

УДК 546.224-31:547.233

С. В. Курандо, В. І. Нікітін

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії і хімічної екології  
вул. Дворянська 2, Одеса 65026, Україна

## АДДУКТИ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З АЛКІЛАМІНАМИ

Взаємодією бензольних розчинів аліфатичних амінів (н-бутиламін, н-гексиламін, н-октиламін, диетиламін, три-н-бутиламін, гексаметилендіамін) з оксидом сірки (IV) синтезовані аддукти, склад і будова яких підтверджені результатами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопічними даними. Термогравіметричним методом показано, що температурний інтервал розкладу аддуктів визначається температурою кипіння вихідного аміну і стеричними факторами замісників.

**Ключові слова:** діоксид сірки, аріламіни, аддукти, термоліз.

Як показано [1-3], перспективними сорбентами оксидів сірки (IV і VI) є органічні азотовмісні основи. Метою цієї роботи було виділення продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з н-бутил-, н-гексил-, н-октил-, диетил-, три-н-бутиламінами та гексаметилендіаміном і дослідження складу, будови і фізико-хімічних властивостей цих сполук.

Синтез аддуктів проводили як описано [2], пропусканням оксиду сірки (IV) через барботер з розчином аміну в абсолютваному бензолі. Склад синтезованих сполук ідентифікували за вмістом азоту та сірки [4]. ІЧ-спектри поглинання амінів і синтезованих аддуктів отримували на спектрофотометрі фірми «Перкін-Ельмер-577» у діапазоні 4000-200  $\text{см}^{-1}$ , а термогравіграми - на дериватографі Q-1000 в інтервалі температур 20-500°C (як еталон порівняння використовували оксид алюмінію), чутливість ДТА – 1/10 і ДТГ-1/10 максимальної чутливості.

### Результати та їх обговорення

Результати елементного аналізу (табл. 1) свідчать про те, що синтезовані аддукти мають склад:  $\text{SO}_2 \cdot \text{Am}$ , де Am — н-бутиламін, н-гексиламін, н-октиламін, диетиламін, три-н-бутиламін; а також  $2\text{SO}_2 \cdot \text{Am}$ , де Am – гексаметилендіамін.

При порівнянні ІЧ-спектрів вихідних первинних аліфатичних амінів і спектрів аддуктів, що відносяться до коливань ліганду (табл.2), виявилось, що поглинання валентних коливань  $\text{NH}_2$ -групи в спектрах первинних алкіламінів ідентифікуються у виді двох смуг при 3325 – 3320  $\text{см}^{-1}$  і 3392 – 3390  $\text{см}^{-1}$ , де низькочастотна компонента відноситься до асиметричних, а високочастотна — симетричних валентних коливань групи  $\text{NH}_2$ , а у ІЧ спектрах їх аддуктів з оксидом сірки (IV) спостерігається низькочастотний зсув частот валентних коливань аміногрупи:  $\nu_s(\text{NH}_2)$  і  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  на 35 – 50  $\text{см}^{-1}$  і 70 – 76  $\text{см}^{-1}$ , відповідно, що, очевидно, пов'язано із зменшенням електронної густини на атомах азоту.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Знайдено, %			Обчислено, %		
	C	N	S	C	N	S
SO <sub>2</sub> • NH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	32,20	10,35	23,51	35,02	10,21	23,37
SO <sub>2</sub> • NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	43,52	8,60	19,22	43,61	8,48	19,40
SO <sub>2</sub> • NH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	49,60	7,15	16,48	49,71	7,25	16,59
SO <sub>2</sub> • NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	35,15	10,06	23,50	35,02	10,21	23,37
SO <sub>2</sub> • N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	57,90	5,49	12,74	57,79	5,62	12,86
2SO <sub>2</sub> • (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	29,65	11,62	26,40	29,50	11,47	26,25

Таблиця 2

Характеристичні частоти (см<sup>-1</sup>) і силові сталі N-H зв'язку (К•10<sup>-5</sup>, дин/см) для алкіламінів та їх аддуктів з оксидом сірки (IV)

