

Р.Е. Хома, В.О. Гельмбольдт, Л.В. Короева, А.А. Эннан, А.В. Мазепа,
Ю.Э. Брусиловский

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭТАНОЛАМИНОВ

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, г. Одесса
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
Одесский национальный медицинский университет
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса

Методами элементного анализа, масс-спектрометрии и колебательной спектроскопии изучены продукты взаимодействия, выделенные в индивидуальном состоянии из реакционных систем $\text{SO}_2\text{-L-H}_2\text{O}$ (L – моноэтанолламин, N-метилмоноэтанолламин, диэтанолламин, N-метилдиэтанолламин и триэтанолламин). Во всех случаях, за исключением сульфита N-метилмоноэтанолламмония состава $(\text{LH})_2\text{SO}_3$, установлено образование "ониевых" гидросульфитов $(\text{LH})\text{HSO}_3$.

Разнозамещенные этаноламины находят практическое применение и продолжают изучаться в качестве хемосорбентов технологических кислых газов, включая оксид серы(IV) [1,2]. Согласно данным методов потенциометрии, кондуктометрии и редоксметрии, взаимодействие в системах «оксид серы (IV) – этаноламины – вода» сопровождается образованием в растворах соответствующих «ониевых» сульфитов, гидросульфитов и пиросульфитов [3,4]. Для изученных систем были построены диаграммы компонентного состава, получены характеристики устойчивости сульфитных солей, выявлены взаимосвязи констант устойчивости сульфитов с величинами pK_a этаноламинов и температурой. В то же время какие-либо данные о составе и свойствах выделенных в индивидуальном состоянии продуктов хемосорбции SO_2 водными растворами этаноламинов в литературе отсутствуют. Причем, принимая во внимание структурно подтвержденные примеры выделения «ониевых» сульфатов при осуществлении реакции SO_2 с водными растворами алкиламинов [5], нельзя априори исключить такой результат и в случае систем с участием этаноламинов. Цель настоящей работы – изучение состава и спектральных характеристик продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов, полученных в индивидуальном состоянии.

Методика эксперимента

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы (IV) из баллона после предварительной очистки и осушки согласно методике [6]. Моноэтанолламин (L^1), N-метилмоноэтанолламин (L^2), диэтанолламин (L^3), N-метилдиэтанолламин (L^4),

триэтанолламин (L^5) – все производства фирмы Merck ("for synthesis").

Смесь этаноламина (20 мл) и воды (5 мл) помещали в реактор, охлаждали и выдерживали при температуре 0°C на протяжении 30 мин, потом через этот раствор пропускали газообразный SO_2 со скоростью $50 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ до насыщения. Образующуюся гомогенную реакционную смесь желтоватого цвета помещали в эксикатор над хлоридом кальция при комнатной температуре до прекращения уменьшения массы: в случае системы с L^1 образуется белый аморфный гигроскопичный ("плывет" на воздухе) продукт I, а в случае систем с L^2 , L^3 , L^4 и L^5 – продукты II–V желтого цвета с консистенцией растительного масла.

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [7]. ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) в диапазоне $4000\text{--}350 \text{ см}^{-1}$ (образцы в виде жидких пленок, оптика KRS-5), спектры КР – на лазерном спектрометре ДФС-24 с возбуждением от полупроводникового лазера (длина волны излучения 532 нм, интерференционный монохроматор, использовалась схема освещения 90°), масс-спектры Е1 – приборе МХ-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

Результаты и их обсуждение

Состав соединений I–V, установленный по данным элементного анализа, представлен в табл. 1.

Масс-спектр $(\text{L}^1\text{H})\text{HSO}_3$: $[\text{SO}_2]^+$ ($m/z=64$, $I=100\%$), $[\text{ML}^1\text{-CH}_2\text{OH}]^+$ ($m/z=30$, $I=55\%$).

Масс-спектр $(\text{L}^2\text{H})_2\text{SO}_3$: $[\text{SO}_2]^+$ ($m/z=64$,

Данные элементного анализа для продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с этаноламинами в водных растворах

Соединение	Найдено				Формула	Вычислено			
	C	N	S	H		C	N	S	H
I	15,43	11,82	21,50	6,23	(HOCH ₂ CH ₂ NH ₃)HSO ₃	16,78	9,78	22,40	6,34
II	31,30	11,42	13,21	9,70	[HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃)H ₂] ₂ SO ₃	30,76	11,96	13,68	9,46
III	24,56	8,44	16,95	6,58	[(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂]HSO ₃	25,66	7,48	17,13	7,00
IV	28,96	7,25	16,35	7,62	[(HOCH ₂ CH ₂) ₂ N(CH ₃)H]HSO ₃	29,84	6,96	15,93	7,51
V	30,78	5,78	12,45	7,02	[(HOCH ₂ CH ₂) ₃ NH]HSO ₃	31,16	6,06	13,86	7,41

I=16%), [ML²-CH₂OH]⁺ (m/z=44, I=100%).

