

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:547.1-304.2:546.224-31

ОНИЕВЫЕ СОЛИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОКСИАНИОНОВ – ПРОДУКТЫ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ  
1,2-ДИАМИНОВ И МОРФОЛИНА

© 2017 г. Р. Е. Хома\*, \*\*, а, В. О. Гельмбольдт\*\*\*, А. А. Эннан\*, В. Н. Баумер\*\*\*\*,  
А. Н. Пузан\*\*\*\*, Т. В. Кокшарова\*\*, А. В. Мазепа\*\*\*\*\*

\*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины,  
Украина, 65082 Одесса, ул. Преображенская, 3

\*\*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
Украина, 65082 Одесса, ул. Дворянская, 2

\*\*\*Одесский национальный медицинский университет,  
Украина, 65082 Одесса, пер. Валиховский, 2

\*\*\*\*НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины,  
Украина, 61001 Харьков, пр-т Ленина, 60

\*\*\*\*\*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Украина, 65080 Одесса, Люстдорфская дорога, 86

<sup>a</sup>E-mail: rek@onu.edu.ua

Поступила в редакцию 14.07.2016 г.

Выделены продукты взаимодействия в системах  $\text{SO}_2\text{-L-H}_2\text{O-O}_2$  (L – этилендиамин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, пиперазин и морфолин), представляющие собой “ониевые” соли  $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{SO}_4$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{SO}_4$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4]\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4]\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК- и масс-спектропии.

**Ключевые слова:** этилендиамин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, пиперазин, морфолин, “ониевые” сульфиты, дитионаты, сульфаты

**DOI:** 10.7868/S0044457X17060101

Этилендиамин (ЭДА), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), пиперазин (ПП) и его структурный аналог морфолин (МФ) проявляют свойства одно- или двухкислотных оснований, образуя соли с минеральными и органическими кислотами [1–8]. Интерес к указанной группе соединений связан с возможностями их практического использования.

В частности, соли этилендиаммония являются перспективными материалами для нелинейной оптики [3], обладают протонной и диэлектрической проводимостью [4]. Дикарбоксилаты этилендиаммония проявляют антимикробную и противогрибковую активность [8], ПП и его соли используются в медицине и ветеринарии как средства против гельминтов [1]. В настоящей публикации описаны метод синтеза, результаты изучения строения, спектральных характеристик и термической устойчивости продуктов взаимодействия  $\text{SO}_2$  с водными растворами 1,2-диаминов и морфолина в присутствии кислорода воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Сульфат этилендиаммония (I).** В термостатируемую ячейку заливали раствор моногидрата ЭДА (0.10 моль) в 10 мл воды и в режиме барботирования пропускали через него газообразный  $\text{SO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  со скоростью 50 мл/мин до  $\text{pH} < 1.0$ . Раствор с осадком подвергали изотермическому испарению при комнатной температуре на воздухе до полного удаления воды. Выделенный кристаллический продукт I белого цвета (15.61 г, выход по ЭДА 98.7%;  $t_{\text{пл}} = 225\text{--}227^\circ\text{C}$ ) дополнительной очистке не подвергали.

Масс-спектр:  $[\text{SO}_2]^+$  ( $m/z = 64$ ,  $I = 42\%$ );  $[\text{M}_L]^+$  ( $m/z = 60$ ,  $I = 5\%$ );  $[\text{M}_L\text{-H}]^+$  ( $m/z = 59$ ,  $I = 5\%$ );  $[\text{SO}]^+$  ( $m/z = 48$ ,  $I = 19\%$ );  $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}_2]^+$  ( $m/z = 44$ ,  $I = 5\%$ );  $m/z = 43$ ,  $I = 10\%$ ;  $m/z = 42$ ,  $I = 8\%$ ;  $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$  ( $m/z = 30$ ,  $I = 100\%$ ).

	C	H	N	S	M
Найдено, %:	15.07;	6.23;	17.12;	20.64.	
Для $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$					
вычислено, %:	15.19;	6.37;	17.71;	20.27;	158.18.

**Смесь дигидрата сульфата N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаммония (IIa) и моногидрата дитионата N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаммония (IIb).** В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с ТМЭДА (0.05 моль амина в 10 мл H<sub>2</sub>O) получили желто-коричневую смесь кристаллических продуктов IIa и IIb (выделено 6.43 г).

	C	H	N	S
Найдено, %:	25.74;	7.97;	9.88;	16.85.
Вычислено, %:	25.62;	7.88;	9.96;	16.91.

**Смесь моногидрата сульфита пиперазиния (IIIa), дитионата пиперазиния (IIIb) и моногидрата сульфата пиперазиния (IIIc).** В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с октагидратом ПП (0.05 моль амина в 10 мл H<sub>2</sub>O) получили смесь кристаллических продуктов IIIa, IIIb и IIIc белого цвета (выделено 10.66 г).

Масс-спектр: [M<sub>L</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 86, *I* = 34%); [M<sub>L</sub>-H]<sup>+</sup> (*m/z* = 85, *I* = 28%); *m/z* = 80, *I* = 28%; [SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 64, *I* = 24%); [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 57, *I* = 30%); [CH<sub>2</sub>=CHNH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 56, *I* = 31%); [SO]<sup>+</sup> (*m/z* = 48, *I* = 17%); [CH<sub>2</sub>=NHCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 44, *I* = 100%); [CH<sub>2</sub>=NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 30, *I* = 31%).

	C	H	N	S
Найдено, %:	24.98;	7.38;	14.43;	17.67.
Вычислено, %:	24.90;	7.24;	14.51;	17.75.