Сполука	v <sub>ас</sub> (NH <sub>2</sub> )	v <sub>с</sub> (NH <sub>2</sub> )	δ(NH)	K <sub>N-H</sub>	ΔK <sub>N-H</sub>	v <sub>ас</sub> (SO <sub>2</sub> )	v <sub>с</sub> (SO <sub>2</sub> )
NH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3391	3325	1610	6,25	—	—	—
SO <sub>2</sub> • NH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3315	3275	1610	6,01	0,24	1309	1116
NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3392	3325	1615	6,25	—	—	—
SO <sub>2</sub> • NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3318	3280	1610	6,02	0,23	1310	1118
NH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3390	3320	1620	6,25	—	—	—
SO <sub>2</sub> • NH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3320	3285	1620	6,03	0,22	1312	1120
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	3390	3320	1610	6,23	—	—	—
2SO <sub>2</sub> • (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	3292	3240	1620	5,91	0,32	1307	1116

Величина зсуву валентного коливання v<sub>ас</sub>(NH<sub>2</sub>), найбільш чутливого до впливу акцептора електронів, знаходиться в зворотній залежності від довжини й об'єму вуглеводневого радикалу. З ослабленням зв'язку N-H зменшується значення валентного кута θ(N-N-H) і, відповідно, різниця частот (v<sub>ас</sub> - v<sub>с</sub>)NH<sub>2</sub>. При взаємодії гексаметилендіаміну з оксидом сірки (IV) у ІЧ спектрах комплексів також спостерігається зниження частот валентних коливань аміногрупи на 80 – 98 см<sup>-1</sup>, що підтверджує координацію молекул оксиду сірки (IV) з (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> через обидва атоми азоту.

Зміна частот коливань NH<sub>2</sub>-групи за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, на думку авторів [5], пов'язано із синхронною зміною s-характеру гібридизованих орбіталей атома азоту і силової сталої валентних коливань зв'язків N-H, тобто з зменшенням внеску s-орбіталей знижується значення K<sub>N-H</sub> і, унаслідок цього, спостерігається низькочастотний зсув v(NH), що узгоджується з експериментальними даними щодо частот валентних коливань зв'язку N-H для аліфатичних амінів. Зміна силової сталої зв'язку N-H вказує на участь атому азоту аміногрупи у формуванні координаційного зв'язку S←N та характеризує його міцність.

Розрахунок силових сталих ( $K_{N-H}$ ) для амінів і аддуктів здійснювали за методом Ліннета [6]:

$$K_{N-H} \cdot 10^5 = 2,769 \cdot 10^{-2}(v_{as}^2 + v_s^2), \text{ дин/см.}$$

За даними табл. 2 зміна поляризації зв'язку N-H в аддукті приводить до зменшення  $\Delta K_{N-H}$  з ростом кількості атомів вуглецю в ланцюзі нормальних алкіламінів, що мають практично однаковий індукційний ефект замісників ( $\Sigma\sigma = 0,85$ ). Для аддуктів діоксиду сірки з гексаметилендіаміном спостерігається збільшення  $\Delta K_{N-H}$ , що свідчить про зменшення міцності N-H зв'язку і, відповідно, збільшення міцності зв'язку S←N. У спектрах алифатичних амінів, відповідно даним [6, 7], визначили смуги валентних коливань C-N зв'язку у області 1090 – 1037  $\text{см}^{-1}$  для первинних, 1139 – 1120  $\text{см}^{-1}$  – для вторинних і 1250 – 1075  $\text{см}^{-1}$  для третинних амінів. Зсув смуг валентних коливань зв'язку C-N у низькочастотну область на 15-30  $\text{см}^{-1}$  підтверджує перерозподіл електронної густини в молекулі аміну та послаблення зв'язку C-N. Електроноакцепторні властивості молекули  $\text{SO}_2$  викликають низькочастотний зсув смуг поглинання коливань  $v_s(\text{SO}_2)$  і  $v_{as}(\text{SO}_2)$  у ІЧ спектрах комплексів, унаслідок подовження зв'язку S – O. У випадку, коли молекула  $\text{SO}_2$  виступає в якості електронодонора спостерігається зміщення  $v_s(\text{SO}_2)$  у високочастотну, а  $v_{as}(\text{SO}_2)$  – у низькочастотну область, що пов'язують із зниженням симетрії молекули, і, відповідно, відбувається зсув  $v_s(\text{SO}_2)$  і  $v_{as}(\text{SO}_2)$  з різними знаками [7]. Така спектральна поведінка молекули  $\text{SO}_2$  дозволяє більш точно визначити її електронодонорні або електроноакцепторні властивості.

