

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.49:547.1-304.2:546.224

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ
СПЕКТРЫ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФАТА
ТРИС(ОКСИМЕТИЛ)АМИНОМЕТАНА

© 2014 г. Р. Е. Хома^{*, **}, В. О. Гельмбольдт^{***}, О. В. Шишкин^{****, *****},
В. Н. Баумер^{****, *****}, А. А. Эннан^{*}

^{*}Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, Одесса

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

^{***}Одесский национальный медицинский университет

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

^{*****}Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

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

Поступила в редакцию 02.04.2013 г.

Синтезировано и изучено комплексом экспериментальных методов (элементный анализ, ИК- и КР-спектроскопия, масс-спектрометрия, термогравиметрия) перспективное в применении соединение – сульфат трис(оксиметил)аминометана ((TRISH)₂SO₄, C₈H₂₄N₂O₁₀S).

DOI: 10.7868/S0044457X14010061

Трис(оксиметил)аминометан (НОСН₂)₃CNH₂ (TRIS) применяется в качестве лиганда в синтезе координационных соединений, а также как компонент буферных систем в биохимических исследованиях [1–3]. Кроме того, соединения на основе TRIS представляют интерес в связи с возможностью их использования в качестве электрооптических материалов и материалов нелинейной оптики [4, 5]. Для TRIS синтезированы и охарактеризованы соли с рядом минеральных и органических кислот, например гексафторосиликат (TRISH)₂SiF₆ [6, 7], в то время как сведения о строении и свойствах сульфата протонированной формы TRIS в литературе отсутствуют. В настоящем сообщении обсуждаются условия синтеза, строение, спектральные характеристики и термические превращения сульфата (TRISH)₂SO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфата трис(оксиметил)аминометана (I). В термостатируемую ячейку заливали раствор TRIS (0.05 моль) в 10 мл воды и в режиме барботирования пропускали через него газообразный SO₂ при 0°С со скоростью 50 мл/мин до pH < 1.0. Раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре на воздухе до испарения воды. Выделенный кристаллический продукт I белого цвета (16.65 г, выход 97.9%) не подвергали дополнительной очистке.

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного СНN-анализатора, серы – по Шенигеру [8]. Рентгеноструктурный анализ 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 [9]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза и уточнены по модели “наездника”. ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (диапазон 4000–350 см⁻¹, образцы – в виде таблеток с KBr); спектры КР – на спектрометре ДФС-24 (возбуждение от полупроводникового лазера, длина волны 532 нм, интерференционный монохроматор); масс-спектры EI – на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Термогравиметрические эксперименты проводили на дериватографе OD-102 системы F. Paulik–J. Paulik–L. Erdey (образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000°С со скоростью 10 град/мин; навеска вещества 100 мг, держатель образца – платиновый тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия).

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения для структуры I: C₈H₂₄N₂O₁₀S, M_r = 340.35; тригональная сингония, пр. гр. P-3, a = 15.1249(12), c = 7.6213(7) Å, V = 1509.9(2) Å³ при T = 293(2) К, Z = 4; ρ = 1.497 г/см³; F₀₀₀ = 728; сферический кристалл диаметром