**Моногидрат сульфата морфолиния (IV).** В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с МФ (0.10 моль амина в 10 мл H<sub>2</sub>O) получили кристаллический продукт IV белого цвета (выделено 12.62 г, выход 87.0% по ПП; *t*<sub>пл</sub> = 20–22°C).

Масс-спектр: [M<sub>L</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 87, *I* = 66%); [M<sub>L</sub>-H]<sup>+</sup> (*m/z* = 86, *I* = 27%); [SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 64, *I* = 27%); [M<sub>L</sub>-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (*m/z* = 57, *I* = 100%); [M<sub>L</sub>-CH<sub>2</sub>O-H]<sup>+</sup> (*m/z* = 56, *I* = 35%); [SO]<sup>+</sup> (*m/z* = 48, *I* = 32%); [CH<sub>2</sub>=NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 30, *I* = 41%).

	C	H	N	S	M
Найдено, %:	29.76;	7.51;	9.53;	39.03.	
Для C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S					
вычислено, %:	33.10;	7.64;	9.65;	38.57;	290.34.

Анализ содержания углерода, водорода и азота проводили с использованием элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [9]. Рентгеноструктурное исследование (РСА) соединений II–IV выполнено на дифрактометре Xcali-

bur-3 (Oxford Diffraction Ltd.) (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Расшифровку и уточнение структуры выполняли с использованием комплекса программ SHELX-97 [10]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены по модели “наездника” для метильных и метиленовых групп. Атомы водорода, участвующие в водородных связях (ВС), уточнены в изотропном приближении. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 (геометрия Брэгга–Брентано, CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (область 4000–350 см<sup>-1</sup>, образцы готовили в виде таблеток с KBr), масс-спектры – на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения по структурам IIa–IV представлены в табл. 1. Координаты атомов, структурные факторы и все результаты уточнения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (табл. 1). Геометрические характеристики ВС, наблюдаемых в структурах IIb–IV, приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В масс-спектре соединения I наблюдается характерная для 1-*n*-алкиламинов дефрагментация [11] с образованием иона [CH<sub>2</sub>=NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, пик которого имеет максимальную интенсивность. Характеристики продуктов фрагментации ПП в масс-спектре смеси его “ониевых” солей IIIa, IIIb, IIIc и табулированном масс-спектре ПП [11] находятся в хорошем соответствии. Подобное прослеживается с МР.

Согласно данным РСА, соединение I представляет собой сульфат этилендиаммония, структурно охарактеризованный ранее [2]. В случае ТМЭДА реализуется продукт, представляющий собой смесь “ониевых” сульфата IIa и дигидрата дитионата IIb. Структура IIa также описана в литературе [12] и ниже не обсуждается. В структуре IIb (рис. 1) катион и анион находятся в центрах симметрии, молекула воды – в общем положении. Длины связей и валентные углы имеют обычные для подобных соединений значения. При упаковке в кристалле образуется двумерная система ВС (табл. 2), за счет которых в структуре формируются слои в плоскостях (001). Как показал расчет порошковой рентгенограммы продукта реакции по методу Ритвельда, соединения IIa и IIb содержатся в порошке примерно в одинаковых количествах (IIa : IIb = 46 : 54).

При взаимодействии SO<sub>2</sub> с водным раствором ПП образуются три соединения: моногидрат

Таблица 1. Кристаллографические данные, условия рентгеновского эксперимента и характеристики уточнения структур IIb, IIIa, IIIb, IIIc и IV

Характеристика	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IIIc	IV
Брутто-формула	$C_6H_{22}N_2O_6S$	$C_6H_{22}N_2O_8S_2$	$C_4H_{14}N_2O_4S$	$C_4H_{12}N_2O_6S_2$	$C_4H_{14}N_2O_5S$	$C_8H_{22}N_2O_7S$
Код CCDC	1481226	1481220	1481221	1481222	1481223	1481224
$M_r$	250.32	314.38	186.23	248.28	202.23	290.34
Сингония	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная	Ромбическая
$T, K$	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	110(2)
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
$a, \text{Å}$	8.4127(7)	7.1407(2)	11.8095(5)	6.6132(6)	6.3701(4)	6.4381(3)
$b, \text{Å}$	9.4782(12)	7.2243(3)	6.4251(2)	6.7771(6)	11.6392(6)	13.2098(6)
$c, \text{Å}$	15.2659(14)	8.2808(2)	10.7396(5)	10.1445(11)	11.6572(6)	14.9798(7)
$\alpha$ , град	90	105.939(3)	90	94.866(8)	90	90
$\beta$ , град	93.046(9)	109.674(3)	92.616(4)	94.907(8)	101.034(5)	90
$\gamma$ , град	90	105.041(3)	90	95.789(8)	90	90
$V, \text{Å}^3$	1215.5(2)	356.36(2)	814.04(6)	448.68(7)	848.32(8)	1273.97(10)
$Z$	4	1	4	2	4	4
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.368	1.465	1.520	1.838	1.583	1.514
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	0.279	0.406	0.371	0.603	0.372	0.284
Интервал $\theta$ , град	3.24–26.00	3.18–29.98	3.61–30.00	5.72–26.00	3.40–32.24	3.08–25.99
Размеры кристалла, мм	$0.20 \times 0.06 \times 0.05$	$0.20 \times 0.05 \times 0.04$	$0.25 \times 0.15 \times 0.10$	$0.5 \times 0.3 \times 0.2$	$0.22 \times 0.14 \times 0.03$	$0.20 \times 0.15 \times 0.05$
$F_{000}$	544	168	400	260	432	624
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.946/0.986	0.923/0.984	0.913/0.964	0.753/0.889	0.923/0.989	0.945/0.986
Число отражений: измеренных	4321	3373	7510	2467	4526	8258
независимых	2174	2026	2335	1599	2628	2440
с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$						
$R_{\text{int}}$	0.0315	0.0343	0.0310	0.0254	0.0249	0.0387
Полнота охвата, %	91.2	97.7	98.6	95.3	98.1	97.6
Число уточняемых параметров	160	97	158	123	129	231
$R_F/wR^2$ по наблюдаемым отражениям	0.0482/0.1138	0.0363/0.0737	0.0320/0.0860	0.0520/0.1395	0.0371/0.0747	0.0294/0.0584
$R_F/wR^2$ по независимым отражениям	0.0710/0.1240	0.0479/0.0784	0.0397/0.0905	0.0638/0.1521	0.0581/0.0808	0.0355/0.0605
$S$	0.967	0.992	0.986	0.987	0.968	0.931
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.289/0.491	-0.352/0.238	-0.424/0.415	-0.415/0.485	-0.264/0.270	-0.240/0.163