Масс-спектр (L³H)HSO₃: [SO₂]⁺ (m/z=64, I=9%), [ML³-CH₂OH]⁺ (m/z=74, I=100%).

Масс-спектр (L⁴H)HSO₃: [SO₂]⁺ (m/z=64, I=27%), [ML⁴-CH₂OH]⁺ (m/z=88, I=100%).

Масс-спектр (L⁵H)HSO₃: [SO₂]⁺ (m/z=64, I=4%), [ML⁵-CH₂OH]⁺ (m/z=118, I=100%).

В масс-спектрах всех изученных образцов солей фиксируется интенсивный пик иона [ML-CH₂OH]⁺ (для соединений II-V с максимальной интенсивностью) — характерного продукта фрагментации этаноламинов [8].

Результаты анализа колебательных спектров соединений I-V приведены в табл. 2.

Известно [9], что свободный пирамидальный ион SO₃²⁻ относится к точечной группе C_{3v} и имеет четыре основных колебательных частоты: ν₁(A₁) — 967 см⁻¹, ν₂(A₁) — 620 см⁻¹, ν₃(E) — 933 см⁻¹, ν₄(E) — 469 см⁻¹, причем вследствие низкой локальной симметрии иона SO₃²⁻ в кристалле, все его основные колебания должны быть активными в ИК- и КР-спектрах, а вырождение колебаний должно полностью сниматься. Так, в ИК-спектре II валентные колебания ν(SO) иона SO₃²⁻ (ν₁ и ν₃ соответственно) представлены четко выраженным плечом при 950 см⁻¹ и полосой средней интенсивности с максимумом при 915 см⁻¹. В спектре КР эти колебания проявляются в виде трех линий при 956, 905 и 878 см⁻¹: расщепление линии КР колебаний ν₃(E) SO₃²⁻ на две компоненты может указывать на искажение геометрии сульфит-ионов в кристаллической решетке II и участие иона SO₃²⁻ в образовании неравноценных Н-связей типа ОН...О и NH...О. Соответственно, появление двух полос слабой интенсивности при 510 и 485 см⁻¹ в ИК-спектре и двух линий при 502 и 485 см⁻¹ в спектре КР соли II можно рассматривать как результат расщепления дважды вырожденных неплоскостных деформационных колебаний ν₄(E) иона SO₃²⁻. Симметричное деформационное колебание δ_s(SO₃²⁻) (ν₂) иона SO₃²⁻ проявляется в спектрах II в виде достаточно интенсивной полосы при 610 см⁻¹ (ИК) и слабой линии при 629 см⁻¹ (КР), отсутствующих в спектрах исходного L².

Переходя к обсуждению колебательных спектров гидросульфитов I, III, IV, V, отметим, что симметрия иона HSO₃⁻ понижена по сравнению с

ионом SO₃²⁻ до C_s, вследствие чего полосы дважды вырожденных колебаний ν₃(E) и ν₄(E) расщепляются на две компоненты и все шесть колебаний становятся активными в ИК- и КР-спектрах. Показано [9], что переход от SO₃²⁻ к HSO₃⁻ должен приводить к понижению частот колебаний ν(SO). В соответствии с вышесказанным, основные колебательные частоты аниона HSO₃⁻ в спектрах продуктов I, III, IV, V идентифицированы в следующих областях. В ИК-спектрах (область 935–915 см⁻¹) три колебания ν(SO) представлены интенсивной сложной полосой с максимумом около 920 см⁻¹ (I, III, V) или в виде полосы средней интенсивности при 935 см⁻¹ с четко выраженным плечом при 915 см⁻¹ (IV). По-видимому, как отмечено в [9], частоты ν(SO) слишком близки, чтобы их можно было фиксировать отдельно. Однако в КР-спектре IV эти колебания не смешиваются и проявляются в виде трех линий разной интенсивности — средней при 906 см⁻¹ и слабых при 886 и 887 см⁻¹.

Появление в ИК-спектрах I, III, IV, V новой синглетной полосы средней интенсивности в области 625–615 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями δ_s(HSO₃⁻). В КР-спектре IV этому колебанию соответствует линия слабой интенсивности при 626 см⁻¹. В области проявления неплоскостных деформационных колебаний (520–425 см⁻¹) в ИК-спектрах гидросульфитов наблюдаются по две полосы (табл. 2), что также указывает на снятие вырождения деформационных колебаний ν₄(E). В КР-спектре IV эти колебания фиксируются при 524 и 436 см⁻¹. Как и следовало ожидать, результатом понижения симметрии аниона при переходе от сульфита к гидросульфитам является большая величина расщепления колебаний ν₄(E) в спектрах I, III, IV, V (55–88 см⁻¹) по сравнению с расщеплением в спектре II (25 см⁻¹) [10].

