

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.224-31:547-304.2:546.226

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ВОДНЫМИ
РАСТВОРАМИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА И ТРЕТ-БУТИЛАМИНА.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЯ

© 2012 г. Р. Е. Хома^{*,**}, А. А. Эннан^{*}, О. В. Шишкин^{***},
В. Н. Баумер^{***}, В. О. Гельмбольдт^{****, *}

^{*}Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, Одесса

^{**}Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

^{***}НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины, Харьков

^{****}Одесский национальный медицинский университет

E-mail: rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net

Поступила в редакцию 22.07.2011 г.

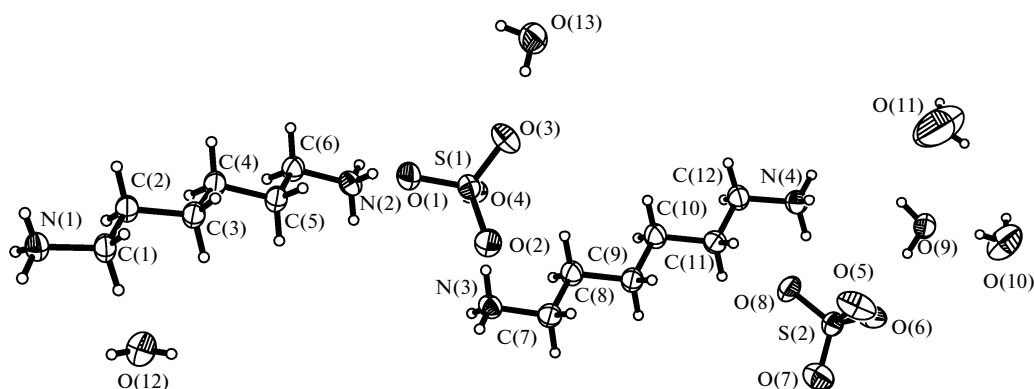
Продемонстрирована возможность мягкого окисления SO₂ в системах оксид серы–алкиламин–вода–кислород с получением соответствующих “ониевых” сульфатов.

Как показано в [1–3], при взаимодействии оксида серы(IV) с алифатическими моно- и диаминами (L) в газовой фазе и в среде апротонных растворителей образуются комплексы состава $n\text{SO}_2 \cdot \text{L}$ ($n = 1, 2$), а при осуществлении реакции в воде – соответствующие “ониевые” сульфиты $(\text{LH})_2\text{SO}_3$ и $(\text{LH}_2)\text{SO}_3$. Мы обнаружили, что пропускание оксида серы(IV) через водные растворы гексаметилендиамина (ГМДА) и трет-бутиламина (трет-БА) с последующим выдерживанием продуктов взаимодействия на воздухе приводит к образованию соответствующих “ониевых” сульфа-

тов. В настоящем сообщении представлены условия синтеза и результаты РСА соединений (ГМДАН₂)SO₄·2H₂O (I) и (трет-БАН)₂SO₄ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дигидрата сульфата гексаметилендиамония (I). В термостатируемую ячейку заливали раствор ГМДА (0.043 моль) в 10 мл воды и в режиме барботирования пропускали через него газообразный SO₂ при 0°C со скоростью 50 мл/мин на протяжении ~1 ч. Раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре на воздухе до ис-



Кристаллическая структура соединения I и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 60%).

парения воды. Выделенный продукт (I) белого цвета (10.35 г, выход 96.1% по ГМДА) очищали путем перекристаллизации из воды.

	C	N	S	H
Найдено, %:	28.91;	11.33;	12.92;	8.95.
Для $C_6H_{22}N_2O_6S$				
вычислено, %:	28.79;	11.19;	12.81;	8.86.