**Таблица 2.** Геометрические характеристики водородных связей в структурах IIb, IIIa, IIIb, IIIc и IV

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование атома A	
	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)			
IIb						
N(1)–H(1)...O(4)	0.819(14)	1.983(14)	2.7614(14)	158.5(12)	x + 1, y, z	
N(1)–H(1)...O(3)	0.819(14)	2.654(12)	3.1033(12)	116.1(11)		
O(4)–H(4A)...O(2)	0.850(18)	1.927(18)	2.7645(13)	168.4(13)		
O(4)–H(4B)...O(1)	0.804(15)	2.050(15)	2.8520(12)	174.9(17)		–x + 2, –y + 2, –z + 1
IIIa						
O(4)–H(4A)...O(3)	0.86(2)	2.00(2)	2.8513(16)	178(2)	x, y – 1, z	
O(4)–H(4B)...O(2)	0.78(2)	2.05(2)	2.8174(16)	167(2)		
N(1)–H(1A)...O(1)	0.881(15)	1.870(16)	2.7309(13)	165.0(14)	–x + 1, y + 1/2, –z + 3/2	
N(1)–H(1B)...O(1)	0.859(17)	1.852(17)	2.7096(13)	175.7(15)		
N(2)–H(2A)...O(3)	0.870(16)	1.844(17)	2.7037(14)	169.1(16)		
N(2)–H(2B)...O(2)	0.929(18)	1.805(18)	2.6831(13)	156.6(16)		
IIIb						
N(1)–H(1A)...O(4)	0.75	2.00	2.748(3)	171.3		x + 1, y, z
N(1)–H(1B)...O(6)	0.75	2.08	2.811(3)	167.0	x + 1, y – 1, z	
N(2)–H(2A)...O(3)	0.74	2.07	2.796(3)	165.7	x, y – 1, z	
N(2)–H(2B)...O(1)	0.74	2.04	2.758(3)	164.6		
IIIc						
O(5)–H(5A)...O(4)	0.81(2)	2.09(2)	2.878(2)	165(2)	x + 1, y, z	
O(5)–H(5B)...O(2)	0.77(2)	2.04(2)	2.8140(19)	176(2)		
N(1)–H(1A)...O(1)	0.92(2)	1.84(2)	2.7576(16)	170.5(18)	x + 1/2, –y + 1/2, z + 1/2	
N(1)–H(1B)...O(3)	0.88(2)	1.92(2)	2.7810(18)	169.5(19)		
N(2)–H(2A)...O(1)	0.897(19)	1.899(19)	2.7711(15)	163.5(19)		
N(2)–H(2B)...O(3)	0.89(2)	1.86(2)	2.7387(16)	170.7(18)		
IV						
O(7)–H(7B)...O(5)#1	0.76(2)	1.95(2)	2.7155(17)	175(2)		x – 1, y, z
O(7)–H(7A)...O(6)	0.836(19)	1.94(2)	2.7664(17)	168.7(19)		
N(1)–H(1A)...O(3)	0.882(18)	1.960(18)	2.8199(19)	164.6(17)		
N(1)–H(1B)...O(6)#2	0.896(19)	1.973(19)	2.844(2)	163.8(18)		
N(1)–H(1B)...O(5)#2	0.896(19)	2.652(19)	3.1863(19)	119.2(14)		
N(2)–H(2B)...O(4)#2	0.881(19)	1.829(19)	2.7102(19)	178.0(18)		
N(2)–H(2A)...O(7)#3	0.89(2)	1.87(2)	2.758(2)	173.9(17)		

сульфата IIIa, дитионат IIIb и моногидрат сульфата IIIc. В структуре IIIa (рис. 2) оба катиона находятся в центрах симметрии. Длины связей и валентные углы обычные. Система BC, образующаяся в кристалле (табл. 2), является трехмерной. В структуре IIIb обе базисные молекулы (рис. 3) находятся в общем положении. Дитионат-ионы в кристалле располагаются в координатных плоскостях (100), слои катионов – между ними. При этом в структуре образуется разветвленная трехмерная система BC (табл. 2). В структуре IIIc два катиона находятся в центрах симметрии (рис. 4). В кристалле наблюдаются слои катионов в плоскостях (001), анионы и молекулы воды расположены в пустотах между слоями. Система BC в структуре IIIc трехмерная. Для нахождения соотношения соединений в продукте реакции был проведен расчет порошковой дифрактограммы последнего по методу Ритвельда с использовани-

ем найденных нами моделей структуры IIIa, IIIb и IIIc (рис. 5). Полученный состав, мас. %: IIIa – 74.8, IIIb – 8.8, IIIc – 16.4. Из рис. 5 видно, что в продукте реакции не содержится других веществ, кроме найденных.

