

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.224-31:547.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОНОГИДРАТА СУЛЬФИТА  
N-(ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

© 2014 г. Р. Е. Хома\*, \*\*, В. О. Гельмбольдт\*\*\*, О. В. Шишкин\*\*\*\*, \*\*\*\*\*,  
В. Н. Баумер\*\*\*\*, \*\*\*\*\*, А. Н. Пузан\*\*\*\*, А. А. Эннан\*, И. М. Ракипов\*\*\*\*\*

\*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
МОН Украины и НАН Украины, Одесса

\*\*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

\*\*\*Одесский национальный медицинский университет

\*\*\*\*НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины, Харьков

\*\*\*\*\*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

\*\*\*\*\*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса

E-mail: rek@onu.edu.ua, r\_khoma@farlep.net

Поступила в редакцию 02.12.2013 г.

Взаимодействие оксида серы(IV) с водным раствором N-(2-гидроксиэтил)этилендиамина приводит к получению “ониевого” сульфита состава  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , охарактеризованного данными РСА, ИК-, масс-спектрометрии. Трехмерная структура соли стабилизирована множественными Н-связями  $\text{NH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{OH}\cdots\text{O}$ .

DOI: 10.7868/S0044457X14060099

N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин (ГЭЭДА) и его производные используются в качестве топливных присадок [1], хелатирующих агентов [2], отвердителей эпоксидных смол, эмульгаторов, детергентов и ингибиторов коррозии [3], поверхностно-активных веществ [4], сомономеров в производстве полиэфирных материалов, контактирующих с пищей, ферментами и ароматизаторами [5]. При взаимодействии с кислотами протонирование ГЭЭДА возможно как по первичной, так и по вторичной аминогруппе, причем формируются и ацетатные соли ГЭЭДА проявляют свойства ионных жидкостей [6].

Ранее нами были получены и охарактеризованы спектральными методами “ониевые” сульфиты и гидросульфиты этаноламонийных катионов, имеющие маслообразную консистенцию [7, 8]. Ограниченность известных примеров структурно изученных сульфитных форм органических катионов – гидросульфита тетраметилгуанидиния [9] и моногидрата сульфита аминогуанидиния [10] связана, очевидно, с тем, что сульфитные формы вследствие “автоокисления” легко переходят в сульфаты [11, 12].

В настоящей работе изучены строение и спектральные характеристики нового “ониевого” сульфита – моногидрата сульфита N-(2-гидроксиэтил)этилендиаммония  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I), вы-

деленного в качестве продукта взаимодействия оксида серы(IV) с водным раствором ГЭЭДА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез I.** В термостатируемую ячейку заливали раствор N-(гидроксиэтил)этилендиаммина (0.05 моль) в 20 мл воды и пропускали через него газообразный  $\text{SO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  со скоростью 50 мл/мин до  $\text{pH} < 1.0$ . Раствор выдерживали при температуре  $< 15^\circ\text{C}$  на воздухе до испарения воды. Выделенный бесцветный кристаллический продукт I (10.04 г, выход 98.3%) не подвергали дополнительной очистке.

**Содержание азота, углерода и водорода** определяли с помощью элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [13].

	C	N	S	H
Найдено, %:	22.81;	13.34;	16.41;	8.09.
Для $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$				
вычислено, %:	23.52;	13.72;	15.70;	7.90.

**ИК-спектры** регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (диапазон  $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$ , образцы – в виде таблеток с KBr).