ІЧ спектр оксиду сірки (IV) у бензолі містить смуги поглинання при 1145 і 1337  $\text{см}^{-1}$ , що відносяться до симетричного ( $v_s$ ) та асиметричного ( $v_{as}$ ) коливань молекули  $\text{SO}_2$  [8]. При комплексоутворенні спостерігається зсув відповідних смуг у низькочастотну область на 25 – 30  $\text{см}^{-1}$  і 25 – 29  $\text{см}^{-1}$ , відповідно, що підтверджує електроноакцепторні властивості молекули оксиду сірки (IV). Крім того, спостерігається зсув деформаційних коливань молекули  $\text{SO}_2$  у високочастотну область на 17 – 22  $\text{см}^{-1}$ . Незначний зсув частот  $v_s$ ,  $v_{as}$ ,  $\delta(\text{SO}_2)$  підтверджує, що утворення координаційного зв'язку істотно не впливає на геометрію молекули оксиду сірки (IV).

Вважається [7, 8], що при донорно-акцепторній взаємодії про характер зв'язку в комплексі можна судити по зміні асиметричних валентних коливань молекули  $\text{SO}_2$ . І дійсно, зіставлення змін  $v_{as}(\text{SO}_2)$  із зсувом частот валентних коливань  $v_{as}(\text{NH}_2)$  і  $v_s(\text{NH}_2)$ , а також зі значеннями силових сталих зв'язку N-H, показує закономірний характер їх залежності.

Термогравіметричні дослідження показали, що за типом термічного розкладу аддукти можна розділити на дві групи. До першої відносяться продукти взаємодії бутил-, гексил- і диетиламіну з оксидом сірки (IV), на кривих нагрівання яких в інтервалі температур 75°-135°С (табл. 3) спостерігається один яскраво виражений ендоефект, який супроводжується повною втратою маси і відповідає розкладу аддукту з вилученням компонентів у газову фазу, це можна представити схемою:  $\text{SO}_2 \cdot \text{L}_{(тв)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + \text{L}_{(г)}$ . При цьому, температурний інтервал розкладу сполук оксиду сірки (IV) з наведеними амінами вище, ніж температурний інтервал кипіння вихідних амінів, що й обумовлює відсутність другого ендоефекту на

кривих ДТА цих аддуктів, тобто, їх розклад супроводжується поряд з вилученням  $\text{SO}_2$  ще і кипінням аміну. У той же час, незважаючи на більш низьку температуру початку термолізу аддукту оксиду сірки (IV) з гексиламіном, ніж температура кипіння вихідного гексиламіну, на кривій ДТА також спостерігається один ендоефект. Очевидно, у даному випадку відразу після розкладу аддукту в температурному інтервалі 120 – 130°C відбувається кипіння гексиламіну. На термогравіграмах інших аддуктів спостерігається два ендоефекти, перший з яких відповідає розкладу аддукту з вилученням  $\text{SO}_2$  у газову фазу та утворенням рідкого аміну, а другий – кипінню останнього. Для аддукта  $\text{SO}_2$  з гексаметилендіаміном температура розкладу вище температури плавлення вихідного аміну. Отриманий аддукт не плавиться, а на першій стадії розкладається, другий же ендоефект супроводжується повною втратою маси і відповідає кипінню аміну.

Схема розкладу аддуктів другої групи:



Таблиця 3

Результати термічного аналізу аліфатичних амінів і продуктів їх взаємодії з оксидом сірки (IV)

Сполука	1 ендоефект		Втрата маси, %		2 ендоефект	
	$t_o, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Знайдено	Обчислено	$t_o, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
$\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9$	70	80	97	100	—	—
$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9$	90	110	98	100	—	—
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	120	135	98	100	—	—
$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	90	135	99	100	—	—
$\text{NH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	165	180	97	100	—	—
$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	95	120	30	33	160	185
$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	45	55	99	100	—	—
$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	75	95	99	100	—	—
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	195	215	98	100	—	—
$\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	65	80	22	26	190	215
$(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_6$	35	50	—	—	200	215
$2\text{SO}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_6$	100	115	55	53	195	215

Аналіз результатів термогравіметричного дослідження показує, що найнижчий температурний інтервал розкладу в ряду досліджуваних первинних амінів мають аддукти оксиду сірки (IV) з бутиламіном. Для аддуктів амінів з більш довгим ланцюгом, спостерігається деяке підвищення температури початку термолізу, а для аддуктів із вторинними і третинними амінами спостерігається зниження температур початку термолізу, що очевидно пов'язане із стеричними факторами замісників в аміні, які впливають на міцність зв'язку  $\text{S} \leftarrow \text{N}$ .

