO_2 с 2-фторпиридином от мольного отношения и температуры.

1 — $\gamma=0,21$; 2 — $\gamma=0,50$; 3 — $\gamma=0,66$; 4 — $\gamma=0,76$; 5 — $\gamma=0,87$; 6 — $\gamma=1,05$; 7 — $\gamma=1,24$.

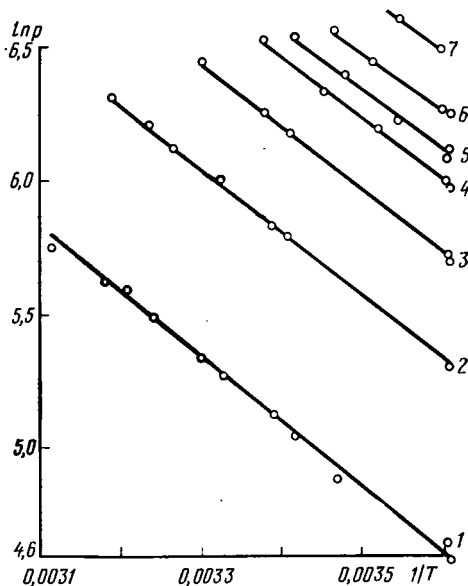


Рис. 3. Зависимость давления пара комплекса SO_2 с 4-броманизолом от мольного отношения и температуры.

1 — $\gamma=0,07$; 2 — $\gamma=0,18$; 3 — $\gamma=0,30$; 4 — $\gamma=0,45$; 5 — $\gamma=0,52$; 6 — $\gamma=0,67$; 7 — $\gamma=0,97$.

Энтальпии образования комплексных соединений
и зависимость их констант нестойкости от t

Комплексообразователь	$-\Delta H_f$, кДж/моль	$K_N \cdot 10^4$ Па при t , °С					
		15	20	25	30	40	50
3-Метил-бутанол-1	18,7	23,42	25,51	27,70	29,13	35,15	40,15
2-Метил-бутанол-2	15,1	17,31	22,0	27,40	30,80	37,10	44,61
Этиловый эфир уксусной кислоты	28,7	2,78	3,27	5,25	6,98	10,19	13,84
Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	24,9	5,23	8,17	11,58	13,85	17,01	20,46
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	23,3	2,40	5,03	6,65	8,25	11,83	14,40
4-Броманизол	20,1	4,45	7,97	11,28	13,76	18,38	22,17
4-Метил-пиридин*	38,8	0,032	0,44	0,53	0,59	0,60	0,63
2-Фтор-пиридин	27,4	13,51	17,84	19,67	19,73	24,0	25,87
1,4-Диоксан**	31,3	1,11	2,29	3,84	5,20	6,25	6,55
Диметилсульфоксид	13,3						

* K_N при значениях t , равных 50, 60, 70, 80, 90 и 100 °.

** То же при 35, 40, 50, 60, 70 и 80°.

прочным является комплекс оксида серы (IV) с 4-метил-пиридином, наименее прочным — с 2-фтор-пиридином. Стандартные энтальпии образования изменяются соответственно 27,4—34,9—38,8 кДж/моль.

Введение в бензольное кольцо молекулы анизола брома приводит к уменьшению ΔH с 25,2 до 20,1 кДж/моль. Используя данные работы [1, 9], можно проследить изменение свойств в других классах соединений (спиртах, ароматических соединениях и т. д.), а также изменение коэффициентов распределения (D) SO_2 между водной и органической фазами. В настоящей работе для системы SO_2 (водн.) — SO_2 (диэтиловый эфир янтарной кислоты) определен коэффициент распределения $D = 15,4 \pm \pm 1,0$. Введение в молекулу комплексообразователя электронодонорных групп приводит к увеличению степени переноса заряда и прочности координационных соединений оксида серы (IV), а электроноакцепторных — к уменьшению. Эти изменения в указанных свойствах комплексов проявляются в изменении спектральных характеристик донорно-акцепторных соединений. На рис. 4 приведены ИК-спектры фрагмента SO_2 в комплексах с 2-фтор-пиридином и

4-броманизолом, а в табл. 5 — частоты колебаний фрагмента SO_2 .

Главной особенностью ИК-спектров изученных комплексов является близость частот колебаний фрагмента SO_2 с частотами свободного оксида серы (IV), для кото-

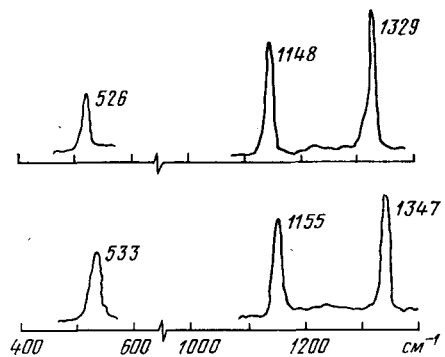
Рис. 4. ИК-спектр фрагмента SO_2 в 2-фторпиридине (вверху) и 4-броманизоле.