При взаимодействии SO<sub>2</sub> с водным раствором МФ образуется только одно соединение – моногидрат сульфата морфолина(IV), структура которого показана на рис. 6. Как и в IIIc, в структуре IV анионы и молекулы воды располагаются в пустотах между слоями катионов, образуя трехмерную систему водородных связей.

Данные ИК-спектроскопии (табл. 3) свидетельствуют о том, что продукт реакции с ПП содержит сульфит-ион, тогда как в состав остальных полученных продуктов входят сульфат-ионы. Для продуктов с ТМЭДА и ПП в ИК-спектрах присутствуют также полосы дитионат-анионов.

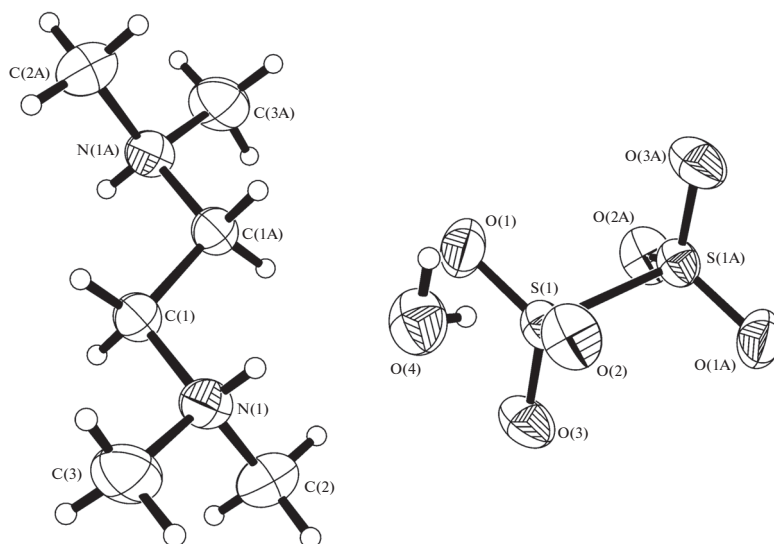


Рис. 1. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) для структуры IIб. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквой А.

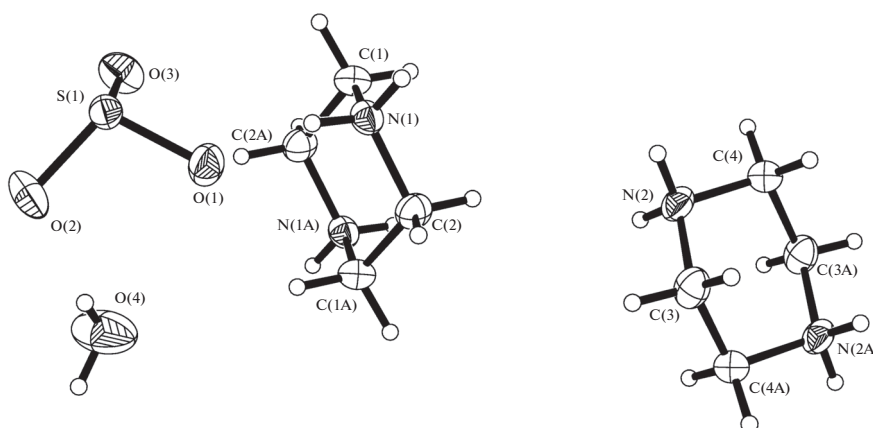


Рис. 2. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) для структуры IIIа. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквой А.

Отнесение полос в ИК-спектрах сделано с учетом литературных данных [5–7, 13–15].

Известно [15], что свободный пирамидальный ион  $\text{SO}_3^{2-}$  относится к точечной группе  $C_{3v}$  и имеет четыре основных колебательных частоты:  $\nu_1(A_1) - 967$ ,  $\nu_2(A_1) - 620$ ,  $\nu_3(E) - 933$ ,  $\nu_4(E) - 469 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре смеси соединений IIIа, IIIб и IIIс валентные колебания  $\nu(\text{SO})$  иона  $\text{SO}_3^{2-}$  ( $\nu_1$  и  $\nu_3$  соответственно) представлены интенсивными полосами при  $952$  и  $905 \text{ см}^{-1}$ . В этой области присутствуют также менее интенсивные полосы при  $1029$ ,  $1008$  и  $992 \text{ см}^{-1}$ . Две полосы – полосу средней интенсивности при  $492 \text{ см}^{-1}$  и плечо при

$572 \text{ см}^{-1}$  – можно рассматривать как результат расщепления дважды вырожденного внеплоскостного деформационного колебания  $\nu_4(E)$  иона  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ . Симметричное деформационное колебание  $\delta_s(\text{SO}_3^{2-})$  ( $\nu_2$ ) иона  $\text{SO}_3^{2-}$  проявляется в виде полосы средней интенсивности при  $620 \text{ см}^{-1}$ .

