

## СОСТАВ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МОРФОЛИНА И N-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОЭТАНОЛАМИНА

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, г. Одесса

<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины,  
г. Одесса

Методами рН-, редокс- и кондуктометрического титрования изучено взаимодействие оксида серы (IV) с водными 0,1 М растворами N,N-диметилмоноэтанолamina, N,N-диэтилмоноэтанолamina, N-(аминоэтил)моноэтанолamina и морфолина при 293 К. Установлен состав образующихся соединений. Показано, что образованию “ониевых” сульфитов отвечают положения первых максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования, а гидро- и пиросульфитов – вторых минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых.

**Ключевые слова:** оксид серы (IV), этаноламины, морфолин, водные растворы, взаимодействие.

Настоящая работа предпринята в развитие систематических исследований в области разработки теоретических основ хемосорбции оксида серы (IV) N,O-содержащими органическими основаниями [1]. Ранее на примере систем “SO<sub>2</sub>-Am-H<sub>2</sub>O” (Am – этаноламины, гексаметилендиамин, гексаметилентетрамин, этилендиамин и его производные) [2–10] было показано, что при взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами N,O-содержащих органических оснований основными продуктами взаимодействия являются “ониевые” сульфиты, гидросульфиты и пиросульфиты протонированных форм указанных Am, которые фиксировались в растворах методами рН-, редокс- и кондуктометрии [2–6,8,10], а также были выделены в индивидуальном состоянии [7,9].

В данной работе представлены результаты рН-, редокс- и кондуктометрического изучения хемосорбции оксида серы (IV) водными растворами N-алкилированных производных моноэтанолamina (МЭА) – N,N-диметил- (ДММЭА), N,N-диэтил- (ДЭМЭА) и N-аминоэтилмоноэтанолamina (АЭМЭА) – и морфолина (МР) при 293 К с целью установления состава и относительной устойчивости продуктов взаимодействия.

Методика проведения эксперимента детально описана в [6].

В случае N,N-диалкилпроизводных МЭА (ДММЭА, ДЭМЭА) и МР на интегральных рН-метрических кривых (рис. 1) наблюдается два

скачка, а на дифференциальных (рис. 2) – два максимума при соотношении SO<sub>2</sub>:Am=0,4:1,0 и SO<sub>2</sub>:Am≈0,7:1,0, что меньше ожидаемых 0,5:1,0 и 1,0:1,0, соответственно [8]. При этом, очевидно, образуются “ониевые” сульфиты и гидросульфиты (пиросульфиты):

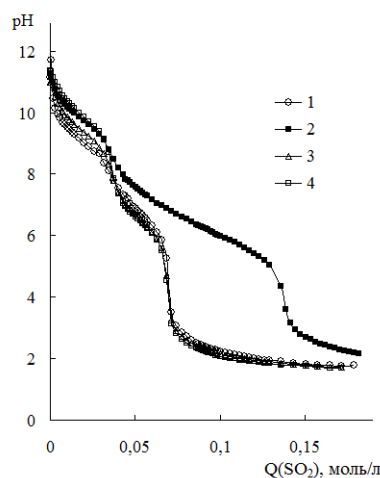
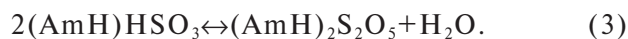


Рис. 1. Интегральные рН-метрические кривые титрования водных растворов МР (1), АЭМЭА (2), ДММЭА (3) и ДЭМЭА (4) газообразным SO<sub>2</sub>. C<sub>Am</sub>=0,1 моль/л; T=293 К.  
1 – МР; 2 – АЭМЭА; 3 – ДММЭА; 4 – ДЭМЭА

