

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.224-31:547.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОНОГИДРАТА  
СУЛЬФИТА АМИНОГУАНИДИНИЯ

© 2013 г. Р. Е. Хома\*, \*\*, В. О. Гельмбольдт\*, \*\*\*, В. Н. Баумер\*\*\*\*, О. В. Шишкин\*\*\*\*, Л. В. Короева\*

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

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

\*\*\*Одесский национальный медицинский университет

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

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

Поступила в редакцию 20.07.2012 г.

Взаимодействие оксида серы(IV) с водной суспензией гидрокарбоната аминугуанидиния приводит к получению “ониевого” сульфита состава  $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , охарактеризованного данными РСА, ИК-, масс-спектрометрии. Структура соли стабилизирована множественными Н-связями  $\text{NH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{OH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{NH}\cdots\text{N}$ . Включение пирамидальных  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в систему Н-связей сопровождается понижением их симметрии по сравнению с  $\text{C}_{3v}$ , что находит отражение в усложнении ИК-спектра соли в области проявления колебаний аниона.

DOI: 10.7868/S0044457X13070143

Гуанидин и его функционализированные производные, в частности аминугуанидин, представляют интерес в связи с их ролью в биохимических процессах [1]. Аминугуанидин рассматривается также в качестве перспективного препарата для лечения диабетической нефропатии [2]. Как одноили двухкислотное основание аминугуанидин образует соли с минеральными и органическими кислотами, в том числе структурно охарактеризованные нитрат [3], сульфат [4], гексафторосиликат [5], дигидрофосфат [6], гидротартрат [7]. Нитрат аминугуанидиния находит применение в качестве высокоэнергетического соединения, реагента в синтезе 5-аминотетразола – ключевого продукта в схемах получения замещенных энергоемких тетразолов [8, 9]. Соли аминугуанидиния [3, 6, 7] интенсивно изучаются также в плане поиска новых материалов для нелинейной оптики [10]. В настоящей публикации описаны метод синтеза, результаты изучения строения и спектральных характеристик нового соединения – моногидрата сульфита аминугуанидиния  $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез I.** В термостатируемую ячейку заливали суспензию гидрокарбоната аминугуанидиния (0.05 моль) в 20 мл воды и пропускали через нее газообразный  $\text{SO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  со скоростью 50 мл  $\text{мин}^{-1}$

до  $\text{pH} < 1.0$ . Раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре на воздухе до испарения воды. Выделенный бесцветный кристаллический продукт I (13.50 г, выход 98.5%) не подвергали дополнительной очистке,  $t_{\text{пл}} = 122\text{--}123^\circ\text{C}$ .

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [11].

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 – на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

РСА выполнен на дифрактометре Oxford Diffraction, ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Расшифровка и уточнение структур проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [12]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении с общей тепловой поправкой.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры I:  $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}$ , триклинный,  $M_r = 248.29$ , пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 5.4765(6)$ ,  $b = 14.3832(16)$ ,  $c = 14.8932(14)$  Å,  $\alpha = 69.324(9)^\circ$ ,  $\beta = 89.459(8)^\circ$ ,  $\gamma = 88.633(9)^\circ$ ,  $V = 1097.3(2)$  Å<sup>3</sup> при  $T = 293\text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.503\text{ г/см}^3$ ,

$F_{000} = 528$ , размер кристалла  $0.30 \times 0.15 \times 0.04$  мм,  $\mu = 0.311$  мм<sup>-1</sup> ( $\lambda = 0.71073$  Å), коэффициенты пропускания  $T_{\min}/T_{\max} = 0.912/0.988$ ;  $-6 \leq h \leq 6$ ,  $-15 \leq k \leq 17$ ,  $-16 \leq l \leq 17$ ,  $\omega$ -сканирование при  $3.72^\circ \leq \theta \leq 50.0^\circ$ , 7153 измеренных отражения, из которых 3663 независимых ( $R_{\text{int}} = 0.034$ ) и 3663 наблюдаемых с  $I_{hkl} > 2\sigma(I)$ , полнота охвата 98.5%; полноматричное уточнение 193 параметров по  $F^2$ . Окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям:  $R_F = 0.0417$ ,  $wR^2 = 0.0979$  ( $R_F = 0.0635$ ,  $wR^2 = 0.1064$  по всем независимым отражениям),  $GOOF = 0.980$ ,  $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.213/0.460$  e/Å<sup>3</sup>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав соединения I установлен по данным элементного анализа.