**Масс-спектры EI** получали на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия иони-

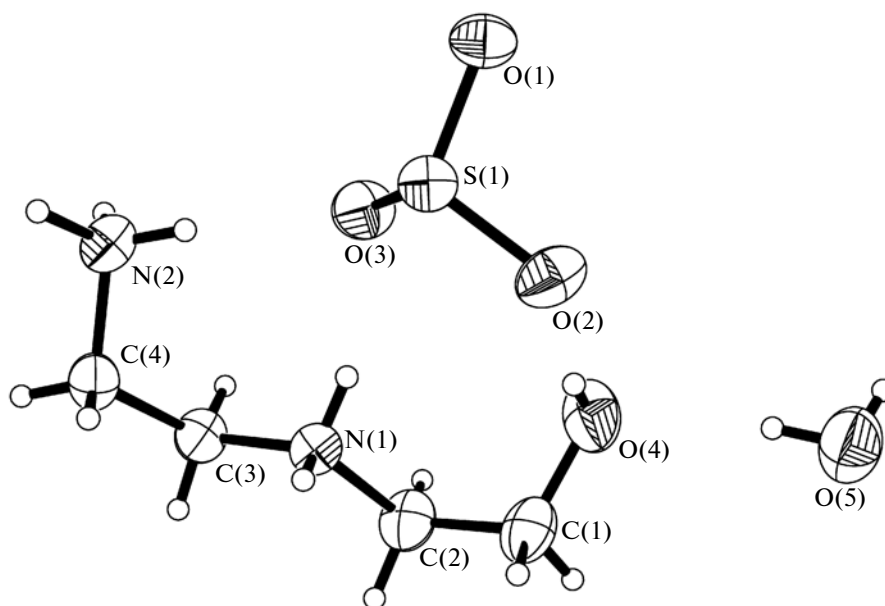


Рис. 1. Схема нумерации базисных атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в структуре I (уровень вероятности 50%).

зирующих электронов 70 эВ), масс-спектры FAB — на приборе VG 7070 (десорбцию ионов из жидкой матрицы осуществляли пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ).

Масс-спектр EI I:  $m/z$  87,  $I = 6\%$ ;  $m/z$  75,  $I = 11\%$ ;  $[M_{\text{ГЭЭДА}}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}]^+$  ( $m/z$  74,  $I = 56\%$ );  $m/z$  65,  $I = 6\%$ ;  $[\text{SO}_2]^+$  ( $m/z$  64,  $I = 14\%$ );  $m/z$  57,  $I = 41\%$ ;  $m/z$  56,  $I = 24\%$ ;  $m/z$  45,  $I = 52\%$ ;  $m/z$  46,  $I = 9\%$ ;  $m/z$  43,  $I = 10\%$ ;  $m/z$  34,  $I = 12\%$ ;  $m/z$  32,  $I = 100\%$ ;  $m/z$  30,  $I = 92\%$ . Характеристики продуктов фрагментации ГЭЭДА в масс-спектре I и табулированном масс-спектре ГЭЭДА [14] находятся в хорошем соответствии.

Масс-спектр FAB (раствор (I) в 3-нитробензиловом спирте ( $m/z$  154,  $I = 100\%$ )): наблюдается димер  $[2M + S - 2H]^+$  ( $m/z$  238,  $I = 78\%$ ); и ряд осколочных ионов  $m/z$  165,  $I = 11\%$ ;  $m/z$  130,  $I = 8\%$ ;  $m/z$  124,  $I = 18\%$ ;  $m/z$  115,  $I = 20\%$ ;  $m/z$  107,  $I = 35\%$ ;  $m/z$  106,  $I = 31\%$ ;  $m/z$  90,  $I = 38\%$ ;  $m/z$  89,  $I = 48\%$ ;  $m/z$  88,  $I = 16\%$ ;  $m/z$  77,  $I = 45\%$ ;  $m/z$  76,  $I = 16\%$ ;  $m/z$  69,  $I = 12\%$ ;  $m/z$  68,  $I = 25\%$ ;  $m/z$  55,  $I = 19\%$ .

РСА выполнен на дифрактометре Xcalibur 3 (Oxford Diffraction Ltd), (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Структура расшифрована и уточнена с использованием комплекса программ SHELX-97 [15]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении с общей тепловой поправкой.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I, C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S: кристаллы моноклинные,  $M_r = 204.25$ , съемка при  $T = 293(2)$  К, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.8684(11)$ ,  $b =$

$5.2264(11)$ ,  $c = 26.358(5)$  Å,  $\beta = 91.756(14)^\circ$ ,  $V = 945.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.434$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.334$  мм<sup>-1</sup>;  $F(000) = 440$ , кристалл  $0.40 \times 0.20 \times 0.1$  мм ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å), коэффициенты пропускания  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.8780/0.9674$ ;  $-8 \leq h \leq 5$ ,  $-6 \leq k \leq 6$ ,  $-32 \leq l \leq 28$ ;  $\omega$ -сканирование при  $3.04^\circ \leq \theta \leq 25.99^\circ$ ; 4906 измеренных отражений, из которых 1821 независимое ( $R_{\text{int}} = 0.0505$ ) и 1557 наблюдаемых с  $I_{hkl} > 2\sigma(I)$ ; полнота охвата 97.3%; полноматричное уточнение по  $F^2$ , окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям:  $R_F = 0.0377$ ,  $wR^2 = 0.0944$  ( $R_F = 0.0498$ ,  $wR^2 = 0.1008$  по всем независимым отражениям),  $S = 0.967$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.300/0.419$  э/Å<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение соединения I установлено методом РСА. На рис. 1 показана схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в независимой части ячейки. Длины связей и валентные углы, образуемые неводородными атомами в структуре, приведены в табл. 1. В независимой части ячейки находятся катион C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sup>2+</sup>, сульфит-ион SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и молекула воды. При упаковке этих базисных единиц в кристаллической структуре образуется система водородных связей (BC) (табл. 2). Все атомы H, связанные с атомами O или N, участвуют в образовании BC в структуре. Концевая аммонийная группа (атом N(2)) образует водородные связи с тремя ближайшими сульфит-ионами, а NH<sub>2</sub>-группа атома N(1) — BC с двумя сульфит-ионами, причем связь с одним из этих