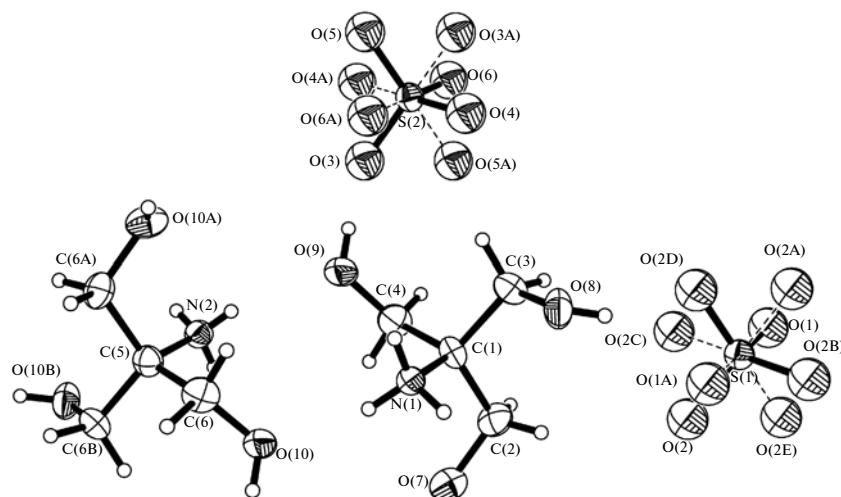


Рис. 1. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в структуре I (уровень вероятности 50%). Симметрически эквивалентные атомы обозначены буквами А–Е. Связи в разупорядоченных компонентах сульфат-ионов показаны штрихами.

0.3 мм; $\mu = 0.266 \text{ мм}^{-1}$ ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$); коэффициент пропускания $T = 0.925$; $-10 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-9 \leq l \leq 8$; ω -сканирование при $3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$, 3285 измеренных отражений, из которых 1817 независимых ($R_{\text{int}} = 0.039$) и 458 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, полнота охвата 91.7%; полноматричное уточнение 135 параметров по F^2 : окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям: $R_F = 0.049$, $wR^2 = 0.166$ ($R_F = 0.091$, $wR^2 = 0.191$ по всем независимым отражениям); $S = 0.990$; $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.33/0.41 \text{ e/\AA}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав соединения I установлен по данным элементного анализа.

	C	N	S	H
Найдено, %:	28.91;	8.45;	9.18;	7.25.
Для $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$				
вычислено, %:	28.23;	8.23;	9.24;	7.11.

Координаты атомов, основные геометрические характеристики и параметры водородных связей структуры приведены в табл. 1, 2 и 3 соответственно.

Взаимное расположение структурных единиц вещества показано на рис. 1. Структура I интересна тем, что в общем положении в независимой части элементарной ячейки находится только один катион – базисный $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_3^+$ (атомы N(1), C(1)–C(4), O(7)–O(9) и связанные с ними атомы водорода на рис. 1), второй катион находится на оси третьего порядка, оба сульфат-иона находятся в частных по-

ложениях на осях третьего порядка и в центрах симметрии и поэтому разупорядочены. В результате для формульной единицы вещества $(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_3^+)_2(\text{SO}_4^{2-})$ наблюдается нетипичное для тригональной ячейки число таких единиц $Z = 4$. Расположение сульфат-ионов (более тяжелых рассеивающих единиц) в частных положениях приводит к появлению псевдопериода $a' = a/2$, а их разупорядочение – к заметному повышению диффузного фона рассеянного рентгеновского излучения, в результате чего число наблюдаемых отражений с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$ является небольшим независимо от времени экспозиции при съемке.

Упаковка структурных единиц в решетке показана на рис. 2. Видно, что трехмерная сетка водородных связей в кристалле (см. также табл. 3) образуется только между катионами; сульфат-ионы в этих связях не участвуют, что согласуется с фактом разупорядочения анионов в структуре.

Масс-спектр I: $[\text{M}_{\text{TRIS}}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ ($m/z = 90$, $I = 100\%$); $m/z = 72$, $I = 24\%$; $m/z = 60$, $I = 53\%$; $m/z = 44$, $I = 18\%$; $m/z = 42$, $I = 43\%$; $m/z = 30$, $I = 40\%$.

Результаты анализа колебательных спектров TRIS и соединения I приведены в табл. 4.

В колебательном спектре свободного иона SO_4^{2-} (симметрия T_d) активны следующие колебания: $\nu_1(A_1, \text{KP}) - 983 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E, \text{KP}) - 450 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F_2, \text{ИК, KP}) - 1105 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(F_2, \text{ИК, KP}) - 611 \text{ см}^{-1}$ [10].