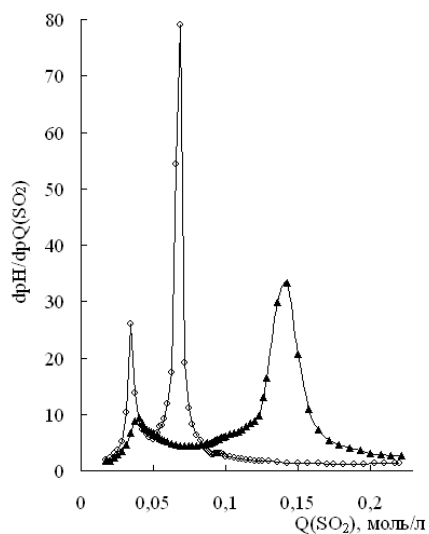
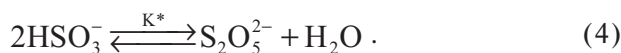


Рис. 2. Дифференциальные рН-метрические кривые титрования водных растворов ДМЭА (1) и АЭМЭА (2) газообразным SO<sub>2</sub>. C<sub>Am</sub>=0,1 моль/л; T=293 К

Отклонение положения экстремумов на дифференциальных (как и середины скачка титрования на интегральных) рН-метрических кривых титрования от ожидаемой строгой стехиометричности наблюдается также в случае систем HBF<sub>4</sub>-Am-H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-Am-H<sub>2</sub>O [11,12]. Этот факт объясняется нами [6] одновременным образованием нескольких продуктов, связанным с гидролитическими превращениями. Второе отклонение от ожидаемой стехиометричности (аналогично [8]) может также быть обусловлено изменением ионной силы раствора, вызванным установлением равновесия (4). Последнее приводит к заметному изменению активности ионов H<sup>+</sup> при сравнительно малом изменении концентраций гидросульфит- и пиросульфит-ионов.



Таким образом, N,N-диалкилирование МЭА или заключение его в циклическое соединение (МП) приводит к понижению поглощательной способности полученных соединений по отношению к SO<sub>2</sub>.

При введении аминоэтиленового фрагмента в молекулу МЭА путем замещения атома Н NH<sub>2</sub>-группы (получив АЭМЭА) прослеживается следующая картина: первый максимум на дифференциальной кривой (рис. 2,б) наблюдается при соотношении SO<sub>2</sub>:Am≈1,0:2,0 соответствует образованию “моноониевого” сульфита [H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>), а второй при соотношении SO<sub>2</sub>:Am≈3,0:2,0 (связано с образованием смешанной соли – сульфита-гидросульфита [H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH](SO<sub>3</sub>)×[H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH](HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, подобно этилендиамину [10]). То есть, за счет протонирования один N-атом связан в сульфитную форму, а второй – в гидросульфитную. При этом соотношение S:N=3:4.

Как было показано [8], устойчивость “ониевых” сульфитов симбатно связана с характеристиками интегральных (ΔpH<sub>1/2</sub>) и дифференциальных (S<sub>1/2</sub>) рН-метрических кривых титрования SO<sub>2</sub> водных растворов этаноламинов. Согласно данным, представленным в табл. 1, устойчивость “ониевых” сульфитов коррелирует с основностью лигандов (производных МЭА), аналогично, описанной в [8]. По относительной устойчивости этаноламмонийных сульфитов в водных растворах (значения S<sub>1/2</sub> в табл. 1) можно расположить в следующий ряд:



Для гидросульфитов порядок противопо-

Таблица 1

Характеристики максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования водных растворов этаноламинов и морфолина газообразным оксидом серы (IV)

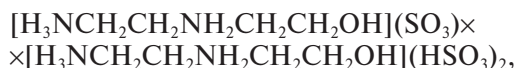
I-ый эффект*,**				II-ой эффект*,**			
SO <sub>2</sub> :Am	pH/pQ(SO <sub>2</sub> )	S <sub>1/2</sub>	ΔpH <sub>1/2</sub>	SO <sub>2</sub> :Am	pH/pQ(SO <sub>2</sub> )	S <sub>1/2</sub>	ΔpH <sub>1/2</sub>
морфолин (pK <sub>α</sub> =8,36 [13])							
0,39:1,0	8,39	0,087	1,15	0,69:1,0	90,9	0,555	1,55
N,N-диметилмоноэтаноламин (pK <sub>α</sub> =9,23 [14])							
0,37:1,0	15,2	0,149	0,95	0,72:1,0	81,8	0,537	1,25
N,N-диэтилмоноэтаноламин (pK <sub>α</sub> =9,76 [14])							
0,37:1,0	24,2	0,189	0,95	0,72:1,0	79,5	0,521	1,15
N-(аминоэтил)моноэтаноламин (9,20 [15])							
0,50:1,0	10,53	0,151	1,00	1,40:1,0	81,8	0,852	1,60

