

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ  
ОДЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. И. И. МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

Рамадан Агила Мохамед

УДК 547.224-31.031.05: 547.52 233 547.7 233

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С АРОМАТИЧЕСКИМИ  
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ

02.00.01 - Неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Одесса - 1994

AB 29.644

Работа выполнена на кафедре неорганической химии и химической экологии Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Никитин В. И.

Научный консультант: доктор химических наук Гельмбольдт В. О.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Андрианов А. М.

кандидат химических наук, доцент Чеботарев А. Н.

Ведущая организация: Днепропетровский институт инженеров железнодорожного транспорта

Защита диссертации состоится "26" апреля 1994 года в "14" часов на заседании специализированного совета шифр Д 068.24.02 при Одесском госуниверситете им. И. И. Мечникова.  
Адрес: 270100, г. Одесса, ул. П. Великого, 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского госуниверситета им. И. И. Мечникова.

Автореферат разослан "22" марта 1994 года

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук

*Шихалева*

Г. Н. Шихалева

ЛНБ України ім. В. Стефаника

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України



00810432 (1)

АВ - 29.677 - 3 -  
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Значительное загрязнение атмосферного воздуха газообразными токсическими веществами оказывает пагубное воздействие на людей, окружающую природу, растительный и животный мир. Ежегодно в воздушный бассейн от всех видов антропогенных источников поступает ~ I млн. тонн загрязнителей, причем возрастает доля веществ I и II класса опасности. Безусловным лидером среди этих загрязнителей является оксид серы (IV), который переносится на значительные расстояния от источника загрязнения и выпадает в виде так называемых "кислых" дождей.

Известны многочисленные способы очистки газообразных технологических выбросов от оксида серы (IV), однако все они обладают существенными недостатками, затрудняющими их практическое применение.

К числу эффективных хемосорбентов оксида серы (IV) относятся азотсодержащие органические основания, обладающие целым рядом преимуществ по сравнению с используемыми в настоящее время. Однако их широкое практическое применение для целей газоочистки во многом зависит от оптимального выбора сорбентов, что можно сделать лишь на основании всестороннего изучения взаимодействия оксида серы (IV) с различными классами азотсодержащих оснований, исследования физико-химических характеристик продуктов взаимодействия. Решение такой задачи представляет интерес, так как осмещает одну из малоизученных сторон химии оксида серы (IV), а также расширяет и углубляет имеющиеся представления о характере донорно-акцепторного взаимодействия.

Диссертационная работа выполнялась в рамках систематических исследований, проводимых на кафедре неорганической химии и химической экологии Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова по разработке теоретических основ улавливания оксида серы (IV) органическими азотсодержащими основаниями, в соответствии с планом Министерства образования Украины (№ госрегистрации 0193 U 041067, 1991 г.).

Целью работы является изучение особенностей комплексообразования оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими аминами в среде неводных и водно-органических растворителей.

При этом решаются следующие задачи:

- установление влияния природы растворителя, основности и строения исходного амина на состав и свойства соответствующих продуктов взаимодействия с оксидом серы (IV);

- определение характера связи в полученных соединениях, исследование их термической устойчивости, определение энтальпии и расчет основных кинетических параметров реакции термической диссоциации аддуктов оксида серы (IV) с ариламинами.

Научная новизна. Впервые методом изотермической растворимости с определением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу изучено взаимодействие в системе  $\text{SO}_2$  - амин - растворитель во всем диапазоне возможных концентраций реагирующих веществ.

Выявлено влияние реакционной органической и водно-органической среды на состав синтезируемых соединений. Выделены и идентифицированы 17 аддуктов оксида серы (IV) с производными анилина и пиридина, причем 12 из них получены впервые.

Впервые для исследуемых аддуктов найдена корреляция между термодинамическими и спектральными характеристиками, установлена зависимость величин теплот разложения аддуктов от основности аминов.

Практическая ценность. Результаты настоящей работы представляют интерес для развития координационной химии соединений серы (IV) и изучения проблемы комплексобразования в растворах. Полученные результаты могут быть использованы для рационального выбора хемосорбентов оксида серы (IV) на основе азот-донорных оснований.

Автор выносит на защиту:

1. Условия синтеза аддуктов оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими аминами и сульфитов соответствующих аммонийных катионов.

2. ИК спектроскопические и термохимические характеристики синтезированных соединений.

3. Закономерности влияния основности и строения лигандов на термодинамические и кинетические характеристики процесса термического разложения соответствующих аддуктов оксида серы (IV).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на отчетных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Одесского государственного университета (1991-1993 гг.) и на 111 Украинской конференции по неорганической химии (Ужгород, 1992).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 работы.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 156 наименований. Она изложена на 121 странице машинописного текста и содержит 23 рисунка и 23 таблицы.

