

МЕТОД СИНТЕЗА, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ N-(трет-БУТИЛ)АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

© Р. Е. Хома,^{1,2*} В. О. Гельмбольдт,³ А. А. Эннан,¹ В. Н. Баумер,^{4,5} А. Н. Пузан⁴

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки и Национальной академии наук Украины
Украина, 65082, Одесса, ул. Преображенская, 3; e-mail: rek@oni.edu.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

³Одесский национальный медицинский университет

⁴Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков

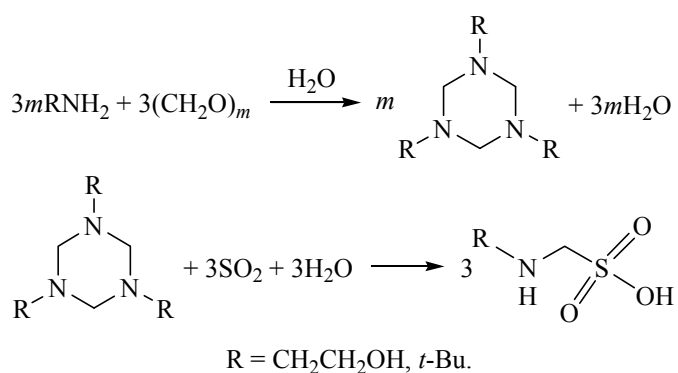
⁵Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Предложен новый метод синтеза N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты в системе $SO_2-(CH_3)_3CNH_2-CH_2O-H_2O$. Соединение $[(CH_3)_3C]NHCH_2SO_3H$ охарактеризовано методами РСА, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: оксид серы(IV), параформ, первичный алкиламин, конденсация.

Соединения цвиттер-ионного строения, в частности аминокансульфокислоты, их производные и соли [1–4] являются перспективными компонентами буферных растворов [1, 2], широко используемых для контроля pH среды в биологических исследованиях. Кроме того, указанные соединения представляют интерес в качестве биологически активных веществ с различными типами фармакологической активности [4, 5].

Ранее нами был предложен [6] оригинальный метод синтеза N-производных аминокансульфокислоты на примере взаимодействия оксида серы(IV) с водным раствором смеси моноэтаноламина и формальдегида, приводящего к N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоте.



В продолжение работы [6] была предпринята попытка получить одно из N-производных аминокансульфокислоты с использованием в реакции трет-бутиламина. В настоящем сообщении описаны метод синтеза и результаты изучения строения N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты.

Синтез проводили взаимодействием оксида серы(IV) с водным раствором смеси трет-бутиламина и формальдегида и получали N-(трет-бутил)аминометансульфокислоту с количественным выходом. Ее состав и строение доказано методами масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии, а также данными рентгеноструктурного исследования.

Данные ИК спектроскопии полученного соединения указывают на реализацию цвиттер-ионной структуры, как и в ранее изученных аналогах [6, 7].

На рис. 1 показан общий вид молекулы N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты; длины связей и валентные углы приведены в табл. 1.

При упаковке базисных единиц в кристаллической структуре образуются водородные связи N–H...O между аммонийной группой одной молекулы и кислородным атомом сульфогруппы соседней молекулы, связанной с первой винтовой осью. Такие водородные связи приводят к образованию

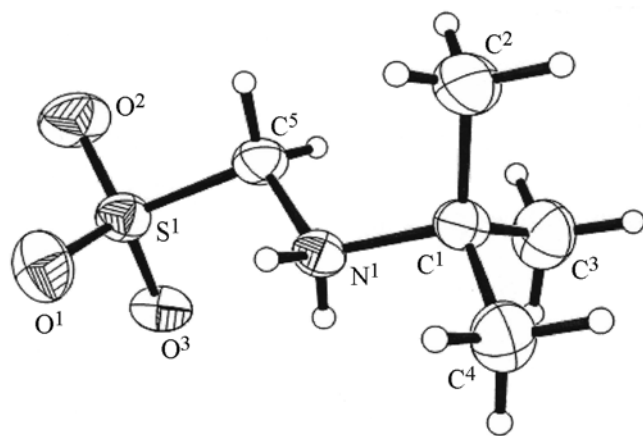


Рис. 1. Общий вид молекулы N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты (уровень вероятности – 50%).