Полосы поглощения с максимумами при  $3384$  и  $3247 \text{ см}^{-1}$  относятся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $\nu(\text{N-H})$ , тогда как более низкочастотную сильную полосу при  $3020 \text{ см}^{-1}$  можно предположительно отнести к колебаниям с преимущественным вкладом  $\nu(\text{N}^+\text{H})$ . Полоса при  $1462 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к смешанным валентно-деформационным колеба-

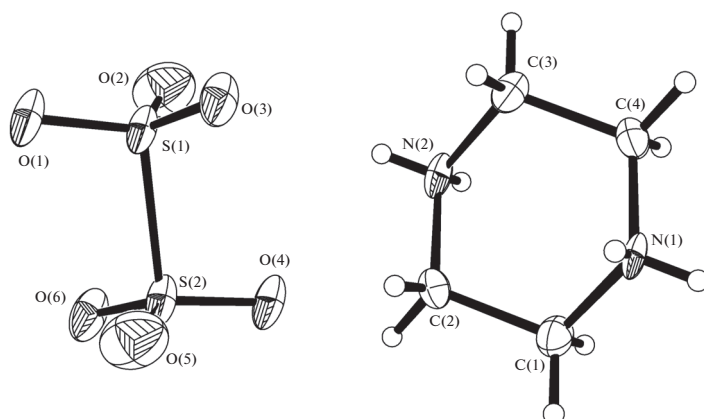


Рис. 3. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) для структуры IIIб.

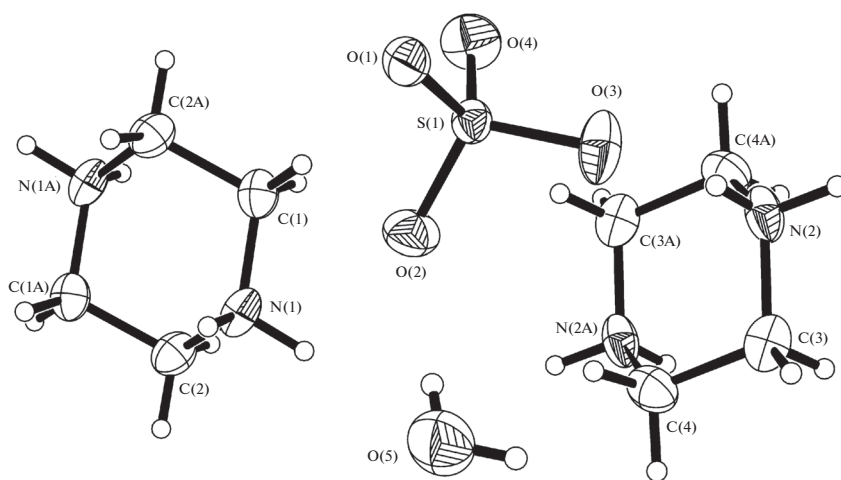


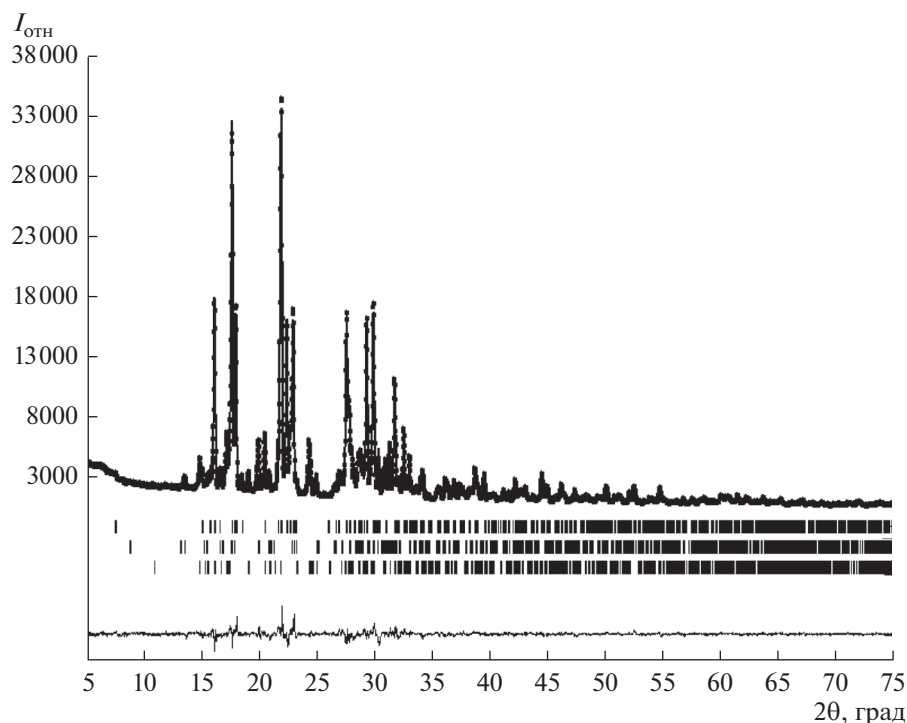
Рис. 4. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) для структуры IIIc. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквой А.

ниям  $\nu(\text{CN})$  и  $\delta(\text{CNH})$ . В полосы при 1440 и 1380  $\text{cm}^{-1}$  основной вклад вносят деформационные колебания группы  $\text{CH}_2$ . Полоса средней силы при 1336  $\text{cm}^{-1}$  соответствует асимметричным, а слабая при 1317  $\text{cm}^{-1}$  – симметричным колебаниям  $\nu(\text{CN})$ .