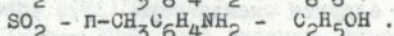
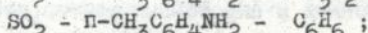
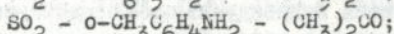
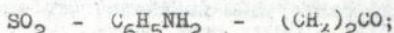
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Синтез и исследование состава продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с аминами

С целью изучения возможности и закономерностей образования аддуктов различного состава оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими аминами, синтез соединений осуществляли в растворителях с различной химической природой (ацетон, бензол, гексан, этанол, хлороформ), варьируя соотношение исходных веществ в растворе.

Для исследования влияния основности лигандов ( $pK_a$ ) и стерических факторов заместителей в их структуре на состав и свойства образующихся аддуктов нами были выбраны азотсодержащие гетероциклы (пиридин, изомерные пиколины и аминопиридины, 4,4'-бипиридил, хинолин, 8-оксихинолин), а также анилин и его производные, содержащие заместители ( $CH_3-$ ,  $CH_3O-$ ) в о-, м- и п-положениях.

С использованием метода изотермической растворимости с установлением состава твердых фаз по Скрейнемакерсу были изучены следующие трехкомпонентные системы (20°C, равновесные условия):



Выделенные в системах твердые фазы идентифицированы методами химического анализа (табл. I).

Таблица I

Результаты химического анализа твердых фаз изученных систем

Твердая фаза	Содержание компонентов, масс. %				Мольное соотношение, найденное
	найдено		вычислено		
	SO <sub>2</sub>	амин	SO <sub>2</sub>	амин	
SO <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	40,28	59,72	40,76	59,24	1,01 : 1,00
SO <sub>2</sub> · 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	25,14	74,86	25,60	74,40	1,00 : 2,00
SO <sub>2</sub> · 2o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	22,67	77,33	23,00	77,00	1,06 : 2,05
SO <sub>2</sub> · 2p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	23,21	76,66	23,00	77,00	1,00 : 1,97
SO <sub>2</sub> · p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	37,16	63,01	37,40	62,57	1,00 : 1,00

Установлено, что с увеличением растворимости амина в растворителе появляется возможность к образованию соединений с более высоким содержанием амина. При этом для *p*-толуидина удалось выделить соединения состава 1:1 и 1:2, а для *o*-толуидина в системе установлено образование соединения состава только 1:2, тогда как препаративно выделен аддукт состава 1:1.

Пропускаем оксида серы (IV) через бензольные и толуольные растворы исходных оснований были получены аддукты состава 1:1, а в случае 4,4'-бипиридила - состава 2:1; использование водно-ацетоновой среды (1:9) привело к образованию соответствующих сульфитов.

Состав синтезированных аддуктов был также подтвержден методом изотермического нагревания в бензоле при температуре 60°C. Убыль массы соответствовала удалению одного моля SO<sub>2</sub> на 1 моль амина. Наличие амина в растворе контролировали методом ТСХ.

Установлено, что выход образующегося аддукта в значительной степени определяется условиями проведения синтеза и повышается при понижении температуры и использовании в качестве реакционной среды апротонных растворителей.

Сравнение соответствующих дифрактограмм показало, что все исследованные аддукты и соли являются индивидуальными соединениями. Таким образом, при синтезе в протонных и апротонных растворителях, не содержащих влаги, образуются аддукты оксида серы (IV); обводнение реакционной среды приводит к образованию соответствующих сульфитов.

## 2. ИК спектроскопическое исследование аддуктов оксида серы (IV) с аминами

Сопоставление ИК спектров поглощения пиридина, пиколинов и их аддуктов с SO<sub>2</sub> показало следующее.

В области 1230-990 см<sup>-1</sup> в спектре жидкого пиридина наблюдается 5 полос, две наиболее сильные относятся к пульсационным колебаниям гетерокольца, три другие - к плоскостным деформационным колебаниям C-H связи. В результате координации с оксидом серы (IV) происходит повышение частоты пульсационного колебания гетерокольца пиридина от 992 до 1004 см<sup>-1</sup>. При этом величина сдвига данного колебания возрастает с повышением основности амина и для аддуктов оксида серы (IV) с 2-, 3- и 4-пиколинами составляет соответственно 10, 12 и 15 см<sup>-1</sup>.

Полосы пульсационных колебаний пиридина и пиколинов около 1034 см<sup>-1</sup> при комплексообразовании смещаются на 14-25 см<sup>-1</sup> в

высокочастотную область: наибольшее смещение наблюдается для аддукта оксида серы (IV) с 4-пиколином ( $25 \text{ см}^{-1}$ ), наименьшее - с 2-пиколином ( $14 \text{ см}^{-1}$ ).

В ИК спектрах полученных аддуктов вместо двух полос в интервале частот  $1598-1580 \text{ см}^{-1}$  наблюдается одна резко выраженная полоса в области  $1620-1604 \text{ см}^{-1}$ .