РСА. Кристаллы I: $C_6H_{22.20}N_2O_{6.10}S$, моноклинные, $M_r = 252.12$, пр. гр. $C2/c$, $a = 26.286(3)$, $b = 11.3980(8)$, $c = 19.2641(19)$ Å, $\beta = 117.177(13)^\circ$, $V = 5134.5(8)$ Å³ при $T = 105$ К, $Z = 16$, $\rho = 1.305$ г/см³, $F_{000} = 2192$, размер кристалла $0.4 \times 0.3 \times 0.1$ мм, $\mu = 0.266$ мм⁻¹ ($\lambda(MoK_\alpha) = 0.71073$ Å), коэффициенты пропускания $T_{min}/T_{max} = 0.901/0.974$; $-22 \leq h \leq 36$, $-10 \leq k \leq 15$, $-27 \leq l \leq 23$, ω -сканирование при $3.16 \leq \theta \leq 30.0^\circ$, 14 100 измеренных отражений, из которых 7389 независимых ($R_{int} = 0.023$) и 5624 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, полнота охвата 98.8%; полноматричное уточнение 347 параметров по F^2 : окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям: $R_F = 0.0476$, $wR = 0.1398$ ($R_F = 0.0658$, $wR^2 = 0.1587$ по всем независимым отражениям), $S = 0.936$, $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.699/0.658$ е/Å³. Координаты атомов, основные геометрические характеристики и параметры водородных связей (ВС) структуры I приведены в табл. 1, 2 и 3 соответственно.

РСА выполнен на дифрактометре Oxford Diffraction (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Расшифровка и уточнение структур выполнены с использованием комплекса программ SHELX-97 [4]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза и уточнены по модели "наездника" в метиленовых группах, в изотропном приближении в аммонийных группах и молекулах воды.

Синтез сульфата трет-бутиламмония (II). В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с трет-БА (0.068 моль амина в 35 мл H₂O) получили кристаллический продукт (II) белого цвета (выделено 8.32 г, выход 99.7% по трет-БА).

	C	N	S	H
Найдено, %:	40.21;	11.52;	12.93;	9.72.
Для $C_8H_{24}N_2O_4S$				
вычислено, %:	39.32;	11.46;	13.12;	9.90.

Таблица 1. Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые поправки (Å² $\times 10^3$) в структуре I

Атом	x	y	z	$U_{экр}$
S(1)	2290(1)	1572(1)	2585(1)	24(1)
O(1)	2893(1)	1507(1)	2775(1)	35(1)
O(2)	2234(1)	1917(1)	3288(1)	31(1)
O(3)	2014(1)	419(1)	2281(1)	36(1)
O(4)	2018(1)	2502(1)	1977(1)	31(1)
S(2)	-2406(1)	5536(1)	289(1)	27(1)
O(5)	-2366(1)	4326(1)	615(1)	49(1)
O(6)	-3010(1)	5735(1)	-271(1)	42(1)
O(7)	-2219(1)	6396(1)	887(1)	47(1)
O(8)	-2088(1)	5536(1)	-178(1)	60(1)
O(9)	-3477(1)	3661(1)	-1064(1)	33(1)
O(10)	-4638(1)	4251(1)	-1713(1)	65(1)
O(11)	-4361(1)	3597(2)	-3447(1)	162(3)
O(12)	5348(1)	5559(1)	4722(1)	50(1)
O(13)	1502(1)	-416(1)	750(1)	45(1)
N(1)	6562(1)	2520(1)	5357(1)	27(1)
N(2)	3042(1)	3531(1)	1822(1)	27(1)
N(3)	1807(1)	4443(1)	2764(1)	26(1)
N(4)	-1800(1)	3028(1)	-233(1)	28(1)
C(1)	5941(1)	2432(1)	5090(1)	28(1)
C(2)	5604(1)	2560(1)	4211(1)	26(1)
C(3)	4971(1)	2557(1)	3966(1)	27(1)
C(4)	4610(1)	2836(1)	3102(1)	27(1)
C(5)	3992(1)	3040(1)	2894(1)	26(1)
C(6)	3647(1)	3308(1)	2031(1)	27(1)
C(7)	1209(1)	4398(1)	2621(1)	28(1)
C(8)	801(1)	4266(1)	1757(1)	29(1)
C(9)	189(1)	4145(1)	1611(1)	29(1)
C(10)	-226(1)	3884(1)	759(1)	30(1)
C(11)	-828(1)	3695(1)	647(1)	28(1)
C(12)	-1238(1)	3341(1)	-183(1)	31(1)