Сложная полоса поглощения с размытыми максимумами в области 3500–2480 см⁻¹ в ИК-спектрах I–V отнесена к валентным колебаниям ОН- и N⁺H-групп «ониевых» катионов, включенных в систему Н-связей. Согласно [11] низкочастотные компоненты в области 3100–2480 см⁻¹ могут быть предположительно отнесены к колебаниям с преимущественным вкладом колебаний ν(N⁺H). Полосы колебаний ν(CN) этаноламмонийных ка-

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в колебательных спектрах этаноламинов и продуктов их взаимодействия с SO_2

	$\nu(\text{OH}), \nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}^+)$		$\nu(\text{CN})$		$\nu(\text{SO})$		$\delta_s(\text{SO}_3^{2-}), \delta_s(\text{HSO}_3^-)$		$\delta(\text{SO}_3^{2-}), \delta(\text{HSO}_3^-)$	
	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
L ₁	3355 с.ш. 3290 с.ш.		1170 пл.							
I	3118 ср.ш. 2490 ср.		1145 ср. 1130 ср.		920 с.		621 ср.		520 сл. 458 ср.	
L ₂	3570 ср. 3360 сл. 3281 ср.		1190 сл.							
II	3450 пл. 3200 ср.ш. 2480 ср.ш.	3026 ср. 2964 с.	1160 пл. 1145 ср.	1166 сл.	950 пл. 915 ср.	956 ср. 905 ср. 878 сл.	610 с.	629 сл.	510 сл. 485 сл.	502 сл. 485 ср.
L ₃	3350 с.ш. 3200 ср.		1195 ср.							
III	3400 с.ш. 3230 ср. 3050 пл. 2580 ср. 2415 пл.		1155 ср.		920 с.		625 пл.		505 сл. 445 сл.	
L ₄	3636 пл. 3401 с. 3391 с.	3450 сл.	1195 ср.	1205 сл.						
IV	3400 ср. 3300 ср. 3160 ср. 2715 сл. 2580 сл.	3028 ср.	1165 ср.	1185 сл.	935 ср. 915 пл.	906 сл. 886 сл. 877 сл.	615 ср.	626 сл.	510 ср. 425 сл.	524 сл. 436 ср.
L ₅	3550 с.ш. 3350 с.ш. 3000 с.ш.		1205 ср.							
V	3500 с.ш. 3050 пл. 2580 пл.		1170 ср.		920 с.		620 ср.		520 ср. 465 пл.	

тионов в ИК-спектрах I–V идентифицированы в области $1205\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ (табл. 2) [9], причем длинноволновое смещение на $45\text{--}30\text{ см}^{-1}$ этих полос относительно их положения в спектрах соответствующих этаноламинов согласуется с фактом N-протонирования лигандов.

Таким образом, по данным элементного анализа и колебательной спектроскопии, препаративно выделенные продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами моноэтаноламина, диэтаноламина, N-метилдиэтаноламина, триэтаноламина представляют собой соответствующие «ониевые» гидросульфиты, а наиболее высокоосновный в изученном ряду аминоспиртов N-метилмоноэтаноламин образует сульфитную форму. Следует подчеркнуть, что выдерживание указанных соединений на воздухе в течение длительного периода (более года) при обычных условиях не

сопровождалось их превращением в соответствующие «ониевые» сульфаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка технологических газов / Под ред. Семенов Т.А., Лейтеса И.Л. — М.: Химия, 1977. — 488 с.
2. Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2008. — № 4. — С.51-58.
3. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 5. — С.86-89.
4. О составе продуктов взаимодействия оксида серы

(IV) с этаноламинами в водных растворах / Р.Е. Хома, А.А. Шестака, А.А. Эннан, В.О. Гельмбольдт // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. — 2011 — Т.16. — № 5. — С.105-113.

5. *Продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами гексаметилендиамина и трет-бутиламина. Кристаллическая структура дигидрата сульфата гексаметилендиамония* / Хома Р.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. // Журн. неорган. химии. — 2012 (в печати).

6. *Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ.* — М.: Мир. 1976. — 438 с.

7. *Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений.* — М.: Химия. 1975. — 104 с.

8. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений.* — М.: Химия, 1986. — С. 285.

9. *Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.* — М.: Мир, 1991. — 536 с.

10. *Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate ions $X_3CSO_3^-$ (X=H,Cl,F)* / Risberg E.D., Eriksson L., Mink J., Pettersson L.G.M., Skripkin M.Yu., Sandstrom M // Inorg. Chem. — 2007. — Vol.46. — № 20. — P.8332-8348.

11. *Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных.* — М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 438 с.

Поступила в редакцию 1.11.2011