

**ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З  
АЛКІЛАМІНАМИ ТА ЇХНІМИ ПОХІДНИМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

Хома Р.Є.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища МОН і НАН України, Одеса, Україна  
e-mail: eksvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна  
e-mail: rek@onu.edu.ua

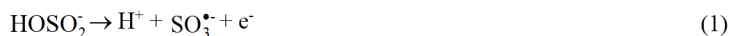
Проведено узагальнення експериментальних даних, спрямованих на встановлення складу, будови і властивостей продуктів взаємодії у модельних системах  $\text{SO}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$  (L – алкіламіни, етаноламіни, амід) у присутності кисню повітря.

На основі даних елементного аналізу, РСА, РФА, ІЧ- і КР-спектроскопії, мас- і ЯМР-спектрометрії, а також термогравіметрії встановлено, що з систем з етаноламінами виділяються переважно (крім  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ , Tris) маслоподібні гідросульфідні (піросульфідні) форми, в яких співвідношення S : N дорівнює 1 : 1; з алкіламінами, бензиламінами, морфоліном і Tris утворюються продукти “м'якого” окиснення S(IV) до S(VI) – “онієві” сульфати (S : N = 1 : 2) в основному кристалічної будови. Однак, у першому випадку гідросульфідні схильні до гідролізу за аніоном, на відміну від сульфатів.

Реакція “м'якого” окиснення S(IV) до S(VI) може бути використана для отримання висококонцентрованого  $\text{SO}_3$  в результаті термолізу утворених “онієвих” сульфатів. Останнє характерне для зазначених солей, в яких температура плавлення (деструкції) амінів, що їх утворюють, вища 260 °C (температури розкладання сірчаної кислоти).

У випадку етилендіаміну, гексаметилендіаміну утворюються сульфати відповідних катіонів; піперазину – еквімолярна суміш по аміну сульфату і дитіонату (S : N = 3 : 4); N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну – еквімолярна суміш по аміну сульфату і дитіонату (S : N = 3 : 4). У разі високоосновного двоокислотного аміногуанідину виділено моногідрат “онієвого” сульфату (S : N = 1 : 8), структура якого стабілізована системою Н-зв'язків.

На основі обробки літературних даних і вищевказаного запропоновано механізм (реакції 1-4) вільнорадикального “автоокиснення” сульфідних форм в системах “ $\text{SO}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ ”. Етаноламіни (окрім TRIS) повністю інгібують зазначений процес, так як вони є пастками вільних радикалів; представники похідних етилендіаміну (N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін і піперазин) частково інгібують – процес припиняється на стадії утворення “онієвих” дитіонатів; у разі алкіламінів, бензиламінів утворюються “онієві” сульфати.



Особливе місце посідають реакції конденсації. У результаті процесів трансформації ліганду утворюються сполуки, в яких відбувається ковалентне зв'язування атома S з атомом C (гексаметилентетрамін, 1,3,5-три-(2-оксиетил)гексагідротриазин) або N (тіокарбамід); або  $\text{SO}_2$  виступає як каталізатор (ацетамід, дитіодіамід щавлевої кислоти), ініціатор полімеризації (акриламід). Дані реакції спрощують методи отримання відомих сполук і дозволяють добувати нові, які є фармацевтичними препаратами, аналітичними реагентами тощо.

Проведено узагальнення даних рН-, редокс- і кондуктометрії щодо встановлення складу і відносної стійкості утворених сполук у модельних системах  $\text{SO}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ . Встановлено залежність складу та стійкості утворених комплексів з амідами від їхніх електронних характеристик. Виявлені взаємні кореляції площ під диференціальними рН-метричними кривими титрування  $\text{SO}_2$  водних розчинів етаноламінів і стійкості “онієвих” сульфідів дозволяють без проведення додаткових розрахунків з використанням експериментальних даних здійснювати якісну оцінку ефективності зв'язування  $\text{SO}_2$  в “онієві” сульфіді.

Показано, що заміна ОН-групи у молекулі моноетаноламіну на  $\text{NH}_2$ - при утворенні етилендіаміну спричинює підвищення поглинальної ємності добутої сполуки щодо  $\text{SO}_2$  у 1,5 рази, замість очікуваного 2,0. Подальше збільшення числа  $\text{NH}_2$ -груп шляхом введення до молекули етилендіаміну додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного протону знижує поглинальну ємність до співвідношення S : N = 2,0 : 3,0. Для поліетиленполіаміну, що складається на 90 % з гептаміну, досягається лише співвідношення S : N = 1,0 : 2,0.

Отримані дані можуть виявитися корисними при розробці методів санітарного очищення повітря від оксиду сірки (IV).