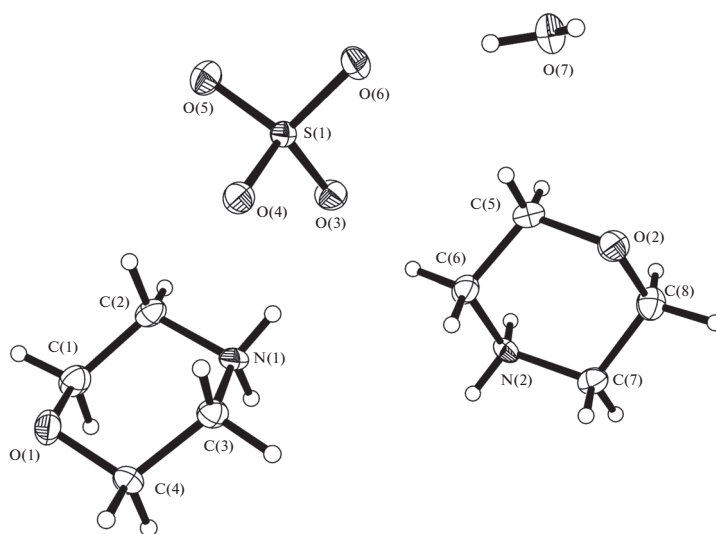
В ИК-спектре соединения I присутствуют сильная полоса при 1111  $\text{cm}^{-1}$  и очень сильная при 1086  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие колебаниям соответственно  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$ . Столь высокая интенсивность полосы при 1086  $\text{cm}^{-1}$  (самая сильная полоса во всем спектре), по-видимому, обусловлена тем, что в нее вносят вклад также колебания  $\nu(\text{CN}^+)$  этилендиаминового фрагмента. Понижение симметрии иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в результате комплексообразования сопровождается появлением в его ИК-спектре сильной полосы полностью симметричного

валентного колебания  $\nu_1(A_1)$  при 989  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогично и для соли МФ IV наиболее сильным во всем спектре является дублет при 1123 и 1105  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-}) + \nu(\text{CN}^+)$ ), а  $\nu_1(A_1)$  наблюдается в виде полосы средней интенсивности при 997  $\text{cm}^{-1}$ . Для смеси IIa и IIb самой сильной полосой в спектре является полоса при 1122  $\text{cm}^{-1}$ , очевидно, это суперпозиция колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu(\text{CN}^+)$  этилендиаминового фрагмента. Колебание  $\nu_1(A_1)$  для этого комплекса проявляется в виде сильной полосы при 998  $\text{cm}^{-1}$ .

В ИК-спектре смеси соединений IIIa, IIIb и IIIc присутствуют средние полосы при 1143 и 992  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$  соответственно. Плечо при 503  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям  $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$ .



**Рис. 5.** Результаты уточнения порошковой дифрактограммы образца III по методу Ритвельда. Экспериментальная кривая показана точками, вычисленная — сплошной линией. Ряды вертикальных штрихов показывают положения дифракционных максимумов (верхний ряд — для IIIa, средний — для IIIb, нижний — для IIIc). Разница между экспериментальными и вычисленными значениями интенсивности в каждой точке показана на нижней кривой.



**Рис. 6.** Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) для структуры IV. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквой А.

Три компоненты асимметричного деформационного колебания  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$  проявляются в ИК-спектре соли I в виде интенсивной дублетной полосы с максимумами при 639 и 609  $\text{см}^{-1}$  и полосы средней силы при 672  $\text{см}^{-1}$ , тогда как для солей с

ТМЭДА и МФ имеется лишь по одной интенсивной полосе при 619  $\text{см}^{-1}$ .

В области 510–440  $\text{см}^{-1}$ , характерной для частот симметричных деформационных колебаний иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , к соли ЭДА относятся три полосы

**Таблица 3.** Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах продуктов взаимодействия  $\text{SO}_2$  с 1,2-диаминными и морфолином

	I	IIa + IIb + IIc	IIIa + IIIb + IIIc	IV
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$		3437 с.ш.	3388 с.	3418 с.
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$			3252 ср.	3286 с.
$\nu_{\text{as}}(\text{N}^+\text{H})$	3013 с.	3019 с.	3030 с.	3035 с.ш.
$\nu_{\text{s}}(\text{N}^+\text{H})$	2930 с.	2623 с.	2616 сл.	2627 ср.
$\delta(\text{HN}^+\text{H})$	1645 с.			
$\delta(\text{CN}^+\text{H})$	1631 с.	1635 ср. ш.	1631 ср.	1634 ср.
$\delta_{\text{as}}(\text{CNH})$			1492 сл.	
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNH})$			1462 ср.	1464 сл.
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+), \delta(\text{NH}_2^+)$	1537 с.		1560 сл.	1561 с.
$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$			1335 ср.	
$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$			1317 сл.	1308 ср., 1243 сл., 1227 ср.
$\nu_{\text{as}}(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$		1240 ср., 1214 сл.	1240 сл., 1216 сл.	
$\nu_{\text{s}}(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$			1094 ср.	
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$	1111 с.		1143 ср.	1123 оч. с.
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-}) + \nu(\text{CN}^+)$	1086 оч. с.	1122 оч.с.	1105 ср.	1105 оч. с.
$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^{2-})$			1029 ср., 1008 сл., 992 сл., 952 с., 905 с.	
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$	989 с.	998 с.	992 ср.	997 ср.
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$	672 ср., 639 с., 609 с.	619 с.		619 оч. с.
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^{2-})$			620 ср.	
$\delta(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$		582 ср.	572 пл.	
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$	511 ср., 442 ср.	518 ср.	503 пл.	518 сл., 438 с.
$\delta_{\text{d}}(\text{SO}_3^{2-})$			492 ср.	
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-}) + \delta(\text{N}^+-\text{C}-\text{C}-\text{N}^+)$	464 ср.		470 сл.	