	C	N	S	H
Найдено, %:	9.91;	6.32;	12.52;	6.19.
Для C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S				
вычислено, %:	9.68;	6.50;	12.92;	6.50.

Масс-спектр I: [M]<sup>+</sup> ( $m/z = 74$ ,  $I = 94\%$ ); [SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $m/z = 64$ ,  $I = 74\%$ );  $m/z = 57$ ,  $I = 23\%$ ; [SO]<sup>+</sup> ( $m/z = 48$ ,  $I = 25\%$ );  $m/z = 44$ ,  $I = 19\%$ ;  $m/z = 43$ ,  $I = 64\%$ ;  $m/z = 42$ ,  $I = 14\%$ ;  $m/z = 32$ ,  $I = 100\%$ .

Строение соединения I доказано рентгено-структурным исследованием. Основные геометрические характеристики и параметры водородных связей структуры приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Взаимное расположение базисных единиц показано на рис. 1. Во всех аминогуанидиниевых фрагментах концевые гидразиновые атомы азота находятся в пирамидальной конфигурации, в

Таблица 1. Длины связей и валентные углы в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
S(1)–O(1)	1.4993(12)	N(5)–N(6)	1.4143(18)
S(1)–O(3)	1.5065(10)	N(7)–C(2)	1.322(2)
S(1)–O(2)	1.5087(12)	N(8)–C(2)	1.3150(19)
S(2)–O(4)	1.4864(13)	N(9)–C(3)	1.322(2)
S(2)–O(6)	1.4975(13)	N(9)–N(10)	1.4114(18)
S(2)–O(5)	1.4978(10)	N(11)–C(3)	1.3126(18)
N(1)–C(1)	1.3194(17)	N(12)–C(3)	1.318(2)
N(1)–N(2)	1.4119(17)	N(13)–C(4)	1.334(2)
N(3)–C(1)	1.3303(19)	N(13)–N(14)	1.4122(18)
N(4)–C(1)	1.3123(19)	N(15)–C(4)	1.327(2)
N(5)–C(2)	1.3332(17)	N(16)–C(4)	1.3160(19)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(1)S(1)O(3)	106.23(7)	N(4)C(1)N(3)	120.27(12)
O(1)S(1)O(2)	105.99(7)	N(1)C(1)N(3)	118.31(13)
O(3)S(1)O(2)	105.36(6)	N(8)C(2)N(7)	121.18(12)
O(4)S(2)O(6)	106.35(8)	N(8)C(2)N(5)	120.85(14)
O(4)S(2)O(5)	107.26(7)	N(7)C(2)N(5)	117.97(14)
O(6)S(2)O(5)	105.85(7)	N(11)C(3)N(12)	121.18(14)
C(1)N(1)N(2)	118.72(12)	N(11)C(3)N(9)	120.64(14)
C(2)N(5)N(6)	118.88(12)	N(12)C(3)N(9)	118.17(13)
C(3)N(9)N(10)	119.44(12)	N(16)C(4)N(15)	121.02(14)
C(4)N(13)N(14)	118.44(12)	N(16)C(4)N(13)	120.78(14)
N(4)C(1)N(1)	121.41(13)	N(15)C(4)N(13)	118.21(13)

остальных NH- и NH<sub>2</sub>-группах наблюдается планарное окружение атома азота. Каждая из аминогуанидиниевых групп является плоской в пределах 0.02 Å. Атомы серы в сульфит-ионах имеют пирамидальную конфигурацию.

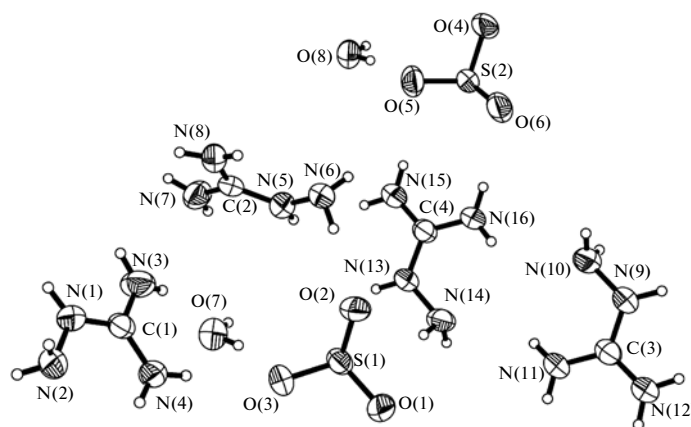


Рис. 1. Нумерация базисных атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в структуре I (уровень вероятности 50%).