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
S(1)–O(1)	1.4562(9)	N(1)–C(1)	1.4738(13)	C(4)–C(5)	1.5050(14)
S(1)–O(2)	1.4828(9)	N(2)–C(6)	1.4747(14)	C(5)–C(6)	1.5156(13)
S(1)–O(3)	1.4866(8)	N(3)–C(7)	1.4690(14)	C(7)–C(8)	1.5199(14)
S(1)–O(4)	1.4964(7)	N(4)–C(12)	1.4796(15)	C(8)–C(9)	1.5084(15)
S(2)–O(7)	1.4186(10)	C(1)–C(2)	1.5173(13)	C(9)–C(10)	1.5285(14)
S(2)–O(6)	1.4737(9)	C(2)–C(3)	1.5101(14)	C(10)–C(11)	1.5112(16)
S(2)–O(8)	1.4838(11)	C(3)–C(4)	1.5262(13)	C(11)–C(12)	1.5190(14)
S(2)–O(5)	1.4989(9)				
Угол	ω, град		Угол	ω, град	
O(1)S(1)O(2)	109.64(5)		N(1)C(1)C(2)	111.84(9)	
O(1)S(1)O(3)	109.56(5)		C(3)C(2)C(1)	110.31(9)	
O(2)S(1)O(3)	110.96(5)		C(2)C(3)C(4)	112.74(9)	
O(1)S(1)O(4)	108.08(5)		C(5)C(4)C(3)	112.29(9)	
O(2)S(1)O(4)	108.34(5)		C(4)C(5)C(6)	110.78(9)	
O(3)S(1)O(4)	110.20(4)		N(2)C(6)C(5)	111.38(9)	
O(7)S(2)O(6)	110.25(6)		N(3)C(7)C(8)	111.63(9)	
O(7)S(2)O(8)	114.25(6)		C(9)C(8)C(7)	111.85(10)	
O(6)S(2)O(8)	105.87(6)		C(8)C(9)C(10)	113.19(10)	
O(7)S(2)O(5)	111.37(6)		C(11)C(10)C(9)	111.53(10)	
O(6)S(2)O(5)	107.10(6)		C(10)C(11)C(12)	112.49(10)	
O(8)S(2)O(5)	107.61(6)		N(4)C(12)C(11)	109.93(10)	

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора; серы – по Шенигеру [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

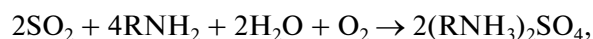
На рисунке показано строение симметрически независимой части элементарной ячейки кристалла соединения I.

Гексаметилендиаммониевые катионы имеют цепочечное строение. Катионные цепочки в структуре вытянуты вдоль направления [101]. Сульфат-ионы и связанные с ними ВС молекулы воды расположены вблизи плоскости $x = 0.25$ в элементарной ячейке. Катионные цепочки образуют разветвленную сетку ВС преимущественно с сульфат-ионами (табл. 3). Молекулы воды, не связанные водородными связями с катионами и

анионами, располагаются в пустотах между катионными цепочками (атомы O(10), O(11), O(12)); позиции молекул воды O(11) заполнены на 20%.

Согласно данным РСА, соединение II является сульфатом *трет*-бутиламмония, структурно охарактеризованным ранее [6].