средней интенсивности. Можно предполагать, что в полосе при  $464 \text{ см}^{-1}$  имеется также вклад деформационных колебаний  $\delta(\text{N}^+-\text{C}-\text{C}-\text{N}^+)$  катиона. Для образца с ТМЭДА обнаружена только полоса средней интенсивности при  $518 \text{ см}^{-1}$ , а для IV – полосы  $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$ , как и полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-})$ , проявляют сходство с таковыми для I.

Сильные полосы при  $3013$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$  в спектре соли I отвечают соответственно валентным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ . “Ножничные” деформационные колебания аммонийных групп  $\delta(\text{H}\overset{+}{\text{N}}\text{H})$  и  $\delta(\text{C}\overset{+}{\text{N}}\text{H})$  отличаются довольно высокой характеристичностью и регистрируются в виде дублета интенсивных полос при  $1645$  и  $1631 \text{ см}^{-1}$ .

Еще более интенсивная полоса при  $1537 \text{ см}^{-1}$  соответствует, очевидно,  $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ . Полосы в области  $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям  $\delta(\text{NH}_2^+)$ , присутствуют также и в спектрах комплексов с пиперазином и морфолином. Свидетельством корректности такого отнесения может быть отсутствие подобной полосы в спектре смеси IIa с IIb, где в исходном ТМЭДА азот не гидrogenизирован. В области  $\sim 1635\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$  полосы присутствуют в спектрах всех полученных соединений.

В спектрах “ониевых” солей ТМЭДА и ПП имеются полосы в области  $\sim 1210\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к  $\nu_{\text{as}}(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$ , и в области  $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\delta(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$ . Это под-



тверждает, что в полученных продуктах наряду с сульфатным (IIa, IIIc) и сульфитным (IIIa) анионами присутствуют дитионат-анионы. Кроме того, для ПП образца наблюдается также полоса  $\nu_s(\text{S}_2\text{O}_6^{2-})$  при  $1094 \text{ см}^{-1}$ .

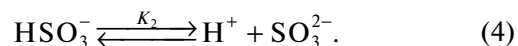
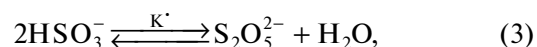
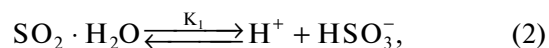
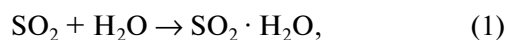
Корректно идентифицировать полосы поглощения воды в ИК-спектрах не представляется возможным из-за их перекрывания с полосами  $\nu(\text{NH})$ .

Необходимо отметить, что в подобных условиях синтеза [16] (рН реакционной смеси 7.2–7.8) с ПП получен продукт, идентифицированный как сульфит (соотношение ПП :  $\text{SO}_2 = 3 : 2$ ). В системе  $\text{SO}_2$ –ЭДА–Sol (Sol – абсолютный этанол, водный этанол или ацетон) выделен “ониевый” сульфит белого цвета [17].

На основании приведенных выше результатов, данных наших предыдущих исследований систем  $\text{SO}_2$ –L– $\text{H}_2\text{O}$  (L – алкилмоноамины) [18–21] и литературных данных можно сделать следующее заключение.

Как показано в [22], оксид серы(IV) при растворении в воде образует моногидрат (уравнение (1)), продуктами диссоциации которого являются

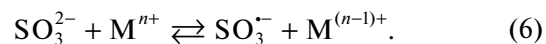
гидросульфит-, пиросульфит- и сульфит-ионы (уравнения (2)–(4)):



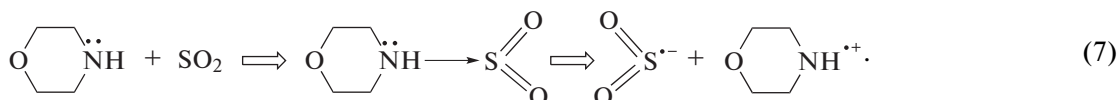
Согласно механизму окисления свободнорадикального сульфит-иона [23, 24], зарождение цепочки происходит в результате распада пиросульфит-иона:



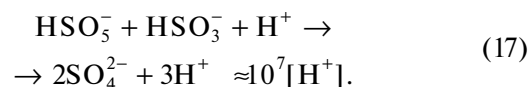
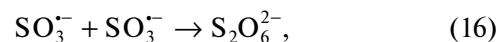
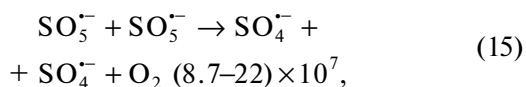
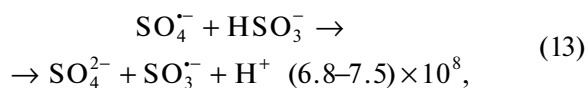
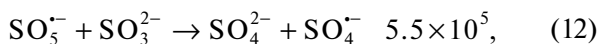
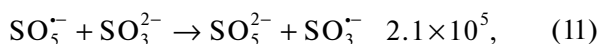
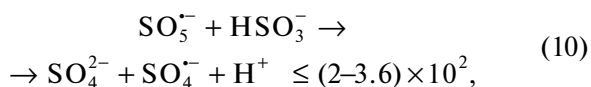
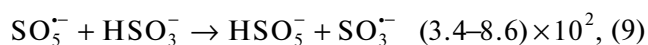
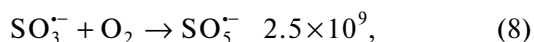
либо при взаимодействии иона  $\text{SO}_3^{2-}$  с небольшими количествами примесных ионов металлов переменной валентности, всегда присутствующих и в дистиллированной воде:



Кроме того [25],  $\text{SO}_2$  с органическими азотсодержащими основаниями, в частности с МФ, образует комплексы с переносом заряда, являющиеся также источниками свободных радикалов:



Продолжение образования цепочки протекает согласно уравнениям (8)–(15) [24]. В системах с образованием “ониевых” дитионатов обрыв цепочки обусловлен реакцией (16). Отсутствие в препаративно выделенных продуктах пиросульфитов указывает на протекание реакции (17) [24]:



В пользу реализации реакций (10), (13), (14) и (17) свидетельствует выделение сульфатов I, IIa, IIIc и IV, а также результаты [18–21]; реакции (16) – выделение дитионатов IIb и IIIb в составе смесей.

Ранее [27–30] из систем  $\text{SO}_2$ –L– $\text{H}_2\text{O}$  (L – этаноламины, аминогуанидин) в аналогичных условиях препаративно нами были выделены “ониевые” сульфиты, поскольку алканола являются ингибиторами сульфитоокисления [31–33]. В случае с TRIS в подобных условиях образуется “ониевый” сульфат [19]. В отличие от результатов [27], диэтаноламин ускоряет процесс окисления S(IV), а триэтаноламин индифферентен [34].

Установленный факт, что добавки ЭДА и МЭА частично подавляют каталитическое окисление сульфита натрия под действием катионов 3d-металлов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) [32], очевидно, указывает на то, что в изученных нами системах реакция (6) зарождения свободных радикалов маловероятна.

Выяснение возможности реализации процесса мягкого окисления SO<sub>2</sub> в приведенных условиях синтеза на более широком круге аминных лигандов будет являться предметом наших дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H.* // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005. V. 2. P. 647. doi 10.1002/14356007.a02\_001
2. *Jayaraman K., Choudhury A., Rao C.N.R.* // Solid State Sci. 2002. V. 4. № 3. P. 413. doi 10.1016/S1293-2558(02)01269-4
3. *Cuccia L.A., Koby L., Ningappa J.B., Dakessian M.* // J. Chem. Educ. 2005. V. 82. № 7. P. 1043. doi 10.1021/ed082p1043
4. *Santhakumari N.C., Vallabhan C.P.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. № 5. P. 697. doi 10.1016/0022-3697(92)90210-5
5. *Bellanato J.* // Spectrochim. Acta. 1960. V. 16. P. 1344. doi 10.1016/S0371-1951(60)80008-2
6. *Marchewka M.K., Drozd M.* // Spectrochim. Acta, Pt. A Mol. Biomol. Spectrosc. 2012. V. 99. P. 223. doi 10.1016/j.saa.2012.09.026
7. *Srinivasan B.R., Khandolkar S.S., Jyai R.N. et al.* // Spectrochim. Acta, Pt. A. 2013. V. 102. P. 235. doi 10.1016/j.saa.2012.09.103
8. *Yamin B.M., Narimani L., Ibrahim N.* // Int. J. Adv. Sci., Eng. Inf. Technol. 2013. V. 3. № 2. P. 47.
9. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
11. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
12. *Guerfel T., Gharbi A., Jouini A.* // J. Soc. Alger. Chim. 2007. V. 17. V. 2. P. 125.
13. *Gunasekaran S., Anita B.* // Ind. J. Pure Appl. Phys. 2008. V. 46. № 12. P. 833.
14. *Nyquist R.A., Kagel R.O.* Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: in 4 vol. V. 4: Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 cm<sup>-1</sup>). Academic Press, 1996. 1184 p.
15. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
16. Pat. US № 3046277, 1962.
17. Pat. US № 2069165, 1937.
18. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1658 [*Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 12. P. 1559. doi 10.1134/S003602361212008X].
19. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 60 [*Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 1. P. 1. doi 10.1134/S0036023614010069].
20. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. и др.* // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. № 4. С. 557 [*Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 4. P. 637. doi 10.1134/S1070363214040069].
21. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1315 [*Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1199. doi 10.1134/S0036023615100101].
22. *Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P.* // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. P. 2663. doi 10.1016/S0009-2509(99)00535-7
23. *Федорова С.К., Скибида И.П., Гладкий А.В.* // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 50. № 4. С. 716.
24. *Ermakov A.N., Purmal' A.P.* // Kinet. Catal. 2001. V. 42. № 4. P. 479. doi 10.1023/A:1010565304435
25. *Ghosh P., Pal G.* // J. Polym. Sci., Pt. A. 1998. V. 36. № 12. P. 1973. doi 10.1002/(SICI)1099-0518(19980915)36:12<1973::AID-POLA1>3.0.CO;2-P
26. *Qing-yu G., Run-ming L., Geng-xu Y. et al.* // Imag. Sci. Photochem. 2001. V. 19. № 2. P. 116. doi 10.7517/j.issn.1674-0475.2001.02.116
27. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В. и др.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 1. С. 133.
28. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В., Гельмбольдт В.О.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2013. № 1. С. 136.
29. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 716 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 716. doi 10.1134/S0036023614060096].
30. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 950 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 843. doi 10.1134/S0036023613070140].
31. *Deister U., Warnek P.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 5. P. 2191. doi 10.1021/j100368a084
32. *Ziajka J., Pasiuk-Bronikowska W.* // Atmos. Environ. 2003. V. 37. № 28. P. 3913. doi 10.3109/10715769309056520
33. Pat. US № 213032, 1938.
34. Pat. US № 4310438, 1982.