Наблюдаемое повышение частот колебаний кольца пиридина и пиколинов при комплексобразовании связано с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия и является результатом упрочнения связей в пиридиновом цикле, которое может быть объяснено изменением гибридизации орбиталей атома азота.

Повышение значений частот полос поглощений колебаний  $\nu(\text{C-N})$ ,  $\nu(\text{C-S})$  по сравнению с их положением в спектрах свободных оснований также свидетельствует об образовании координационной связи S-N.

Смещение полос поглощения в ИК спектре комплекса 4,4'-бипиридила по сравнению со спектром свободного основания указывает на образование координационной связи сера-азот. Действительно, в области  $1600-1300 \text{ см}^{-1}$  свободный 4,4'-бипиридил имеет четыре полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями  $\text{C-S}$  и  $\text{C-N}$  связей гетероциклов (при  $1580$ ,  $1530$ ,  $1480$  и  $1410 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре комплекса наблюдается смещение этих полос в высокочастотную область и расщепление полосы при  $1580 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса при  $1050 \text{ см}^{-1}$  лиганда, относящаяся к деформационным колебаниям связи C-H, при комплексобразовании изменяется по интенсивности, претерпевая небольшое смещение ( $1040 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса свободного 4,4'-бипиридила при  $990 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая пульсационное движение кольца, смещается в спектре аддукта до  $1005 \text{ см}^{-1}$ , как и в случае спектра аддукта оксида серы (IV) с пиридином.

В спектре аддукта оксида серы (IV) с хинолином наблюдается сдвиг полос валентных колебаний связей  $\text{C-S}$  и  $\text{C-N}$  с максимумами при  $1610$  и  $1585 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область, что, как и в случае пиридина, свидетельствует о факте комплексобразования.

В спектре аддукта  $\text{SO}_2$  с 8-оксихинолином в области  $3450 \text{ см}^{-1}$  наблюдается полоса, соответствующая валентным колебаниям OH-группы. Наличие данной полосы показывает, что оксид серы (IV) с 8-оксихинолином образует молекулярное соединение с координационной связью сера-азот. О координации через атом азота свидетельствует также повышение частот валентных колебаний  $\nu(\text{C-S}, \text{C-N})$  гетерокольца лиганда ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ) до  $1598 \text{ см}^{-1}$ ).

В ИК спектрах аддуктов оксида серы (IV) с пиридином и его производными появляются новые полосы, обусловленные колебаниями фрагмента оксида серы (IV). При этом наблюдается небольшое смещение полос поглощения  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  и  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  в область низких частот на 17-32 и 20-30  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, по сравнению с положением этих полос поглощения в спектре свободного оксида серы (IV) ( $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2) = 1337 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2) = 1145 \text{ см}^{-1}$ ). Эти факты, а также смещение полос колебаний  $\delta(\text{SO}_2)$  в высокочастотную область на 5-22  $\text{см}^{-1}$ , по сравнению с  $\delta(\text{SO}_2) = 523 \text{ см}^{-1}$  для свободного  $\text{SO}_2$ , свидетельствуют об образовании координационной связи сера-азот.

Проведенное сопоставление изменений частот валентных колебаний  $\nu(\text{CO}, \text{CN})$ ,  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  и  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$ , характеризующих в значительной мере прочность донорно-акцепторной связи, показало, что эти изменения наибольшие в ИК спектре аддукта оксида серы (IV) с 4-пиколином (максимальное значение  $\text{pK}_a$  в рассмотренном ряду лигандов). Введение метильного радикала в о-положение к донорному атому азота приводит к повышению значения  $\text{pK}_a$  по сравнению с пиридином, тогда как величина смещений валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$  для  $\text{SO}_2 \cdot 2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  меньше, чем соответствующие значения для аддукта оксида серы (IV) с пиридином. При этом обращает на себя внимание тот факт, что для аддуктов оксида серы (IV) с хинолином и 8-оксихинолином (лиганды имеют меньшие значения  $\text{pK}_a$  по сравнению с  $2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), смещение этих полос больше или равно смещению полос в ИК спектре аддукта оксида серы (IV) с 2-пиколином. Тем не менее, в ИК спектрах синтезированных аддуктов наблюдается симбатное изменение частот валентных колебаний  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  и  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  с изменением частот  $\nu(\text{CO}, \text{CN})$  (рис. I).

Следует отметить, что хотя основной вклад в энергию донорно-акцепторного взаимодействия S-N вносит, очевидно,  $\sigma$ -связывание, в узком интервале изменения значений констант ионизации оснований ( $\text{pK}_a$ ) энергия связи может, в какой-то степени, определяться также величиной ( $d\pi_{\text{S}} - \text{P}_A$ )-взаимодействия.