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(7)–H(7D)...O(3)	0.793(7)	2.221(5)	2.9527(17)	153.6(9)	$x, y, z$
O(7)–H(7C)...O(3)	0.776(6)	2.121(4)	2.8589(17)	158.7(10)	$x - 1, y, z$
O(8)–H(8C)...O(6)	0.797(7)	2.342(9)	3.0784(17)	154.1(12)	$x - 1, y, z$
O(8)–H(8C)...O(5)	0.797(7)	2.368(6)	2.9948(16)	136.2(8)	$x - 1, y, z$
O(8)–H(8D)...O(5)	0.799(6)	1.983(6)	2.7719(16)	169.1(11)	$x, y, z$
N(1)–H(1)...O(4)	0.882(4)	1.903(5)	2.7842(17)	175.8(7)	$-x, -y + 1, -z + 1$
N(2)–H(2A)...O(7)	0.848(3)	2.261(4)	3.0694(17)	159.3(7)	$-x + 1, -y, -z + 1$
N(2)–H(2B)...O(4)	0.848(4)	2.515(4)	3.3376(19)	163.7(5)	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
N(3)–H(3A)...O(7)	0.819(3)	2.103(3)	2.8769(16)	157.5(9)	$x, y, z$
N(3)–H(3B)...O(5)	0.817(3)	2.383(5)	3.1656(19)	160.5(9)	$-x, -y + 1, -z + 1$
N(4)–H(4A)...O(3)	0.818(3)	2.229(4)	3.0059(14)	158.7(6)	$x, y, z$
N(4)–H(4B)...N(2)	0.817(3)	2.433(6)	3.1438(18)	146.1(8)	$-x + 2, -y, -z + 1$
N(5)–H(5)...O(2)	0.882(5)	2.031(5)	2.8480(17)	153.6(6)	$x - 1, y, z$
N(6)–H(6A)...O(2)	0.850(3)	2.119(4)	2.9576(17)	169.2(5)	$x, y, z$
N(6)–H(6B)...O(8)	0.851(3)	2.273(4)	3.0809(16)	158.5(8)	$x + 1, y, z$
N(7)–H(7A)...O(8)	0.817(3)	2.035(3)	2.8307(16)	164.6(10)	$-x - 1, -y + 1, -z + 1$
N(7)–H(7B)...O(2)	0.817(3)	2.499(5)	3.1483(15)	137.2(8)	$x - 1, y, z$
N(7)–H(7B)...O(3)	0.817(3)	2.596(6)	3.3628(19)	156.8(9)	$x - 1, y, z$
N(8)–H(8A)...O(5)	0.816(3)	2.234(4)	3.0163(15)	160.8(6)	$-x, -y + 1, -z + 1$
N(8)–H(8B)...N(6)	0.818(3)	2.462(7)	3.1627(19)	144.3(8)	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$
N(9)–H(9)...O(6)	0.882(4)	1.960(5)	2.8359(17)	171.8(14)	$-x + 1, -y + 2, -z$
N(10)–H(10A)...O(4)	0.848(3)	2.625(4)	3.3899(17)	150.7(5)	$-x, -y + 2, -z$
N(11)–H(11A)...O(1)	0.816(3)	2.140(3)	2.9478(18)	170.5(4)	$-x + 2, -y + 1, -z$
N(11)–H(11B)...N(14)	0.818(3)	2.501(5)	3.2375(18)	150.4(6)	$x, y, z$
N(12)–H(12A)...O(4)	0.817(3)	1.973(3)	2.7906(16)	179.1(7)	$-x + 1, -y + 2, -z$
N(12)–H(12B)...O(3)	0.816(3)	2.093(4)	2.8986(18)	169.1(6)	$-x + 2, -y + 1, -z$
N(13)–H(13)...O(1)	0.881(5)	2.016(5)	2.8912(18)	172.7(15)	$x - 1, y, z$
N(14)–H(14B)...O(1)	0.848(4)	2.267(4)	3.0931(18)	164.8(7)	$-x + 1, -y + 1, -z$
N(15)–H(15A)...O(2)	0.819(3)	1.986(3)	2.7954(16)	169.8(7)	$x - 1, y, z$
N(15)–H(15B)...O(5)	0.817(3)	2.189(4)	2.9874(19)	165.4(6)	$x, y, z$
N(16)–H(16A)...O(6)	0.818(3)	2.117(3)	2.9253(19)	169.7(5)	$x, y, z$
N(16)–H(16B)...N(10)	0.816(3)	2.474(5)	3.1479(18)	140.7(6)	$x, y, z$