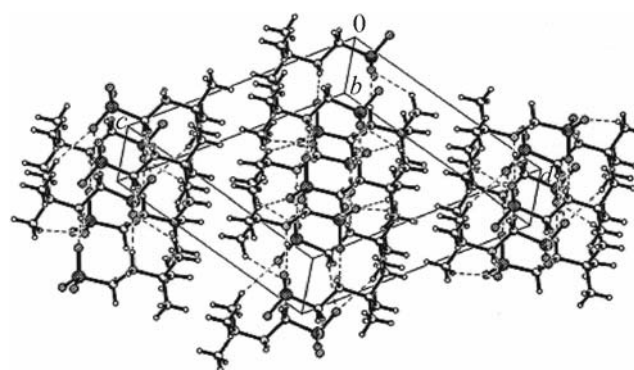


Рис. 2. Кристаллическая упаковка и система водородных связей в молекуле N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

Таблица 1

Длины связей и валентные углы в структуре N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град
S ¹ –O ²	1.421(3)	O ² S ¹ O ³	113.98(18)	N ¹ C ⁵ S ¹	111.4(2)
S ¹ –O ³	1.453(3)	O ² S ¹ O ¹	114.63(19)	C ³ C ¹ N ¹	109.1(3)
S ¹ –O ¹	1.459(3)	O ³ S ¹ O ¹	111.14(16)	C ³ C ¹ C ²	113.0(3)
S ¹ –C ⁵	1.761(4)	O ² S ¹ C ⁵	104.93(18)	N ¹ C ¹ C ²	108.0(3)
N ¹ –C ⁵	1.488(5)	O ³ S ¹ C ⁵	106.29(18)	C ³ C ¹ C ⁴	111.0(4)
N ¹ –C ¹	1.521(5)	O ¹ S ¹ C ⁵	104.87(18)	N ¹ C ¹ C ⁴	105.3(3)
C ¹ –C ³	1.513(5)	C ⁵ N ¹ C ¹	117.3(3)	C ² C ¹ C ⁴	110.2(3)
C ¹ –C ²	1.524(5)				
C ¹ –C ⁴	1.532(5)				

бесконечных цепей молекул, вытянутых вдоль кристаллографической оси [010] (рис. 2). Между соседними цепями водородных связей нет, наблюдаются только укороченные контакты C–H...O. Характеристики водородных связей приведены в табл. 2.

Таким образом, на примере взаимодействия компонентов системы SO₂–(CH₃)₃CNH₂–CH₂O–H₂O подтверждена возможность прямого синтеза N-производных аминометансульфокислоты путем конденсации, сопровождаемой окислением S(IV)→S(VI).

Таблица 2

Характеристики водородных связей D–H...A в молекуле N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атома A
	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)		
N ¹ H ^{1A} ...O ₁	0.82(3)	2.03(4)	2.829(4)	166(4)	–x + 1/2, y + 1/2, –z + 1/2
N ¹ H ^{1B} ...O ₃	0.93(3)	1.93(3)	2.862(4)	175(3)	–x + 1/2, y – 1/2, –z + 1/2

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы(IV) после предварительной очистки и осушки согласно методике [9]. трет-Бутиламин и параформ классификации Ч – коммерческие реактивы – использовали без предварительной очистки.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) в области 4000–350 см⁻¹; образцы готовили в виде таблеток с KBr. Масс-спектры снимали на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ). Анализ на углерод, водород и азот проводили с использованием элементного CHN-анализатора; серу определяли по Шённигеру.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Oxford Diffraction (MoK_α-излучение,

графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Расшифровку и уточнение структур проводили с использованием комплекса программ SHELX-97 [8]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза, после чего Н-атомы метильных и метиленовых групп уточняли по модели *наездника*. Водородные атомы, участвующие в образовании водородных связей, уточняли в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения кристалла: $C_5H_{13}NO_3S$, кристалл моноклинный, M 167.22, $P2_1/n$, a 11.528(4), b 6.4185(16), c 12.461(5) Å; β 116.39(5)°, V 825.9(5) Å³ при 293(2) К, Z 4, $d_{\text{выч}}$ 1.345 г/см³, F_{000} 360, кристалл 0.40×0.20×0.02 мм, μ 0.346 мм⁻¹, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ 0.71073 Å, коэффициенты пропускания $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ 0.8740/0.9931; $-13 \leq h \leq 13$, $-7 \leq k \leq 7$, $-14 \leq l \leq 13$, ω -сканирование при $3.66 \leq \theta \leq 24.98^\circ$; 4399 измеренных отражений, из которых 1331 независимых (R_{int} 0.1657), и 625 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, полнота охвата 91.0%; полноматричное уточнение 100 параметров по F^2 : окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям: R_F 0.0519, wR^2 0.0936 (R_F 0.1447, wR^2 0.1336 по всем независимым отражениям), S 0.972, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.199/0.211 \text{ e}/\text{Å}^3$.

N-(трет-Бутил)аминометансульфокислота. К раствору 0.05 моля трет-бутиламина в 20 мл воды добавляли параформ в эквимольном соотношении при охлаждении ($t \leq 10^\circ\text{C}$) и оставляли на 24 ч. Через образовавшуюся гетерогенную смесь барботировали SO_2 до $\text{pH} \leq 1.0$ с последующим выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре до полного испарения воды. Выход 8.35 г (~100%), кристаллическое белое вещество, т. пл. 184–186°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3240 пл (NH), 3020 с, 2997 с, 2845 с, 2816 с (NH, CH); 2682 с, 2583 с, 2455 с, 2362 с (N⁺H), 1624 с [$\delta(\text{N}^+\text{H}_2)$], 1487 с, 1455 с, 1435 пл, 1408 с, 1382 с, 1324 с, 1286 с, 1266 с; 1245 с, 1234 с (SO_2), 1199 пл, 1164 с; 1062 с, 1012 с (SO_2); 878 сл, 852 сл, 800 с, 741 с, 605

с; 549 с (S–O), 520 с, 505 пл, 472 с, 444 с, 418 сл. Масс-спектр (ЭИ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 91 (10), 85 (13), 70 (98), 64 (87) [SO_2]⁺, 59 (50), 57 (100) [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$]⁺, 48 (38), 41 (94), 38 (27), 30 (29). Найдено, %: С 35.20; Н 8.31; N 8.50; S 20.05. $C_5H_{13}NO_3S$. Вычислено, %: С 35.91; Н 7.84; N 8.38; S 19.17. M 167.23.

Список литературы

- [1] Good N.E., Winget G.D., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. // *Biochemistry*. 1966. Vol. 5. N 2. P. 467. DOI: 10.1021/bi00866a011
- [2] Good N.E., Izawa S. // *Methods Enzymol.* 1972. Vol. 24. P. 53. DOI:10.1016/0076-6879(72)24054-x.
- [3] Yu Q., Kandededara A., Xu Y., Rorabacher D.B. // *Analyt. Biochem.* 1997. Vol. 253. N 1. P. 50. DOI:10.1006/abio.1997.2349.
- [4] Long R.D., Hilliard Jr. 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.
- [5] Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva E.S., Andreev S.V. // *Pharm. Chem. J.* 1991. Vol. 25. N 4. P. 272. DOI: 10.1007/BF00772113.
- [6] Хома П.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 834; Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 5. P. 834. DOI: 10.1134/S1070363213050149.
- [7] Хома П.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 525; Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 3. P. 620. DOI: 10.1134/S1070363211030352.
- [8] Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
- [9] Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. С. 438.