В свою очередь, стерические факторы метильной группы, находящейся в о-положении к донорному атому азота в 2-пиколине, приводят, вероятно, к уменьшению прочности связи S-N в соответствующем аддукте по сравнению с соединением  $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

В ИК спектрах аддуктов оксида серы (IV) с анилином и его производными наибольшие изменения фиксируются в области проявления валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -групп. Как видно из данных табл. 2, величины смещения полос колебаний  $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$  в низкочастотную область составляют 31-42  $\text{см}^{-1}$ , а  $\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2) = 38-62 \text{ см}^{-1}$ .

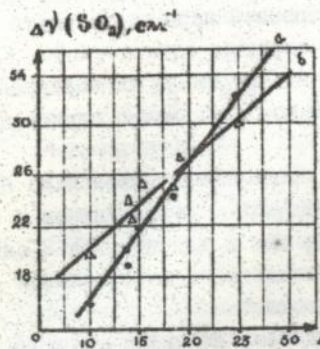


Рис. 1. Зависимость изменения значений  $\Delta\nu_{as}(SO_2)$  (а) и  $\Delta\nu_s(SO_2)$  (б) от величины смещения  $\Delta\nu(S)$  (СС, СН) в ИК спектрах аддуктов  $SO_2$  с пиридином и его производными

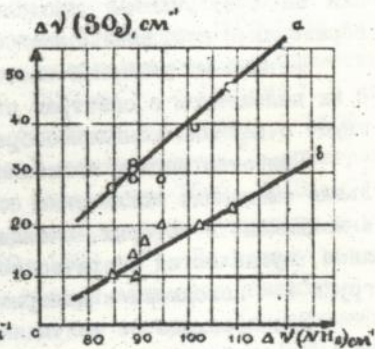


Рис. 2. Зависимость величины смещений  $\Delta\nu_{as}(SO_2)$  (а) и  $\Delta\nu_s(SO_2)$  (б) от значений  $\Delta\nu(NH_2)$  в ИК спектрах аддуктов  $SO_2$  с анилином и его производными

Таблица 2

Характеристические частоты ( $cm^{-1}$ ) в ИК спектрах анилина, толуидинов, анизидинов и их аддуктов с оксидом серы (IV)

Соединение	$pK_{aL}$	$\nu_{as}$ ( $NH_2$ )	$\nu_s$ ( $NH_2$ )	$\nu(CN)$	$\nu_{as}$ ( $SO_2$ )	$\nu_s$ ( $SO_2$ )	$\delta$ ( $SO_2$ )
$SO_2$ (г.)	-	-	-	-	1337	1145	523
$C_6H_5NH_2$	4,58	3478	3355	1278	-	-	-
$SO_2 \cdot C_6H_5NH_2$	-	3440	3350	1250	1305	1150	532
$o-CH_3C_6H_4NH_2$	4,39	3482	3398	1268	-	-	-
$SO_2 \cdot o-CH_3C_6H_4NH_2$	-	3445	3360	1245	1310	1135	532
$m-CH_3C_6H_4NH_2$	4,69	3478	3396	1265	-	-	-
$SO_2 \cdot m-CH_3C_6H_4NH_2$	-	3440	3350	1240	1308	1135	535
$p-CH_3C_6H_4NH_2$	5,12	3471	3390	1270	-	-	-
$SO_2 \cdot p-CH_3C_6H_4NH_2$	-	3440	3330	1235	1290	1120	545
$o-CH_3OC_6H_4NH_2$	4,49	3487	3396	1263	-	-	-
$SO_2 \cdot o-CH_3OC_6H_4NH_2$	-	3445	3350	1243	1309	1125	532
$m-CH_3OC_6H_4NH_2$	4,20	3483	3398	1263	-	-	-
$SO_2 \cdot m-CH_3OC_6H_4NH_2$	-	3450	3358	1240	1306	1126	540
$p-CH_3OC_6H_4NH_2$	5,29	3480	3382	1265	-	-	-
$SO_2 \cdot p-CH_3OC_6H_4NH_2$	-	3422	3320	1235	1298	1126	545

Отмеченное смещение полос колебаний аминогруппы объясняется переходом атома азота из состояния  $sp^2$ - в состояние  $sp^3$ -гибридизации за счет участия неподеленной электронной пары атома азота в образовании координационной связи азот-серы.

Понижение значений частот колебаний  $\nu_{as,s}(NH_2)$  по сравнению с их положением в спектрах свободных аминов однозначно свидетельствует о наличии комплексобразования.

При этом полосы колебаний  $\nu_s(NH_2)$  претерпевают несколько большие смещения; исключения составляют аддукты с о-толуидином и о-анизидином, в которых, очевидно, так же, как и для аддукта 2-пиколина, проявляются стерические эффекты метильной и метоксильной групп в положении к донорному атому азота.

При переходе от толуидинов к анизидинам, учитывая значения  $\rho K_a$ , следовало ожидать большие величины смещения  $\Delta\nu(NH_2)$  в спектрах соответствующих комплексов, что в действительности не наблюдается. По-видимому, величина смещений  $\Delta\nu(NH_2)$  в данном случае является не только функцией основности исходных аминов.