По данным PCA, ионы SO_4^{2-} в кристаллической структуре I искажены – имеет место локальная симметрия C_1 (согласно расположению сульфат-

Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые поправки ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре I

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
S(1)	0	10000	0	28(1)
S(2)	0	5000	0	28(1)
O(1)	0	10000	-1987(4)	52(1)
O(2)	1059(1)	10519(2)	603(2)	52(1)
O(3)	1059(2)	5522(1)	595(3)	52(1)
O(4)	-516(1)	5554(2)	602(3)	52(1)
O(5)	-550(1)	3932(2)	581(3)	52(1)
O(6)	-3(1)	4989(1)	-2003(3)	52(1)
O(7)	3257(1)	9960(1)	3362(1)	36(1)
O(8)	45(1)	8298(1)	3360(1)	38(1)
O(9)	1698(1)	6742(1)	3361(1)	38(1)
O(10)	3293(1)	8250(1)	6641(1)	37(1)
N(1)	1663(1)	8332(1)	5034(1)	25(1)
N(2)	3333	6667	4977(2)	26(1)
C(1)	1670(1)	8336(1)	3074(2)	27(1)
C(2)	2318(1)	9442(1)	2442(2)	35(1)
C(3)	567(1)	7882(1)	2429(2)	35(1)
C(4)	2112(1)	7676(1)	2435(2)	36(1)
C(5)	3333	6667	6930(3)	29(1)
C(6)	2882(1)	7320(1)	7559(2)	34(1)
H(7)	3731	10125	2674	55
H(8)	-77	8649	2695	57
H(9)	1338	6269	2699	57
H(10)	3633	8724	7313	56
H(1A)	1553	8824	5422	37
H(1B)	2263	8439	5429	37
H(1C)	1169	7730	5417	37
H(2)	3748	7173	4649	40
H(2A)	2453	9445	1197	42
H(2B)	1941	9798	2613	42
H(3A)	569	8023	1187	42
H(3B)	209	7147	2583	42
H(4A)	1969	7537	1194	43
H(4B)	2847	8050	2585	43
H(6A)	2147	6942	7400	41
H(6B)	3019	7459	8802	41

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)	1.514(3)	O(7)–C(2)	1.4171(15)	N(2)–C(5)	1.488(3)
S(1)–O(2)	1.4611(18)	O(8)–C(3)	1.4204(16)	C(1)–C(4)	1.5312(19)
S(2)–O(3)	1.4598(19)	O(9)–C(4)	1.4152(15)	C(1)–C(3)	1.5336(16)
S(2)–O(5)	1.468(2)	O(10)–C(6)	1.4077(15)	C(1)–C(2)	1.5340(17)
S(2)–O(4)	1.475(2)	N(1)–C(1)	1.4934(16)	C(5)–C(6)	1.5316(16)
S(2)–O(6)	1.527(2)				
Угол	ω, град		Угол	ω, град	
O(2)#1S(1)O(2)	110.59(7)		C(4)C(1)C(3)	109.79(10)	
O(2)S(1)O(1)	108.33(7)		N(1)C(1)C(2)	108.52(10)	
O(3)S(2)O(5)	111.49(11)		C(4)C(1)C(2)	111.19(11)	
O(3)S(2)O(4)	110.25(11)		C(3)C(1)C(2)	110.25(12)	
O(5)S(2)O(4)	111.20(11)		O(7)C(2)C(1)	111.40(11)	
O(3)S(2)O(6)	108.25(10)		O(8)C(3)C(1)	111.30(11)	
O(5)S(2)O(6)	107.00(10)		O(9)C(4)C(1)	111.89(11)	
O(4)S(2)O(6)	108.49(11)		N(2)C(5)C(6)	108.25(10)	
N(1)C(1)C(4)	108.66(11)		C(6)#2C(5)C(6)	110.67(9)	
N(1)C(1)C(3)	108.36(10)		O(10)C(6)C(5)	111.87(11)	

Симметрические преобразования для получения эквивалентных атомов: #1 $-y + 1, x - y + 2, z$; #2 $-y + 1, x - y + 1, z$.