Таким образом, взаимодействие в изученных реакционных системах можно представить общей схемой:



при этом реализация указанного редокс-превращения осуществляется, очевидно, в процессе выдерживания продуктов реакции в незащищенной атмосфере

В заключение отметим, что представленные результаты являются первым структурно подтвержденным примером мягкого окисления SO_2 в

Таблица 3. Характеристики водородных связей D–H...A в структуре I

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атома A
	D–H	H...A	D...A		
O(9)–H(9C)...O(6)	0.86	1.92	2.7778(10)	176	x, y, z
O(9)–H(9D)...O(2)	0.86	1.90	2.7579(11)	176	x – 1/2, –y + 1/2, z – 1/2
O(10)–H(10D)...O(10)	0.86	1.92	2.7453(11)	160	–x – 1, y, –z – 1/2
O(10)–H(10C)...O(9)	0.86	1.95	2.8018(8)	171	x, y, z
O(11)–H(11C)...O(12)	0.86	2.30	2.8066(12)	118	–x, –y + 1, –z
O(11)–H(11D)...O(10)	0.86	2.03	2.8847(12)	174	–x – 1, y, –z – 1/2
O(12)–H(12C)...O(13)	0.86	1.94	2.7693(8)	161	x + 1/2, –y + 1/2, z + 1/2
O(12)–H(12D)...O(12)	0.86	1.95	2.8103(15)	175	–x + 1, –y + 1, –z + 1
O(13)–H(13A)...O(3)	0.86	1.94	2.7910(10)	168	x, y, z
O(13)–H(13B)...O(6)	0.86	2.32	3.0891(13)	149	x + 1/2, y – 1/2, z
O(13)–H(13B)...O(5)	0.86	2.34	3.1166(15)	150	x + 1/2, y – 1/2, z
N(1)–H(1C)...O(8)	0.86	1.90	2.7510(14)	171	–x + 1/2, y – 1/2, –z + 1/2
N(1)–H(1D)...O(4)	0.92	1.89	2.7867(12)	165	x + 1/2, –y + 1/2, z + 1/2
N(1)–H(1E)...O(6)	0.96	1.87	2.8148(14)	172	x + 1, –y + 1, z + 1/2
N(1)–H(1E)...O(7)	0.96	2.62	3.1366(14)	114	x + 1, –y + 1, z + 1/2
N(2)–H(2C)...O(3)	0.90	1.91	2.8055(13)	175	–x + 1/2, y + 1/2, –z + 1/2
N(2)–H(2D)...O(1)	0.89	2.25	3.0816(13)	157	x, y, z
N(2)–H(2D)...O(4)	0.89	2.43	3.0732(13)	129	x, y, z
N(2)–H(2E)...O(6)	0.92	2.32	3.0667(14)	138	–x, –y + 1, –z
N(2)–H(2E)...O(8)	0.92	2.34	3.1927(14)	155	–x, –y + 1, –z
N(3)–H(3C)...O(4)	0.92	1.96	2.8746(12)	177	x, y, z
N(3)–H(3C)...O(2)	0.92	2.55	3.0878(12)	118	x, y, z
N(3)–H(3D)...O(5)	0.87	1.93	2.7830(13)	168	–x, y, –z + 1/2
N(3)–H(3E)...O(1)	0.88	1.95	2.8237(13)	173	–x + 1/2, y + 1/2, –z + 1/2
N(4)–H(4C)...O(2)	0.95	1.95	2.8212(12)	150	x – 1/2, –y + 1/2, z – 1/2
N(4)–H(4D)...O(8)	0.95	2.15	2.9706(14)	143	x, y, z
N(4)–H(4D)...O(5)	0.95	2.19	3.0473(16)	150	x, y, z
N(4)–H(4E)...O(9)	0.93	2.06	2.9699(11)	167	–x – 1/2, –y + 1/2, –z

соответствующие “ониевые” сульфаты в системах оксид серы(IV)–гексаметилендиамин (*трет-бутиламин*)–вода–O₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sass C.S., Ault B.S.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 432.
2. *Сохраненко Г.П., Березина Л.П., Карпинчик В.А., Никитин В.И.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 10. С. 2265.
3. *Курандо С.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Одесса, 1995. 130 с.
4. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112.
5. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
6. *Guerfel T., Briri M., Jouini A.* // J. Chem. Cryst. 2000. V. 30. № 12. P. 799.