Особый интерес представляет полоса поглощения в области 1278-1263  $cm^{-1}$ . Это колебание включает валентные смещения по связи C-N и его частота зависит от порядка этой связи. Найденное значение частоты колебаний  $\nu(CN)$  в ИК спектрах аддуктов (1250-1235  $cm^{-1}$ ) ниже, чем в спектрах исходных оснований.

В ИК спектрах аддуктов оксида серы (IV) с ароматическими аминами идентифицированы также новые полосы (табл. 2), характерные для валентных и деформационных колебаний координированной молекулы оксида серы (IV).

Как и в случае ИК спектров аддуктов пиридина и его производных, в спектрах аддуктов ариламинов наблюдается симбатное изменение значений  $\Delta\nu_{as,s}(SO_2)$  и  $\Delta\nu(NH_2)$ ,  $\Delta\nu(CN)$  (рис. 2).

В спектрах аддуктов оксида серы (IV) с аминопиридинами в области валентных колебаний аминогруппы наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к  $\nu_{as,s}(NH_2)$  (3410, 3285  $cm^{-1}$  -  $SO_2 \cdot 2-NH_2C_5H_4N$ ; 3435, 3305  $cm^{-1}$  -  $SO_2 \cdot 3-NH_2C_5H_4N$ ; 3420, 3293  $cm^{-1}$  -  $SO_2 \cdot 4-NH_2C_5H_4N$ ).

Незначительный сдвиг (15-20  $cm^{-1}$ ) полос колебаний  $\nu_{as}$ ,  $\nu_s(NH_2)$  в спектрах аддуктов 3- и 4-аминопиридинов скорее всего вызван деформацией аминогруппы, а несколько большая величина смещений  $\nu_{as,s}(NH_2)$  (25-40  $cm^{-1}$ ) в спектре  $SO_2 \cdot 2-NH_2C_5H_4N$  - по всей видимости, наличием водородных связей между группой  $-NH_2$  и атомами кислорода координированной молекулы  $SO_2$ .

Можно предположить, что аминопиридины координируют  $\text{SO}_2$  по атому азота пиридинового цикла, что подтверждается при рассмотрении ИК спектров аддуктов в области проявления колебаний гетерокольца. Спектры аддуктов аминопиридинов в области  $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  упрощаются по сравнению со спектрами свободных оснований. Вместо трех полос ( $1650\text{ см}^{-1}$  -  $\delta(\text{NH}_2)$ ;  $1600, 1520\text{ см}^{-1}$  -  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) в спектре 4-аминопиридина и четырех полос ( $1630\text{ см}^{-1}$  -  $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $1600, 1560, 1490\text{ см}^{-1}$  -  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) в спектре 2-аминопиридина, в спектрах соответствующих аддуктов наблюдаются полосы при  $1660, 1610\text{ см}^{-1}$  и  $1650, 1630, 1550\text{ см}^{-1}$ , причем происходит значительное уширение и увеличение интенсивности полос при  $1660$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ . По нашему мнению, это вызвано высокочастотным сдвигом полосы валентных колебаний гетероцикла при  $1600\text{ см}^{-1}$  и наложением ее на полосу деформационного колебания аминсгруппы, так что для аддуктов полосы при  $1660$  и  $1650\text{ см}^{-1}$  являются составными ( $\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{кольца})$ ). Аналогичное смещение в сторону более высоких частот испытывают и остальные полосы валентных колебаний гетерокольца.

В целом же для всех рассмотренных аддуктов аминопроизводных пиридина характерным является участие атома азота пиридинового кольца в координационном взаимодействии S-N.

В ИК спектрах всех синтезированных сульфитов гетероциклических аминов  $(\text{AmH})_2\text{SO}_3$  наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при  $1640\text{--}1625$  и  $1615\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям C-S, C-N-связей аммонийных катионов. Полосы пульсационных колебаний связи C-H в спектрах солей сдвинуты в высокочастотную область по сравнению с их положением в спектрах свободных оснований.

В области проявления колебаний связи NH ИК спектры синтезированных сульфитов пиридина и его производных аналогичны: наблюдаются полосы с максимумами в области  $3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{NH})$ ),  $1260\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  -  $\delta(\text{NH})$ ,  $960\text{--}940\text{ см}^{-1}$  -  $\gamma(\text{N}^+)$ . Отмеченные особенности спектров свидетельствуют о том, что при образовании солей пиридина и его производных происходит протонирование оснований с реализацией катионов  $\text{AmH}^+$ .

Анализ ИК спектров сульфитов анилина и его производных показал, что в области  $3300\text{--}3100$  и  $2650\text{--}2550\text{ см}^{-1}$  можно выделить полосы валентных колебаний  $(\text{NH}_2)$  группы. В диапазоне  $1600\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы деформационных колебаний связей N-H.