Примечание: \* – S<sub>1/2</sub> – площадь под отрезком дифференциальной кривой, лежащим между точками соответствующего максимума и последующего минимума; \*\* – ΔpH<sub>1/2</sub> – высота скачка на интегральной кривой рН-метрического титрования, находящегося между точкой середины скачка титрования и его концом.

ложный:



АЭМЭА из последнего выпадает, так как второй максимум характеризуется образованием смешанной соли



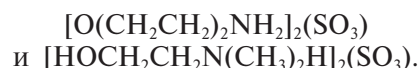
в отличие от других производных МЭА.

Наблюдаемое противоречие объясняется различным строением (связыванием) образуемых “ониевых” сульфитов и гидросульфитов. Кроме того, уменьшение основности, как правило, сопровождается ростом Н-донорной способности соответствующих фрагментов ( $-\text{NH}_n^+$ ,  $-\text{OH}$ ), что, очевидно, и приводит к наблюдаемому увеличению устойчивости Н-связанных гидросульфитных комплексов.

Данные редокс- и кондуктометрического титрования водных растворов ДММЭА и МР газообразным оксидом серы (IV) представлены на рис. 3 и 4, соответственно. На редоксметрических кривых наблюдается несколько экстремумов (рис. 3, табл. 2). Первый минимум на интегральных кривых титрования строго соответствует образованию “ониевых” сульфитов ( $\text{SO}_2:\text{Am}=1,0:2,0$ ), а последний максимум на дифференциальных – “ониевых” гидро-, либо пиросульфитов ( $\text{SO}_2:\text{Am}=1,0:1,0$ ).

Участки кондуктометрических кривых (рис. 4) с положительными значениями  $\Delta k$  с максимумами при соотношении  $\text{SO}_2:\text{Am} \approx (0,31 \div 0,34):1,0$ , отвечающим первым эффектам на рН-метрических кривых (рис. 1, 2; табл. 1),

соответствуют образованию сульфитов состава



Очевидно, указанные соединения отличаются высокой степенью диссоциации, подобно соответствующим комплексам с “ониевыми” катионами N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина, диэтилентриамина, в отличие от этилендиамина, пиперазина и полиэтиленполиамина [10]. На кондуктометрических кривых (рис. 4) последние максимумы с  $\Delta k < 0$  указывают на образование слабодиссоциированных “ониевых” гидро-, либо пиросульфитов ( $\text{SO}_2:\text{Am}=1,0:1,0$ ) [16], аналогично системам с этаноламинами [8] и диэтилентриамином [10].

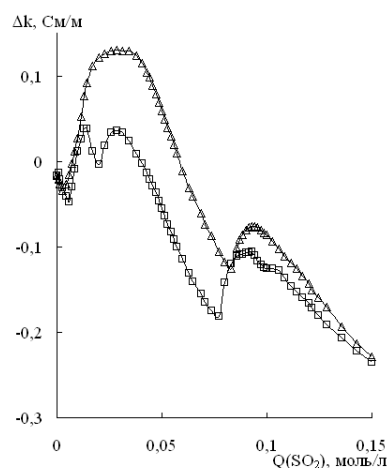


Рис. 4 Кондуктометрические кривые титрования водных растворов ДММЭА (1) и МР (2) газообразным  $\text{SO}_2$ .  $C_{\text{Am}}=0,1$  моль/л;  $T=293$  К

