

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ОКСИД
СЕРЫ(IV)–ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИН–ВОДА
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТА СО СВЯЗЬЮ СЕРА–УГЛЕРОД**

© Р. Е. Хома,^{1,2*} А. А. Шестака,¹ О. В. Шишкин,³ В. Н. Баумер,³
Ю. Э. Брусиловский,⁴ Л. В. Короева,¹ А. А. Эннан,¹
В. О. Гельмбольдт^{1,5}

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Украина, 65082, Одесса, ул. Преображенская, 3;
e-mail: rek@onu.edu.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса

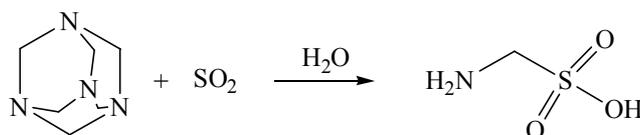
³Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков

⁴Физико-химический институт имени А. В. Богатского
Национальной академии наук Украины, Одесса

⁵Одесский государственный медицинский университет

Гексаметилентетрамин (ГМТА), лиганд в синтезе координационных соединений, находит также применение как фармацевтический препарат антисептического действия и исходное соединение для получения гексогена [1]. Известна попытка использования водных растворов гексаметилентетрамина в качестве абсорбента для извлечения фтороводорода и оксида серы(IV) из отходящих газов алюминиевого производства [2, 3]. На основании результатов изучения взаимодействия в системе ГМТА–H₂SO₃–H₂O установлено образование соединений состава 2ГМТА·H₂SO₃·6H₂O и ГМТА·2H₂SO₃·8H₂O – гидратных форм сульфита и гидросульфита гексаметилентетрамина соответственно [4]. С другой

стороны известно, что в кислых растворах гексаметилентетрамин склонен к гидролизу с образованием аммиака и формальдегида, что не исключает возможность более глубоких химических превращений в системе ГМТА–H₂SO₃–H₂O (ГМТА–SO₂–H₂O). На это косвенно указывает факт образования соединения H₂NCH₂SO₃Na в ходе реакции гидросульфита натрия с формальдегидом и аммиаком [5]. В настоящем сообщении приведены условия синтеза и результаты идентификации соединения H₂NCH₂SO₃H – аминокетансульфоуксусной кислоты, впервые выделенной в качестве продукта взаимодействия в системе ГМТА–SO₂–H₂O.



Аминокетансульфоуксусная кислота. Раствор гексаметилентетрамина (5.0 г) в 30 мл воды помещали в реактор, охлаждали и выдерживали при температуре 0°C в течение 20 мин. В полученную смесь барботировали газообразный SO₂ со скоростью 50 мл·мин⁻¹ до pH < 1.0. Наблюдается образование аморфного осадка, который при дальнейшем пропускании SO₂ частично растворяется. Раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре на воздухе до полного испарения воды (~10 сут).

Выделено 8.2 г (51.57% по N) поликристаллического вещества белого цвета. Полученный продукт реакции очищали перекристаллизацией из воды. Т. пл. 184°C (разл.) (184°C [6]). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3365, 3220, 3160, 3025 (N–H), 2982, 2908 (C–H), 2673, 2620, 2580, 2488, 2400, 1971 (N–H в H-связи), 1230, 1207 (SO₂, ν_{as}), 1060, 1000 (SO₂, ν_s), 579 (S–O). Полосы ν(N–H) лежат в области 3365–1970 см⁻¹, характерной для NH₃⁺-групп в системе H-связей, что свидетельствует о значительном (преимущественно

ном) вкладе в основное состояние молекул цвиттер-ионной структуры. КР спектр, ν , cm^{-1} : 3095, 3027 (N–H), 2880 (C–H), 1229, 1177 (SO_2 , ν_{as}), 1057, 1052 (SO_2 , ν_{s}), 581 (S–O). Масс-спектр (ЭИ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 64 (100), 48 (31), 42 (15). Характеристики масс-спектра хорошо согласуются с табулированным масс-спектром аминотансульфо кислоты [7]. Найдено, %: C 10.92; H 4.33; N 12.80; S 27.93. $\text{CH}_5\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 10.81; H 4.54; N 12.60; S 28.86. M 111.1.

ИК спектры записывали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin–Elmer) в диапазоне 4000–350 cm^{-1} , образцы готовили в виде таблеток с KBr. КР спектры измеряли на лазерном спектрометре ДФС-24 с возбуждением от полупроводникового лазера (длина волны излучения 532 нм; интерференционный монохроматор). Масс-спектры электронного удара записаны на приборе МХ-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ).

Рентгенофазовый анализ продукта выполнен на автоматизированном порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении (λ 1.5418 Å) с графитовым монохроматором. Поиск по картотеке PDF-1 [8] показал, что линии на дифрактограмме соответствуют аминотансульфо кислоте $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Индексированием линий дифрактограммы и ее обработкой методом Ритвельда по про-

грамме FullProf [9] в режиме отнесения линий установлено, что данное вещество относится к моноклинной сингонии, пространственная группа – \overline{Pn} , a 5.19655(6), b 7.27642(9), c 5.15818(10) Å, β 98.6785(9)°, V 192.809(5) Å³, Z 2.

Список литературы

- [1] Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1982. Т. 3. 736 с.
- [2] Бразовская О.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1979. 21 с.
- [3] А. с. 801860 СССР, МКИ В01D 53/14. // Б. И. 1981. № 5.
- [4] Эннан А.А., Бразовская О.М., Грюцтнер Д. // ЖНХ. 1977. Т. 22. № 6. С. 1679.
- [5] Long R.D., Hiliard N.P., Chhatre S.A. Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6. N 31. doi:10.3762/bjoc.6.31.
- [6] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [7] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C13881919&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
- [8] JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, 1994. USA.
- [9] Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter N 20, 1998.