Как следовало ожидать, в спектрах всех синтезированных сульфитов гетероциклических и ароматических аминов в областях  $985\text{--}975\text{ см}^{-1}$ ,  $930\text{--}920\text{ см}^{-1}$ ,  $610\text{--}635\text{ см}^{-1}$  и  $480\text{--}470\text{ см}^{-1}$  появляются полосы

средней интенсивности с четко выраженными максимумами, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям сульфит-иона.

### 3. Термогравиметрическое исследование аддуктов оксида серы (IV) и сульфитов азотсодержащих оснований

Проведенное термогравиметрическое исследование показало, что по типу термического разложения аддукты  $SO_2$  подразделяются на две группы. К первой группе относятся аддукты пиридина, 2-, 3- и 4-пиколинов, на кривых нагревания которых при температурах 45-143°C (табл. 3) наблюдается один ярко выраженный эндозэффект. Последний сопровождается полной убылью массы и соответствует разложению аддукта с выделением компонентов в газовую фазу:

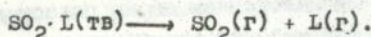


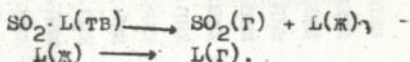
Таблица 3

Результаты термического анализа аддуктов оксида серы (IV) с пиридином, изомерными пиколинами и соответствующих сульфитов

Соединение	Эндозэффект				Убыль массы	
	$t_0, ^\circ C$	$t_m, ^\circ C$	Отнесение	Убыль массы		
				найд.	вычисл.	
$SO_2 \cdot C_5H_5N$	48	115	разл.	98	100	
$SO_2 \cdot 2-CH_3C_5H_4N$	45	125	разл.	98	100	
$SO_2 \cdot 3-CH_3C_5H_4N$	50	135	разл.	98	100	
$SO_2 \cdot 4-CH_3C_5H_4N$	70	143	разл.	97	100	
$(C_5H_5NH)_2SO_3$	52	88	разл.	99	100	
$(2-CH_3C_5H_4NH)_2SO_3$	62	116	разл.	99	100	
$(3-CH_3C_5H_4NH)_2SO_3$	71	100	разл.	99	100	
$(4-CH_3C_5H_4NH)_2SO_3$	60	95	разл.	99	100	

Самую низкую температуру начала разложения имеет аддукт 2-пиколина, самую высокую - аддукт наиболее сильного основания - 4-пиколина. При этом изменение температур начала разложения этих аддуктов коррелирует со значениями основности соответствующих аминов, за исключением 2-пиколина. В первом приближении можно считать, что термическая устойчивость указанных аддуктов определяется основностью исходных лигандов.

Ко второй группе относятся аддукты оксида серы (IV) с 4,4'-дипиридиллом, хинолином и 8-оксихинолином, а также изомерными аминопиридинами, толуидинами и анизидинами. На термограммах этих аддуктов наблюдаются два эндозффекта, первый из которых соответствует разложению аддукта с выделением газообразного SO<sub>2</sub> и исходного жидкого амина. Второй эндозффект сопровождается полной убылью массы и соответствует кипению амина (табл.4):



Аналогичная ситуация имеет место и в случае процессов термолнза сульфитов гетероциклических и ароматических аминов. Так, сульфиты пиридина и пиколинов, температуры кипения которых ниже температуры разложения соли, диссоциируют с полным переходом компонентов в газовую фазу. В случае сульфитов высококипящих аминов на кривых ДТА наблюдаются эндозффекты отщепления (H<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub>) и кипения амина, причем с повышением температуры кипения аминов отмечается более четкое разделение этих эндозффектов.

При этом наблюдается симбатное увеличение значений Δν(CN) (фиксируемых по ИК спектрам, как сдвиг полосы ν(CN) лиганда при комплексообразовании) и температур начала разложения аддуктов оксида серы (IV) с пиридином, анилином и их производными.

Представляло определенный интерес дать количественную энергетическую оценку процесса термического разложения аддуктов. Для этого по методу Берга были рассчитаны значения энтальпий разложения аддуктов ариламинов с выделением молекул SO<sub>2</sub> в газовую фазу. Как следует из данных табл.5, значения -ΔH<sub>разл.</sub> находятся в достаточно широком интервале (80,1-108,1 кДж/моль). Можно предположить, что различия в энтальпиях обусловлены неодинаковыми прочностными характеристиками связей сера-азот, обусловленными, в свою очередь, вариацией электронодонорной способности атомов азота лиганда. Действительно, в целом существует зависимость величин -ΔH<sub>разл.</sub> от pK<sub>a</sub> лигандов.