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(7)–H(7)...O(6)	0.82	2.10	2.818(2)	146.4	$x - y + 1, x + 1, -z$
O(7)–H(7)...O(4)	0.82	2.75	3.378(2)	135.0	$x - y + 1, x + 1, -z$
O(7)–H(7)...O(5)	0.82	1.88	2.659(2)	159.3	$-x + y, -x + 1, z$
O(8)–H(8)...O(2)	0.82	1.88	2.647(2)	155.2	$-x + y - 1, -x + 1, z$
O(8)–H(8)...O(2)	0.82	2.74	3.386(2)	136.5	$y - 1, -x + y, -z$
O(9)–H(9)...O(6)	0.82	2.03	2.7895(19)	153.1	$-x, -y + 1, -z$
O(9)–H(9)...O(3)	0.82	1.88	2.646(2)	153.9	
O(9)–H(9)...O(5)	0.82	2.72	3.363(2)	136.5	$-x, -y + 1, -z$
O(10)–H(10)...O(6)	0.82	2.07	2.810(2)	150.8	$-x + y, -x + 1, z + 1$
O(10)–H(10)...O(3)	0.82	2.74	3.384(2)	136.4	$-x + y, -x + 1, z + 1$
O(10)–H(10)...O(4)	0.82	1.88	2.651(2)	156.4	$x - y + 1, x + 1, -z + 1$
N(1)–H(1A)...O(8)	0.89	1.95	2.8103(13)	161.0	$x - y + 1, x + 1, -z + 1$
N(1)–H(1B)...O(10)	0.89	1.95	2.8100(14)	161.6	
N(1)–H(1C)...O(7)	0.89	1.95	2.8028(13)	161.3	$y - 1, -x + y, -z + 1$
N(2)–H(2)...O(9)	0.75	2.09	2.8159(12)	162.6	$-x + y, -x + 1, z$

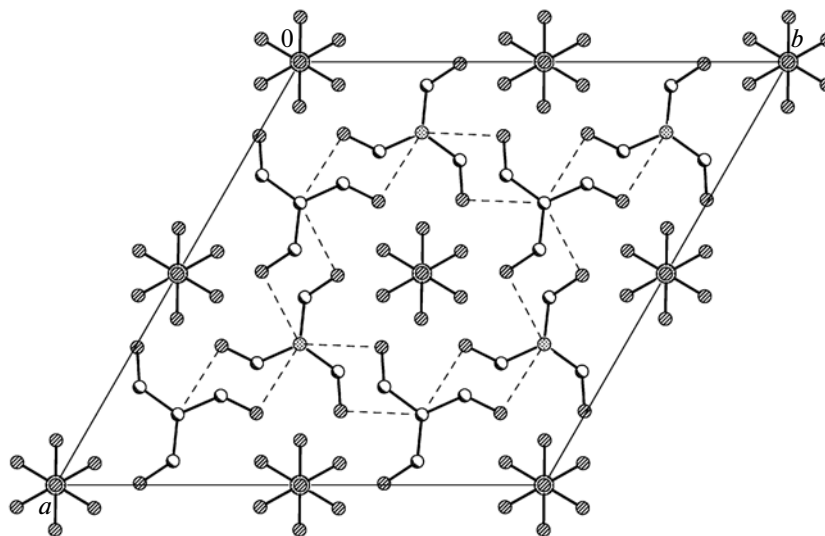


Рис. 2. Проекция x_0y_0 структуры I (атомы водорода не показаны). Водородные связи изображены штриховыми линиями.

фат-ионов в структуре, их симметрия C_{3i}), что приводит к изменению правил отбора в ИК- и КР-спектрах соли. В спектре КР I в области проявления частот асимметричных валентных колебаний иона SO_4^{2-} найдены линии средней интенсивности (1129, 1036 cm^{-1}) и интенсивная линия (1056 cm^{-1}), которые можно отнести к компонентам расщепления трижды вырожденного колебания $\nu_3(F_2)$. В ИК-спектре им соответствуют новая полоса средней интенсивности при 1131 cm^{-1} и сильная сложная полоса ~ 1036 cm^{-1} , включающая, по-видимому, колебания $\nu(CO)$ и $\nu(CN)$.