Таблица 4

Остаточные концентрации оксида серы (IV) в комплексообразователях при кипении их комплексов

Комплексообразователь	$T_{кип}$, °С	Концентрация SO_2 , γ /мл					
		1*	2	3	4	5	6
3-Метил-бутанол-1	132,0	46	21	10	7	10	10
2-Метил-бутанол-2	102,0	4	3	4	4		
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	217,7			390	275	210	180
4-Броманизол	182—183	12,5	5	1			
2-Фтор-пиридин	125—126,0	220	100	30	15	12	11
Диметилсульфоксид	189,0			$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$	520	400

* Цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин от момента закипания.

Т а б л и ц а 5

Частота колебаний SO_2 (см^{-1})
в различных комплексобразователях

Комплексообразователь	ν_1	ν_2	ν_3
3-Метил-бутанол-1	1128	534	1347
2-Метил-бутанол-2	1123	533	1348
Этиловый эфир уксусной кислоты	1150	528	1338
Диэтиловый эфир щавелевой кислоты		532	1341
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	1150	527	1350
4-Метил-пиридин	1142	539	1309
1,4-Диоксан	1152	529	1334
Диметилсульфоксид	1151	535	1327

рого $\nu_1 = 1151,38 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 517,69 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 1361,78 \text{ см}^{-1}$ [4]. Малое изменение частот колебаний свидетельствует о небольших степенях переноса заряда при комплексобразовании.

Важно также отметить, что во всех ИК-спектрах не наблюдалось новой частоты колебаний, относящейся к дополнительной связи между донором и акцептором. Это объясняется тем, что ее величина, по-видимому, меньше 400 см^{-1} , вследствие чего обнаружить ее было невозможно. Как правило, малым частотам колебаний соответствуют небольшие энергии связей, что согласуется с величинами $K_{\text{вст}}$ и ΔH для исследованных комплексов и ярко выра-

женной зависимостью равновесия реакции (1) от температуры и давления.

Третья характерная особенность спектров заключается в том, что по сравнению с частотами колебаний свободной молекулы SO_2 для всех комплексов частота деформационного колебания ν_2 увеличивается, а частота симметричного валентного колебания — ν_1 и асимметричного ν_3 уменьшается. Отсюда следует, что для донорно-акцепторных соединений SO_2 может наблюдаться слабое изменение таких термодинамических характеристик, как изобарно-изотермический потенциал, энтропия и энтальпия, поскольку увеличение одних частот может компенсироваться уменьшением других.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие SO_2 с 10 органическими соединениями различных классов. Определены стандартные энтальпии образования координационных соединений, состав комплексов, константы нестойкости, влияние температуры на равновесие реакции комплексобразования.

2. Показано, что прочность донорно-акцепторных соединений зависит как от природы донорного атома, так и от заместителей, введенных в молекулу донора.

3. При изучении ИК-спектров обнаружено, что частоты колебаний фрагмента SO_2 в комплексах близки к частотам колебаний свободной молекулы SO_2 , а частота координационной связи в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ не проявляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белопухов С. Л., Князев Д. А., Дмитриевский Л. Л. Комплексобразование оксида серы (IV) с органическими соединениями. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 3, с. 180—183. — 2. Белопухов С. Л., Князев Д. А., Дмитриевский Л. Л. Выделение оксида серы (IV) из комплексных органических соединений. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 2, с. 161—163. — 3. Берестова С. С., Серебрянская А. И., Шапетько Н. Н., Шатенштейн А. И. Определение термодинамических параметров образования комплекса в системе трет-бутиловый спирт — жидкая двуокись серы методом парамагнитного резонанса. — Журн. общей химии, 1975, т. 45, № 5, с. 1133. — 4. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. Молекулярные по-

стоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. — 5. Dunken H., Winde H.—Z. Phys. Chem., 1967, Bd 56, N 2, S. 303—308. — 6. Maine de P. A. D. — J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, N 5, p. 1036. — 7. Grundnes J., Christian S. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1968, vol. 90, N 9, p. 2239. — 8. Woodhouzse E. I., Norris T. H. — Inorg. Chem., 1971, vol. 10, N 3, p. 614. — 9. Grundnes J., Christian S. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, N 1, p. 20—23. — 10. Andrews L. J., Keefer R. M. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, N 9, p. 4169—4172.

Статья поступила 11 мая 1985 г.

SUMMARY

Sulphur oxide (IV) complex formation process with 3-methyl-butanol-1, 2-methyl-butanol-2, ethyl-ether of acetic acid, diethyl-ether of oxalic acid, diethyl-ether of succinic acid, 4-bromanysol, 2-fluopyridine, 1,4-dioxane, dimethylsulphoxide were studied. Values of formation enthalpy and unstability constant were calculated for these complexes. Dependencies of vapour pressure on complex composition at $t=25^\circ\text{C}$, of complex composition on temperature of $p=1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, of unstability constant on temperature were investigated. The coefficient of SO_2 distribution between water and diethyl-ether of succinic acid was determined. The complete isolation of sulphur oxide (IV) from complex compounds under temperature close to boiling temperature of complex formation was investigated.

IR-spectres in the field of $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ of complexes were made.