

УДК 546.224-31:547.262-304.2

Р.Е. Хома, А.А. Эннан, А.В. Мазепа, В.О. Гельмбольдт

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ N-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОЭТАНОЛАМИНА

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

Методами элементного анализа, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии изучены продукты взаимодействия, выделенные в индивидуальном состоянии из реакционных систем  $SO_2-L-H_2O$  ( $L - N,N$ -диметилмоноэтанолламин,  $N,N$ -диэтилмоноэтанолламин,  $N$ -аминопропилмоноэтанолламин). Судя по полученным данным, указанные соединения представляют собой гидросульфиты соответствующих “ониевых” катионов.

Как известно [1], этаноламины находят применение в практике очистки технологических газов от кислых компонентов, что стимулирует исследования химизма взаимодействия в таких системах. Ранее [2] было показано, что взаимодействие в растворах  $SO_2-L-H_2O$  ( $L -$  этаноламины) сопровождается образованием гидросульфитных и сульфитных форм  $N$ -протонированных оснований. В продолжение систематических исследований [2–6] особенностей взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами  $N,O$ -органических оснований в настоящей работе изучены состав и спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами  $N$ -алкилированных производных моноэтанолламина, полученных в индивидуальном состоянии.

### Методика эксперимента

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы(IV) из баллона после предварительной очистки и осушки согласно методике [7].  $N,N$ -диметилмоноэтанолламин ( $L^1$ ),  $N,N$ -диэтилмоноэтанолламин ( $L^2$ ) и  $N$ -аминопропилмоноэтанолламин ( $L^3$ ) – все производства фирмы Merck (“for synthesis”).

Аналогично [2] смесь аминспирта (20 мл) и воды (5 мл) помещали в реактор, охлаждали и выдерживали при температуре  $0^\circ$  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 слу-

Таблица 1  
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	23,12	7,38	15,10	8,03	$[HO(CH_2)_2N(CH_3)_2]HSO_3 \cdot 2H_2O$	23,18	6,76	15,47	8,27
II	30,25	6,08	13,54	8,88	$[HO(CH_2)_2N(C_2H_5)_2]HSO_3 \cdot 2H_2O$	30,63	5,95	13,63	9,00
III	18,23	8,77	19,28	6,83	$[HO(CH_2)_2NH_2(CH_2)_3NH_3](HSO_3)_2 \cdot 2H_2O$	18,86	8,80	20,14	6,97

чае систем с L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> образуются продукты I, II желтого цвета с консистенцией растительного масла, а L<sup>3</sup> – белый клейковинный продукт III.

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [8]. ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) в диапазоне 4000–350 см<sup>-1</sup> (образцы в виде жидких пленок, оптика KRS-5), масс-спектры EI – приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

**Результаты и их обсуждение**

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

В результате термической деструкции при испарении в условиях регистрации масс-спектров электронной ионизации происходит распад продуктов на свободное основание, воду и SO<sub>2</sub>. Сделанный вывод подтверждается приведенными ниже масс-спектрами, представляющих собой суперпозицию масс-спектра свободного основания, совпадающего с данными для ДММЭА и ДЭМЭА, а также масс-спектра SO<sub>2</sub> [9].

Масс-спектр (L<sup>1</sup>H)HSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O:

[M<sub>L1</sub>]<sup>+</sup> (m/z=89, I=8%); [M<sub>SO2</sub>]<sup>+</sup> (m/z=64, I=24%); [M<sub>L1</sub>-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (m/z=58, I=100%); [SO]<sup>+</sup> (m/z=48, I=11%); m/z=44, I=19%; m/z=43, I=8%.

Масс-спектр (L<sup>2</sup>H)HSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O:

m/z=117, I=5%; m/z=102, I=7%; [M<sub>L2</sub>-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (m/z=86, I=100%); [M<sub>SO2</sub>]<sup>+</sup> (m/z=64, I=26%); m/z=58, I=38%; m/z=56, I=6%; m/z=42, I=9%.

Масс-спектр (L<sup>3</sup>H)HSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O:

[M<sub>L3</sub>-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (m/z=87, I=15%); m/z=74, I=18%; m/z=71, I=5%; m/z=70, I=19%; [M<sub>SO2</sub>]<sup>+</sup> (m/z=64, I=65%); m/z=57, I=17%; m/z=56, I=23%; [SO]<sup>+</sup> (m/z=48, I=25%); m/z=45, I=8%; m/z=44, I=100%; m/z=43, I=7%; m/z=42, I=10%; m/z=41, I=9%.