В то же время, как следует из рис.3, наблюдается корреляция между значениями энтальпий разложения аддуктов (-ΔH) и величиной смещения Δν(CN) в ИК спектрах этих соединений. Таким образом, в ряду данных соединений, на основании результатов ИК спектроскопии можно в принципе оценить величины -ΔH<sub>разл.</sub> и характер изменения прочности донорно-акцепторной связи S-N.

Таблица 4

Результаты термического анализа аддуктов оксида серы (IV) с хинолином, 8-оксихинолином, 4,4'-дипиридиллом, арилеминами и соответствующих сульфитов

Соединение	I-й эндозэффект				2-й эндозэффект					
	t <sub>о</sub> , °C	t <sub>м</sub> , °C	Отнесение	Убыль массы, %		t <sub>о</sub> , °C	t <sub>м</sub> , °C	Отнесение	Убыль массы, %	
				найд.	выч.				найд.	вычисл.
SO <sub>2</sub> ·C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	51	75	-SO <sub>2</sub>	27	33	190	230	кип.	93	100
SO <sub>2</sub> ·8-HO-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N	55	105	-SO <sub>2</sub>	34	31	210	265	кип.	100	100
2SO <sub>2</sub> ·4,4'-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub>	40	90	-SO <sub>2</sub>	29	29	285	300	кип.	95	100
SO <sub>2</sub> ·2-NH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	65	110	-SO <sub>2</sub>	43	41	184	200	кип.	95	100
SO <sub>2</sub> ·3-NH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	60	130	-SO <sub>2</sub>	41	41	232	249	кип.	96	100
SO <sub>2</sub> ·4-NH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	75	120	-SO <sub>2</sub>	40	41	258	270	кип.	97	100
SO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	40	70	-SO <sub>2</sub>	39	41	155	182	кип.	98	100
SO <sub>2</sub> ·o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	32	70	-SO <sub>2</sub>	35	37	180	196	кип.	95	100
SO <sub>2</sub> ·m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	37	75	-SO <sub>2</sub>	35	37	155	202	кип.	99	100
SO <sub>2</sub> ·p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	50	80	-SO <sub>2</sub>	35	37	175	197	кип.	99	100
SO <sub>2</sub> ·o-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	28	63	-SO <sub>2</sub>	33	34	180	221	кип.	97	100
SO <sub>2</sub> ·m-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	31	75	-SO <sub>2</sub>	32	34	215	255	кип.	98	100
SO <sub>2</sub> ·p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	42	100	-SO <sub>2</sub>	33	34	200	241	кип.	95	100
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	48	88	-(H <sub>2</sub> O+SO <sub>2</sub> )	29	31	150	180	к.п.	100	100
(o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	87	100	-(H <sub>2</sub> O+SO <sub>2</sub> )	27	28	170	185	кип.	99	100
(m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	77	92	-(H <sub>2</sub> O+SO <sub>2</sub> )	26	28	180	194	кип.	100	100
(p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	55	98	-(H <sub>2</sub> O+SO <sub>2</sub> )	27	28	160	192	кип.	100	100

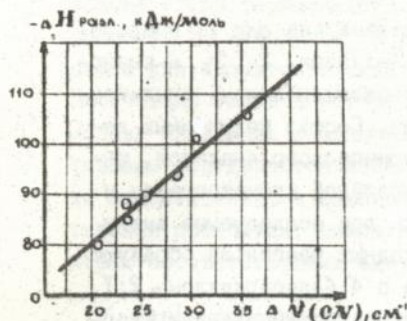


Рис. 3. Зависимость изменения значений  $-\Delta H_{\text{разл.}}$  от величины смещения  $\Delta\nu(\text{CN})$  в ИК спектрах аддуктов  $\text{SO}_2$  с анилином и его производными

Таблица 5  
Энтальпии и кинетические параметры реакций термического разложения аддуктов оксида серы (IV) с анилином и его производными

Соединение	$pK_a$	$L$	$T_{\text{нач}}, K$	$K: -\Delta H, \text{кДж/моль}$	$T_s, K$	$E^*, \text{кДж/моль}$
$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,58		313	$94,7 \pm 0,7$	343	$81 \pm 1,8$
$\text{SO}_2 \cdot o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,39		305	$84,8 \pm 1,2$	370	$68 \pm 1,1$
$\text{SO}_2 \cdot m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,69		310	$89,7 \pm 1,4$	348	$78 \pm 1,7$
$\text{SO}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	5,12		323	$108,1 \pm 1,4$	353	$91 \pm 1,9$
$\text{SO}_2 \cdot o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,49		301	$80,1 \pm 0,9$	340	$66 \pm 1,1$
$\text{SO}_2 \cdot m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,20		304	$87,5 \pm 1,3$	348	$71 \pm 1,2$
$\text{SO}_2 \cdot p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	5,29		315	$101,3 \pm 1,6$	376	$78 \pm 1,7$

Для первой ступени разложения методом Хоровитца-Метгера были оценены кинетические параметры реакций термического разложения аддуктов (табл. 5). Из приведенных данных следует, что энергия активации реакции разложения наименьшая в случае аддуктов *o*- и *m*-производных, наибольшая - для аддуктов *p*-производных анилина, что обусловлено индуктивным эффектом заместителей. Стерические факторы метильной группы в *o*-элуидине и *o*-анизидине приводят к относительному понижению прочности координационной связи S-N, что согласуется с данными ИК спектроскопии.