**Таблица 1.** Длины связей и валентные углы в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
S(1)–O(1)	1.5178(13)	O(4)–C(1)	1.415(3)	N(2)–C(4)	1.487(2)
S(1)–O(2)	1.5219(13)	N(1)–C(2)	1.481(2)	C(1)–C(2)	1.495(3)
S(1)–O(3)	1.5312(13)	N(1)–C(3)	1.484(2)	C(3)–C(4)	1.500(3)
Угол	$\omega$ , град		Угол	$\omega$ , град	
O(1)S(1)O(2)	105.65(7)		O(4)C(1)C(2)	112.95(17)	
O(1)S(1)O(3)	103.40(6)		N(1)C(2)C(1)	111.82(16)	
O(2)S(1)O(3)	103.87(7)		N(1)C(3)C(4)	112.81(15)	
C(2)N(1)C(3)	113.73(14)		N(2)C(4)C(3)	112.89(15)	

**Таблица 2.** 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(5)–H(5B)...O(5)	0.78(2)	2.17(2)	2.938(2)	173(3)	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$
O(4)–H(4C)...O(2)	0.74(2)	1.92(2)	2.644(2)	170(2)	$x, y, z$
O(5)–H(5A)...O(4)	0.84(2)	1.95(2)	2.782(2)	171(2)	$x, y, z$
N(1)–H(1C)...O(3)	0.86(2)	1.88(2)	2.711(2)	160(2)	$x, y, z$
N(1)–H(1D)...O(1)	0.77(2)	2.07(2)	2.8236(19)	168(2)	$x, y + 1, z$
N(1)–H(1D)...O(3)	0.77(2)	2.50(2)	3.038(2)	128.9(19)	$x, y + 1, z$
N(2)–H(2C)...O(3)	0.88(2)	1.91(2)	2.784(2)	172(2)	$x, y, z$
N(2)–H(2D)...O(1)	0.99(2)	1.84(2)	2.784(2)	160.1(17)	$-x, -y, -z$
N(2)–H(2E)...O(2)	0.85(2)	1.89(2)	2.742(2)	175(2)	$x - 1, y, z$

**Таблица 3.** Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах ГЭЭДА и I

ГЭЭДА [16]	Отнесение	I
3170 ср. 2828 с.	$\nu(\text{NH}), \nu(\text{OH})$	3401 о.с.ш. 3014 о.с.ш.
1602 ср.	$\delta(\text{NH}_2), \delta(\text{HOH}), \delta(\text{CNH})$	1624 с.
1453 ср. 1359 ср.	$\delta(\text{CNH}), \nu(\text{CN})$	1496 ср. 1454 ср. 1329 сл.
	$\omega(\text{NH})$	1234 сл.
1178 сл. 1127 с. 1054 о.с.	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CN}), \rho(\text{NH}_2), \delta(\text{CNH})$	1125 о.с.
	$\nu_{\text{as}, \text{s}}(\text{SO}_3^{2-})$	1004 ср. 983 ср. 966 ср. 920 ср.
771 с.	$\omega(\text{NH}_2)$	783 сл.
	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^{2-}), \rho(\text{NH}_2), \gamma(\text{H}_2\text{O})$	663 пл. 619 о.с.
	$\tau(\text{NH}_2), \delta(\text{CNH}), \delta(\text{CN}_3)$	579 сл.
	$\delta_{\text{d}}(\text{SO}_3^{2-})$	516 сл. 487 сл.

Примечание. Деформационные:  $\delta$  – ножничные,  $\delta_{\text{d}}$  – внеплоскостные;  $\omega$  – верные;  $\tau$  – крутильные;  $\rho$  – маятниковые;  $\gamma$  – либрационные.

ионов “вилочная” (табл. 3). Молекулы воды образуют ВС с гидроксильной группой катиона, а также между собой. Система водородных связей, наблюдаемая в структуре I, является трехмерной (рис. 2).

Результаты анализа ИК-спектра I приведены в табл. 3, отнесение колебаний проведено с использованием данных [16–18].