Понижение симметрии иона SO_4^{2-} сопровождается появлением в ИК-спектре I полосы полностью симметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$ при 990 cm^{-1} . В спектре КР эти колебания представлены линией при 978 cm^{-1} .

Три компоненты асимметричного деформационного колебания ν_4 иона SO_4^{2-} проявляются в ИК-спектре I в виде достаточно интенсивной дублетной полосы с максимумами при 618 и 598 cm^{-1} и четко разрешенного плеча при 578 cm^{-1} . Эти полосы легко интерпретируются при сопоставлении ИК-спектров I и TRIS. В спектре КР указанные колебания присутствуют в виде двух линий средней интенсивности при 607 и 580 cm^{-1} .

ИК-спектр I в области 526–423 cm^{-1} , характерной для частот симметричных деформационных колебаний иона SO_4^{2-} и внеплоскостных деформационных колебаний катиона, содержит четыре малоинтенсивные полосы (табл. 4), тогда как в спектре КР обнаружены только две линии слабой

интенсивности при 456 и 411 cm^{-1} . Это позволяет отнести полосы в ИК-спектре при 490 и 423 cm^{-1} к расщепленным компонентам колебания $\nu_2(E)$, а полосы 526 и 514 cm^{-1} — к скелетным колебаниям катиона, которые в спектрах КР, как правило, не проявляются.

Из собственных колебаний катиона в ИК-спектре I отметим наличие широкой полосы $\nu(OH)$ с максимумом ~ 3400 cm^{-1} , высокочастотный сдвиг которой при переходе от спектра TRIS к спектру I обусловлен перераспределением систем Н-связей. В области 3290–2365 cm^{-1} наблюдаются широкие структурированные полосы валентных колебаний NH_3^+ -групп, участвующих в Н-связывании. Колебания $\delta_{as,s}(NH_3^+)$ проявляются в виде двух сравнительно интенсивных полос при 1632 и 1552 cm^{-1} . В спектре КР колебаниям $\nu(NH_3^+)$ соответствуют линии средней интенсивности при 3096 и 2771 cm^{-1} ; малоактивные в спектрах КР колебания $\delta(NH_3^+)$ фиксируются в виде линии слабой интенсивности при 1648 cm^{-1} .

Судя по данным термогравиметрии, термолиз соединения I сопровождается плавлением соли (эндоэффект при 130–155 $^{\circ}C$, не сопровождаемый потерей массы) с последующим элиминированием в газовую фазу 1 моля H_2SO_4 (продуктов ее разложения; эндоэффект при 225–260 $^{\circ}C$, $\Delta m_{\text{эксп}} = 27.5\%$, $\Delta m_{\text{расч}} = 28.8\%$) [11] и продуктов деструкции TRIS (эндоэффект при $t_{\text{макс}} = 285^{\circ}C$). Обращают на себя внимание очевидные аналогии в термическом поведении солей I и $(TRISH)_2SiF_6$ [6]: гексафторосиликат плавится (эндоэффект при

Таблица 4. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос (линий) поглощения в ИК-спектрах и спектрах КР TRIS и I