В масс-спектрах всех изученных образцов солей фиксируется интенсивный пик иона [ML-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> – характерного продукта фрагментации этаноламинов [10].

Результаты анализа колебательных спектров соединений I–IV приведены в табл. 2

В ИК-спектрах (область 935–915 см<sup>-1</sup>) колебания ν(SO) [11] представлены интенсивной сложной полосой с максимумом около 922 см<sup>-1</sup> (I). По-видимому, как отмечено в [12], частоты ν(SO) слишком близки, чтобы их можно было фиксировать раздельно.

Появление в ИК-спектрах I–III новой синглетной полосы средней интенсивности в области 625–615 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями δ<sub>s</sub>(HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>). В области проявления неплоскостных деформационных колебаний (520–425 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах гидросульфитов наблюдаются полосы (табл. 2).

Сложная полоса поглощения с размытыми максимумами в области 3500–2480 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах I–III отнесена к валентным колебаниям OH– и N<sup>+</sup>H-групп «ониевых» катионов, включенных в систему Н-связей. Согласно [13] низкочастотные компоненты в области 3100–2480 см<sup>-1</sup> могут быть предположительно отнесены к колебаниям с преимущественным вкладом колебаний ν(N<sup>+</sup>H). Полосы колебаний n(CN) этаноламмонийных катионов в ИК-спектрах I–III идентифицированы в области 1205–1130 см<sup>-1</sup> (табл. 2) [12], причем длинноволновое смещение на 26–16 см<sup>-1</sup> этих полос относительно их положения в спектрах соответствующих этаноламинов согласуется с фактом N-протонирования лигандов.

Таким образом, согласно представленным данным выделенные продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами N,N-диметилмоноэтаноламина, N,N-диэтилмоноэтанола-

Таблица 2  
Волновые числа (см<sup>-1</sup>) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах N-производных моноэтаноламина и продуктов их взаимодействия с SO<sub>2</sub>

	ν(OH), ν(NH), ν(NH <sup>+</sup> )	ν(CN)	ν(SO)	δ <sub>s</sub> (HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	δ <sub>as</sub> (HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
L <sub>1</sub>	3362 ср.ш. 2944 с. 2861 с. 2821 с.	1178 ср.			
I	3362 с.ш. 3259 с.ш. 3046 ср. 2965 сл. 2880 сл. 2729 ср. 2528 сл. 2485 сл.	1165 пл.	922 ср.	618 ср.	425 ср.
L <sub>2</sub>	3355 сл.ш. 2969 ср. 2936 ср. 2875 ср. 2817 ср.	1200 ср.			
II	3346 ср.ш. 2988 ср. 2950 сл. 2888 сл. 2680 ср.ш. 2497 сл. 2497 сл.	1174 пл.		616 ср.	508 пл. 483 пл. 464 сл.
L <sub>3</sub>	3360 о.с. 2934 с. 2848 с.	1180 сл.			
III	3364 ср.ш. 3022 ср.ш. 2965 ср.ш. 2837 ср.ш. 2834 ср.ш. 2532 ср.ш.	1146 ср.		633 сл. 625 сл.	517 сл. 503 сл.

мина и N-аминопропилмоноэтаноламина представляют собой соответствующие дигидраты «ониевых» гидросульфатов. Отметим, что подобно [2], выдерживание этих соединений в течение длительного периода на воздухе при комнатной температуре не приводило к их превращению в соответствующие «ониевые» сульфаты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Очистка* технологических газов / Ред. Семенов Т.А., Лейтеса И.Л. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. *Спектральные* характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов / Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 1. – С.133-136.
3. *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.
4. *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.
5. *О составе* продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с этаноламинами в водных растворах / Р.Е. Хома, А.А. Шестака, А.А. Эннан, В.О. Гельмбольдт // *Вестник ОНУ. Сер. Химия.* – 2011 – Т.16. – № 5. – С.105-113.
6. *Хома Р.Е.* Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4(2). – С.253-255.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир. 1976. – 438 с.
8. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 104 с.
9. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
10. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 285 с.
11. *Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate ions X3CSO3– (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.
12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
13. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

Поступила в редакцию 19.11.2012