## ВЫВОДЫ

1. Выделены и идентифицированы 17 аддуктов (из них 12 впервые) оксида серы (IV) с пиридином, 2-, 3-, 4-пиколинами, 2-, 3-, 4-аминопиридинами, 4,4'-дипиридиллом, хинолином, 8-оксихинолином, анилином, о-, м-, п-толуидином, о-, м-, п-анизидинами. Состав полученных веществ установлен методами элементного и термического анализов, индивидуальность подтверждена методами тонкослойной хроматографии и рентгенофазового анализа. Установлено, что все исследуемые амины независимо от основности и соотношения исходных реагентов образуют с оксидом серы (IV) аддукты состава 1:1, а с 4,4'-дипиридиллом - 2:1.

2. Методом изотермической растворимости с установлением твердых фаз по Скрейнемакерсу изучены системы  $SO_2$  - Ам - растворитель, где Ам - анилин, о-, п-толуидины; растворитель - ацетон, бензол, этанол. Показана возможность получения соединений состава 1:1, а в некоторых случаях и соединений состава 1:2, которые не удается выделить препаративно.

3. Показано, что введение в реакционную систему оксид серы (IV) амин-растворитель даже небольших количеств воды (порядка 0,5-1%) приводит к образованию сульфитов соответствующих аминов. В среде ацетон-вода синтезированы сульфиты пиридина, 2-, 3-, 4-пиколинов, анилина, о-, м-, п-толуидина и анизидина. На основании данных элементного анализа показано, что они описываются общей формулой  $(AmH)_2SO_3$ .

4. По данным ИК спектроскопии установлен тип координации в синтезированных аддуктах и сульфитах. Показано, что во всех полученных аддуктах реализуется донорно-акцепторная связь сера-азот. В аддуктах оксида серы (IV) с изомерными аминопиридинами, содержащими два N-донорных атома, центром локализации координационной связи S-N является атом азота пиридинового цикла.

Положение полос валентных колебаний  $\nu(NH)$  в спектрах сульфитов аминов подтверждает, что взаимодействие между основаниями и сернистой кислотой в водно-органической среде завершается переносом протона к атомам азота.

5. В ряду аддуктов оксида серы (IV) с однотипными лигандами выявлен симбатный характер изменения смещений частот валентных колебаний  $\Delta\nu_{as,s}(SO_2)$  и  $\nu(CN)$ . Установлено, что на смещение полос в ИК спектрах аддуктов оказывают влияние не только значения  $\rho_a^k$  лигандов, но и стерические факторы заместителей в последних.

6. На основании данных термогравиметрических исследований предложена схема термического разложения аддуктов оксида серы (IV) с аминами, по методу Берга рассчитаны значения энтальпий данного процесса для аддуктов оксида серы (IV) с анилином и его производными. Рассчитаны также кинетические параметры первой стадии процесса термического разложения указанных соединений и установлено, что значения энергий активации определяются как индукционными, так и стерическими факторами заместителей, а изменение величины  $-\Delta H$  разложения и энергий активации происходит симбатно с изменением смещений  $\Delta\nu$  (см) в ИК спектрах соответствующих аддуктов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Мохамед Р.А., Никитин В.И., Карпинчик В.А. Исследование взаимодействия оксида серы (IV) с пиридином и изомерными пиколинами. Журн. неорганической химии, 1993, № 4, с. 621-624.
2. Никитин В.И., Сохраненко Г.П., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А. Комплексообразование оксида серы (IV) с 4,4'-дипиридиллом. Изв. вузов. Серия "Химия и хим. технология", 1994, Т. 37, № 1, с. 30-34.
3. Сохраненко Г.П., Никитин В.И., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А. Исследование процессов взаимодействия оксида серы (IV) с органическими аминами. Изв. вузов. Серия "Химия и хим. технология", 1994, Т. 37, № 2.
4. Никитин В.И., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А. Исследование взаимодействия оксида серы (IV) с производными пиридина. Тезисы докладов XIII Украинской конференции по неорганической химии. С. 173 (г. Ужгород, 1992 г.).

*С.С.С.*

ЛНБ ім. В. Стефанива  
АН України

Полп.к печати 11.03.94г. Формат 60x84 1/16.  
Об"ем 1,0п.л. 0,7уч.изд.л. Заказ № 275. Тираж 100экз.  
Гортипография Олесского управления по печати.цех№3.  
Ленина 49.

46259

AB 29.644

**AB 29.644**