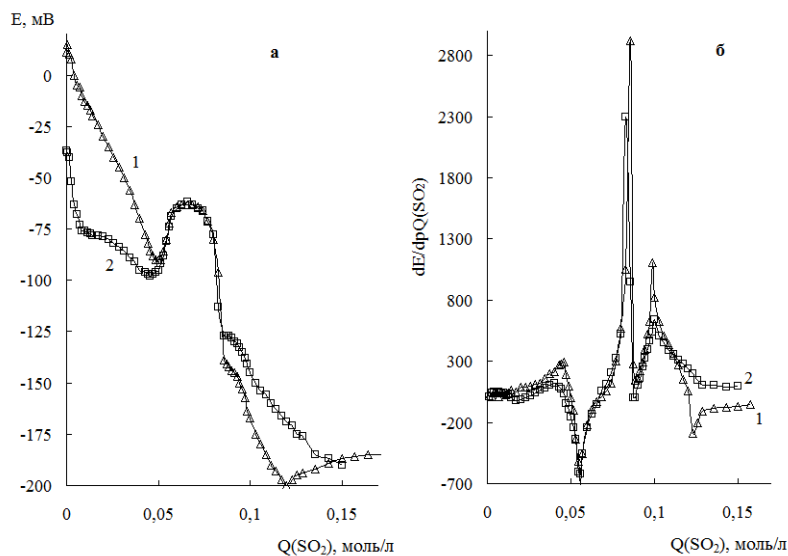


Рис. 3 Интегральные (а) и дифференциальные (б) потенциометрические кривые титрования водных растворов ДММЭА (1) и МР (2) газообразным  $\text{SO}_2$ .  $C_{\text{Am}}=0,1$  моль/л;  $T=293$  К

Таблица 2

**Характеристики редоксметрических кривых титрования 0,1 М растворов МР и ДММЭА газообразным оксидом серы (IV) при 293 К**

Эффект	SO <sub>2</sub> :Am	Интегральная		Дифференциальная	
		вид	E, мВ	вид	dE/dpQ(SO <sub>2</sub> )
морфолин (pK <sub>a</sub> =8,36 [13])					
I-ый	0,40		-70	макс	215
II-ой	0,50	мин	-90		0
III-ий	0,55		-75	мин	-620
IV-ый	0,85		-125	макс	950
V-ый	0,90		-130	мин	100
VI-ый	1,00		-145	макс	640
VII-ый	1,20		-170	мин	240
N,N-диметилмоноэтаноламин (pK <sub>a</sub> =9,23 [14])					
I-ый	0,45		-85	макс	290
II-ой	0,50	мин	-95		0
III-ий	0,55		-70	мин	-710
IV-ый	0,685	макс	-65		0
V-ый	0,85		-140	макс	2920
VI-ый	0,90		-145	мин	160
VII-ый	1,00		-170	макс	820

Использование методов рН-, редокс- и кондуктометрии, данные которых подтверждают и дополняют друг друга, позволяет получить непротиворечивую и объективную информацию о составе «ониевых» соединений, образующихся в системах «SO<sub>2</sub>-Am-H<sub>2</sub>O», что согласуется с [6,8,10]. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов санитарной очистки воздуха от SO<sub>2</sub>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Хома Р.Е., Шестака О.О., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина // Вестник ОНУ. Сер. Химия. – 2010. – Т.15. – № 12. – С.34-44.

4. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов / Р.Е. Хома, А.А. Шестака, А.А. Эннан, В.О. Гельмбольдт // Вестник ОНУ. Химия. – 2011. – Т.16. – № 5. – С.105-113.

5. Хома Р.Е. Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(2). – С.253-255.

6. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде / Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т.84. – № 1. – С.18-24.

7. 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.

8. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикл. химии – 2012. – Т.86. – № 11. – С.1756-1765.

9. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина / Р.Е. Хома, А.А. Эннан, А.В. Мазепа, В.О. Гельмбольдт // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С.136-138.

10. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этилендиамина и его производных // Журн. общей химии. – 2015. – Т.85. – № 4. – С.554-562.

11. Чеботарев А.Н., Новак И.В., Маркова В.Г. Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты с сильными азотсодержащими органическими основаниями // Известия ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. – 1991. – Т.34. – № 2. – С.13-18.

12. Потенциометрическое изучение кислотно-основных равновесий в системе «гексафторокремневая кислота – вода – азотсодержащее органическое основание» / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая, Р.Е. Хома, С.В. Качан // Вестник ОНУ. Сер. Химия. – 2005. – Т.10. – № 8. – С.121-130.

13. Hall H.K.Jr. Correlation of the Base Strengths of Amines // J. Am. Chem. Soc. 1957. – Vol.79. – P.5441-5444.

14. Lltel R.J., Bos M., Knoop G.J. Dissociation Constants of Some Alkanolamines at 293, 303, 318, and 333 K // J Chem. Eng. Data. – 1990. – Vol.35. – P.276-277.

15. Khalili F., Henni A., East A.L.L. Entropy contributions in pKa computation: Application to alkanolamines and piperazines // J. Mol. Str. Theochem. – 2009. – № 916. – P.1-9.

16. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализ. – М.: Высшая школа, 1975. – 207 с.

Поступила в редакцию 06.05.2015



**THE COMPOSITION AND THE RELATIVE STABILITY OF PRODUCTS OF SULFUR DIOXIDE INTERACTION WITH MORPHOLINE AND N-ALKYLATED MONOETHANOLAMINES DERIVATIVES IN AQUEOUS SOLUTIONS**

R.E. Khoma

Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Odessa, Ukraine

The results of pH, redox and conductivity studies of sulfur dioxide chemisorption by aqueous solutions containing some N-alkylated derivatives of monoethanolamine (MEA) (N,N-dimethyl-(DMMEA), N,N-diethyl- (DEMEA) and N-aminoethylmonoethanolamine (AEMEA)) and morpholine (MP) are described. The measurements are conducted at 293 K in order to determine the composition and relative stability of the interaction products. This reaction is accompanied by a formation of a sulfite, bisulfite and pyrosulfite of monoethanolammonium and morpholinium cations. The observed deviation of the position of the extreme in the differential pH-metric titration curves (as well as the mid jump in integral ones) from the expected strict stoichiometry is due to the simultaneous formation of a few products as a result of hydrolytic transformations and changes in an ionic strength caused by reaching an equilibrium «hydrosulfite–pyrosulphite». The N,N-dialkylation of MEA or its insertion into a cyclic compound (MP) are shown to reduce the absorbency of the prepared compounds in respect to SO<sub>2</sub>. «Onium» sulfites stability correlates with the ligand (i.e. MEA derivatives) basicity. The relative stability of ethanolammonium sulphites in aqueous solutions may be ranged as follows: DEMEA>AEMEA>DMMEA>MP. This range is transformed into MP>DMMEA>DEMEA for hydrosulfites. The use of pH, redox and conductivity measurements data, which are mutually complementary, allows obtaining consistent and objective information on the «onium» compounds formed in the systems «SO<sub>2</sub>–Am–H<sub>2</sub>O». The results obtained can be used in the development of methods for sanitary air cleaning from SO<sub>2</sub>.