## Висновки

1. Синтезовані аддукти оксиду сірки (IV) з аліфатичними амінами (н-бутил-, н-гексил-, н-октил-, диетил-, трибутиламінами і гексаметилендіаміном). Склад та індивідуальність отриманих сполук установлені методами елементного аналізу. Показано, що перелічені моноаміни незалежно від співвідношення вихідних реагентів утворюють з оксидом сірки (IV) аддукти з мольним співвідношенням 1:1, а аміни, що містять два атоми азоту – 2:1.

2. ІЧ спектри підтверджують формування координаційного зв'язку сірка-азот в отриманих сполуках. Величина зсуву смуг валентного коливання  $\Delta\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  (70-98  $\text{cm}^{-1}$ ), корелює з довжиною ланцюга та кількістю вуглеводневих радикалів.

3. Термічна дисоціація аддуктів відбувається з втратою молекули  $\text{SO}_2$  за умови відносно низьких температур (45° – 135°С), що істотно під час реалізації термічної регенерації абсорбентів - азотовмісних основ.

## Література

1. Эннан А. А., Гавриленко М. И., Никитин В. И., Курандо С. В. Исследование сорбции диоксида серы растворами гексаметилентетрамина, содержащими глицерин, в эрлифтном аппарате //Ж. прикл. хим. — 1993. — 66, № 10. — С. 2383 – 2385.
2. Эннан А. А., Курандо С. В. Аддукты оксида серы (VI) с анилином и его производными. //Ж. неорг. хим. — 1994. — 39, № 4. — С. 579 – 581.
3. Курандо С. В., Нікітін В. І. Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з бензиламінами //Вісник Одеського держуніверситету. — 2002. — Т. 6, вип. 6. — С. 164 – 168.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. — 1975. — 224 с.
5. Филимонов В. Н., Быстров Д. С. Изменение частот колебаний азотсодержащих соединений, связанное с изменением гибридизации орбит азота при донорно-акцепторном взаимодействии. // Опт. и спектр. — 1962. — Т. 12, № 1. — С. 66-71.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ. — 1963. — 590 с.
7. Луцкий А. Е., Гончарова Е. И. Группа NH как донор и акцептор протона и водородной связи. // Ж. физ. химии. — 1966. — Т.41, № 11. — С. 2735 – 2739.
8. Гурьянова Е. Н., Исаева Е. С., Шифрина Р. Р. и др. Координационные свойства диоксида серы. //Ж. общ. химии. — 1981. — Т. 51, № 7. — С. 1639.

### С. В. Курандо, В. И. Никитин

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская 2, Одесса 65026, Украина

### АДДУКТЫ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С НЕКОТОРЫМИ АЛКИЛАМИНАМИ

#### Резюме

Взаимодействием бензольных растворов алифатических аминов (н-бутиламин, н-гексиламин, н-октиламин, диэтиламин, три-н-бутиламин, гексаметилендиамин) с оксидом серы (IV) синтезированы аддукты, состав и строение которых подтверждены результатами элементного анализа и ИК-спектроскопическими данными. Термогравиметрическим методом показано, что температурный



интервал разложения аддуктов определяется температурой кипения исходного амина и стерическими факторами заместителей.

**Ключевые слова:** диоксид серы, алкиламины, аддукты, термолиз.

**S. V. Kurando, V. I. Nikitin**

Odessa National University,

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,

Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

#### **THE ADDUCTS OF SULFUR DIOXIDE WITH ALKYLAMINES**

##### **Summary**

The adducts have been synthesized by interaction of aliphatic amines benzene solutions with sulfur dioxide. Their composition and structure have been confirmed by results of elemental analysis and IR spectra data respectively. It has been shown by thermogravimetric method that the temperature interval of the adducts decomposition was determined by initial amine boiling temperature and by substituents steric factors.

**Keywords:** sulfur dioxide, alkylamines, adducts, thermolysis.