Интенсивные полосы поглощения с размытыми максимумами при 3401 и 3014  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре I отнесены к валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})$  и  $\nu(\text{NH})$  “оницевого” катиона и молекулы воды, участвующих в системе ВС. Валентные колебания пирамидального аниона  $\text{SO}_3^{2-}$  ( $\nu_{\text{as}, \text{s}}(\text{SO}_3^{2-})$ ) проявляются в виде серии полос средней интенсивности при 1004, 983, 966 и 920  $\text{см}^{-1}$ , отсутствующих в спектре ГЭЭДА. Полоса деформационных колебаний аниона  $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3^{2-})$  включена, очевидно, в сложную интенсивную полосу при 619  $\text{см}^{-1}$ . Дважды вырожденные неплоскостные деформационные колебания аниона  $\delta_{\text{d}}(\text{SO}_3^{2-})$  идентифицированы в виде малоинтенсивных полос при 516 и 487  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, продуктом взаимодействия в растворах  $\text{SO}_2$ – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  является моногидрат сульфита N-(2-гидроксиэтил)этилендиаммония состава  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , трех-

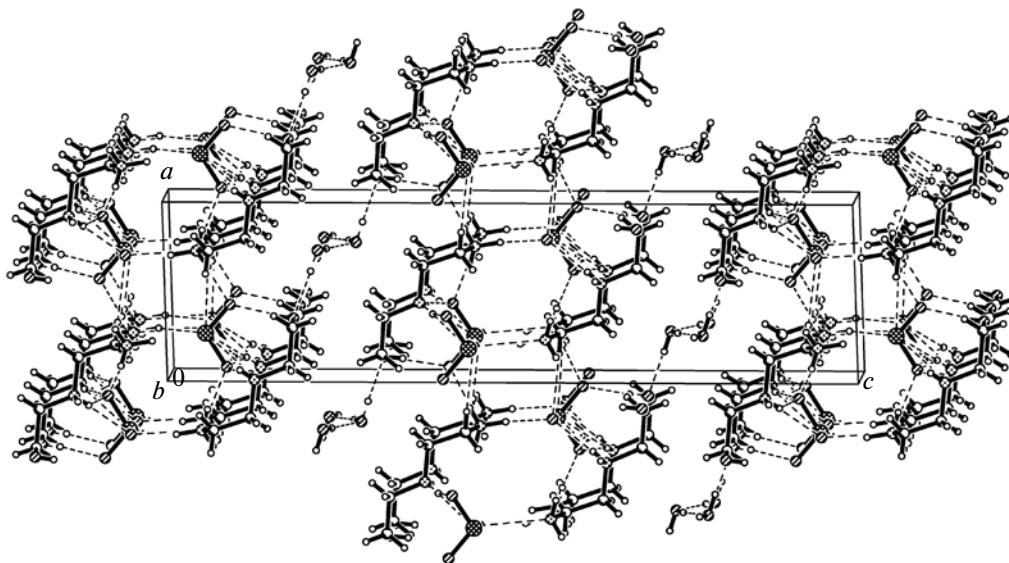


Рис. 2. Система водородных связей в структуре I (атомы водорода не показаны).

мерная структура которого стабилизирована системой Н-связей при участии всех “активных” атомов водорода “ониевого” катиона. Очевидно, что эффекты Н-связей приводят к наблюдаемым искажениям пирамидальной геометрии сульфит-аниона в структуре комплекса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dever J.L., Menon M.C., Phillips S.D., Baldwin L.J. Pat. USA № 5508356, 16.04.1996.
2. Karadağ A., Pasaoglu H., Kastan G., Büyükgüngör O. // Zeit. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2005. V. 220. № 1. P. 74.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С. Т. 4. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 147.
4. Krogh J.A., Taylor G.N., Treybig D.S., Williams M.J. Pat. USA № 6964940, 15.11.2005.
5. EFSA Journal. 2012. V. 10. № 4. P. 2653. doi:10.2903/j.efsa.2012.2653.
6. Karadağ A., Destegul A. // J. Mol. Liq. 2013. V. 177. P. 369.
7. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 1. С. 133.
8. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 2013. № 1. С. 136.
9. Heldebrant D.J., Yonker C.R., Jessop P.G., Phan L. // Chem.-Eur. J. 2009. V. 15. P. 7619.
10. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 843.
11. Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 12. P. 1559.
12. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 1. P. 1.
13. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. P.112.
15. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111411&Mask=200#Mass-Spec>
16. [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_databases/eurl-fcm-ref-coll/reference-substances/ft/A130.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_databases/eurl-fcm-ref-coll/reference-substances/ft/A130.pdf)
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
18. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.