**Keywords:** sulfur dioxide; ethanolamines; morpholine; aqueous solutions; interaction.

**REFERENCES**

- Gelmboldt V.O., Khoma R.E., Ennan A.A. Organicheskie osnovaniya v protsessakh ulavlivaniya i utilizatsii oksida sery (IV) (obzor) [Organic bases in the processes of catching and utilization of sulfur (IV) oxide (A review)]. *Energy Technologies and Resource Saving*, 2008, no 4, pp. 51-58. (in Russian).
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. Sostav i otnositel'naya ustoichivost' produktov vzaimodeystviya oksida sery (IV) s vodnymi rastvorami etanolaminov [The composition and the relative stability of products of sulfur(IV) oxide interaction with ethanolamines in aqueous solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2009, vol. 5, pp. 86-89. (in Russian).
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. Vzaimodeystvie oksida sery (VI) s vodnymi rastvorami monoethanolamina [Sulphur dioxide interaction with monoethanolamine aqueous solutions]. *Visn. Odes. Nats. Univ. Khim.*, 2010, vol. 15, no. 12, pp. 34-44. (in Russian). Available at: <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2010.12.38519>.
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. O sostave produktov vzaimodeystviya oksida sery (IV) s vodnymi rastvorami etanolaminov [On the composition of interaction products of sulfur dioxide with ethanolamines in aqueous solutions]. *Visn. Odes. Nats. Univ. Khim.*, 2011, vol. 16, no. 5, pp. 105-113. (in Russian). Available at: <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2011.5.38026>.
- Khoma R.E. Gidroliticheskaya ustoichivost' «onievnyh» sul'fitov etanolaminov i aminov [Hydrolysis stability of ethanolamines and amines «onium» sulphites]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 4(2), pp. 253-255. (in Russian).
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gel'mbol'dt V.O. Complexing of sulfur(IV) oxide with hexamethylenetetramine and hexamethylenediamine in aqueous solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 1, pp. 17-24.
- Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A., Mazepa A.V., Brusilovskiy Yu.E. Spektral'nye kharakteristiki produktov vzaimodeystviya oksida sery (IV) s vodnymi rastvorami etanolaminov [Spectral characterization of the products of sulphur (IV) oxide interaction with ethanolamines in aqueous solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 1, pp. 133-136. (in Russian).
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Gel'mbol'dt V.O. On interaction of sulfur (IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1667-1675.
- Khoma R.E., Ennan A.A., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O. Spektral'nye kharakteristiki produktov vzaimodeystviya oksida sery (IV) s vodnymi rastvorami N-alkilirovannykh proizvodnykh monoethanolamina [Spectral characterization of products interaction of sulphur dioxide with N-alkylated monoethanolamines derivatives in aqueous solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 1, pp. 136-138. (in Russian).
- Khoma R.E. Complex formation of sulfur (IV) oxide with ethylenediamine and its derivatives in water. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 4, pp. 802-809.
- Chebotaev A.N., Novak I.V., Markova V.G. Kislotno-osnovnoe vzaimodeystvie tetrafluoroboroi kisloty s sil'nymi azotsoderzhaschimi organicheskimi osnovaniyami [Acid-base interaction of tetrafluoroboric acid with strong organic nitrogenous bases]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 1991, vol. 34, no. 2, pp. 13-18. (in Russian).
- Chebotaev A.N., Rakhlytskaya E.M., Khoma R.E., Kachan C.V. Potentsiometricheskoe izuchenie kislotno-osnovnykh ravnovesii v sisteme «geksafluorokremnevaya kisloty – voda – azotsoderzhascheye organicheskoe osnovanie» [Potentiometric investigation of the acid-basic equilibria in system «hexafluorosilicic acid – water – nitrogen-containing organic base»]. *Visn. Odes. Nats. Univ. Khim.*, 2005, vol. 10, no. 9, pp. 85-96. (in Russian).
- Hall H.K.Jr. Correlation of the base strengths of amines. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, vol. 79, pp. 5441-5444.
- Littell R.J., Bos M., Knoop G.J. Dissociation constants of some alkanolamines at 293, 303, 318, and 333 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1990, vol. 35, pp. 276-277.
- Khalili F., Henni A., East A.L.L. Entropy contributions in pKa computation: Application to alkanolamines and piperazines. *THEOCHEM Journal of Molecular Structure*, 2009, no. 916, pp. 1-9.
- Khudyakova T.A., Kreshkov A.P., *Konduktometricheskii metod analiza* [Conductometric method of analysis]. Vysshaya Shkola, Moscow, 1975. 207 p. (in Russian).