TRIS ИК	Отнесение*	(TRISH) ₂ SO ₄ (I)	
		ИК	КР
3370 с. 3330 пл. 3300 с. 3200 ср.ш.	$\nu(\text{OH}), \nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_2),$ $\nu(\text{NH}_3^+)$	3400 с.ш. 3290 пл. 3230 с.ш. 3000 с.	 3096 ср.
2670 ср.ш.	$\nu(\text{NH}_3^+)$	2705 пл. 2600 пл. 2365 ср.	2771 ср.
1600 с.	$\delta_{\text{as,s}}(\text{NH}_2),$ $\delta_{\text{as,s}}(\text{NH}_3^+),$	1632 с. 1552 с.	1648 сл.
1500 пл. 1400 сл.	$\delta(\text{CNH})$		
1340 ср. 1310 ср. 1295 ср. 1260 сл.	$\delta(\text{COH}), \tau(\text{CH}_2),$ $\rho(\text{NH}_3^+), \nu(\text{CC})$	1343 сл. 1295 ср. 1245 сл.	 1306 ср.
1215 ср.	$\omega(\text{NH}_2), \omega(\text{NH}_3^+)$	1195 пл.	1206 ср.
1175 ср.	$\omega(\text{CH}_2)$	1150 ср.	1154 сл.
1090 ср. 1075 ср.	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CN}),$ $\nu_3(\text{SO}_4)$	1131 ср. 1065 с.	1129 ср. 1066 ср. 1056 с.
1040 с.		1036 с.	1036 ср.
1020 ср.	$\nu(\text{CC})$		
	$\nu_1(\text{SO}_4)$	990 ср.	978 ср.
960 ср.		944 с.	965 с. 925 ср.
915 сл. 890 ср. 805 ср.	$\rho(\text{NH}_2), \rho(\text{NH}_3^+),$ $\rho(\text{CH}_2),$	915 ср. 870 ср.	914 ср.
785 ср.	$\delta(\text{COH}), \delta(\text{CCC}),$ $\tau(\text{CO})$	787 сл. 686 сл. 676 сл.	765 с. 696 ср.
630 ср.		618 ср. 598 ср. 578 пл.	607 ср. 580 ср.
520 сл.		526 сл. 514 сл.	
470 сл. 445 сл.	$\delta(\text{NCC}), \delta(\text{CCO}),$ $\nu_2(\text{SO}_4)$	490 сл. 423 сл.	456 сл. 411 сл.

* Деформационные колебания: δ – ножничное, ω – веерное, τ – крутильное, ρ – маятниковое.

145–161°C) и разлагается с выделением в газовую фазу 1 моля SiF₄ и 2 молей HF (эндоэффект при 200–268°C). Тепловые эффекты в более высокой области температур связаны с процессами кипения и разложения TRIS. Отмеченный факт согласуется с близостью кислотных характеристик серной и кремнефтороводородной кислот и, как следствие, практически одинаковой термической устойчивостью соответствующих “ониевых” солей.

В заключение отметим, что структурно близкие к TRIS этаноламины в аналогичных условиях взаимодействия с оксидом серы(IV) образуют гидросульфитные (сульфитные) “ониевые” соли [12, 13]. Очевидно, что для выяснения вопроса взаимосвязи строения органического основания I и состава соответствующего “ониевого” продукта взаимодействия в системах SO₂–L–H₂O, контактирующего с кислородом воздуха (сульфитная, гидросульфитная или сульфатная форма), необходимо проведение дополнительных исследований на широком круге оснований различных структурных классов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamura T., Nagasawa T., Yu F. et al. // Appl. Environ. Microbiol. 1994. V. 60. № 12. P. 4630.
2. Danel F., Paetzel M., Strynadka N.C.J., Page M.G.P. // Biochemistry. 2001. V. 40. P. 9412.
3. Kisilevsky R., Szarek W., Weaver D. Pat. USA № 5972328, 26.10.1999.
4. Tamarit J.Li, Perez-Jubindo M.A., de la Fuente M.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 25. P. 5469.
5. Averbuch-Pouchot M.T. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1994. V. 318. P. 191.
6. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Сохраненко Г.П., Эннан А.А. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 9. С. 1569.
7. Kosturek B., Czaplak Z., Waszkowska A. // Z. Naturforsch. 2003. V. 58A. P. 121.
8. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
11. Справочник кислотчика / Под ред. Мамина К.М. Изд. 2-е, доп. и перераб. М.: Химия, 1971. С. 85.
12. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 1. С. 133.
13. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В., Гельмбольдт В.О. // Вопросы химии и хим. технологии. 2013. № 1. С. 136.