В кристаллической структуре I наблюдается образование большого числа водородных связей с участием аминокванидиниевых групп, сульфит-ионов и молекул воды, которые показаны на рис. 2. За счет H-связей в кристалле образуется трехмерный каркас.

Результаты анализа ИК-спектра I приведены в табл. 3. Отнесение колебаний катиона аминокванидиния проведено с использованием данных [6, 13]. Широкая интенсивная полоса в ИК-спектре с четко выраженными шестью максимумами в области 3420–2500 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями

$\nu(\text{OH})$  и  $\nu(\text{NH})$  молекул воды и катиона аминогуанидиния. Происхождение сложной полосы с максимумами при 2361, 2349 и 2332  $\text{см}^{-1}$  объясняется, по-видимому, наличием Н-связей типа  $\text{HOH}\cdots\text{OSO}_2$  в структуре “ониевого” сульфита.

В интервале 1750–1500  $\text{см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса при 1671  $\text{см}^{-1}$  с плечом при 1708  $\text{см}^{-1}$ , очевидно, относящаяся к характерным для этой области перекрывающимся ножничным деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$ -групп и молекул воды. В соответствии с [6, 13] полосы около 1461, 1420 и 1383  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к смешанным валентно-деформационным колебаниям  $\nu(\text{CN})$  и  $\delta(\text{CNH})$ .

Согласно [14], колебания пирамидального  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона (идеализированная симметрия  $\text{C}_{3v}$ ) в ИК-спектрах проявляются в виде трех характеристических групп полос. Первая группа – полосы симметричных и асимметричных дважды вырожденных колебаний  $\nu_s(\text{SO})$  ( $A_1$ ) и  $\nu_{as}(\text{SO})$  ( $E$ ) при 967 и 933  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В спектре I к этим колебаниям следует отнести интенсивную полосу с максимумом при 931  $\text{см}^{-1}$ , полосу средней интенсивности около 1008  $\text{см}^{-1}$  и плечо около 1084  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичные полосы отсутствуют в ИК-спектрах других солей аминогуанидиния, например, в изученных нами спектрах хлорида и гидрокарбоната. Наличие трех полос поглощения  $\nu(\text{SO})$  в ИК-спектре I вместо ожидаемых двух для свободного  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона согласуется с данными РСА о понижении симметрии иона в кристаллах комплекса, в результате чего в ИК-спектре наблюдаются полосы расщепленных компонент колебания  $\nu_{as}(\text{SO})$ .

Вторая группа – полоса симметричных деформационных колебаний  $\delta_s(\text{SO}_3^{2-})$  ( $A_1$ ) при 620  $\text{см}^{-1}$ . В спектре I полоса  $\delta_s(\text{SO}_3^{2-})$  аниона входит в сложную полосу средней интенсивности в области 672–620  $\text{см}^{-1}$ , куда наряду с полосами деформационных колебаний катиона включены полосы либрационных колебаний воды  $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ .

Третья группа полос относится к дважды вырожденным неплоскостным деформационным колебаниям  $\delta_d(\text{SO}_3^{2-})$  ( $E$ ) при 469  $\text{см}^{-1}$ . Указанное колебание аниона в ИК-спектре I представлено полосой средней интенсивности при 483  $\text{см}^{-1}$  с плечом при 506  $\text{см}^{-1}$ . Небольшая величина расщепления этого колебания ( $\Delta\nu = 23 \text{ см}^{-1}$ ) отражает факт незначительного искажения пирамидальной геометрии сульфит-иона в структуре I.

Таким образом, продуктом взаимодействия в растворах  $\text{SO}_2\text{--H}_2\text{NC(=NH)NHNH}_2\text{--H}_2\text{O}$  является моногидрат сульфита аминогуанидиния  $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , строение которого установлено методом РСА. Структура “ониевого” сульфита

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

ИК-спектр	Отнесение
3420 пл. 3402 с. 3300 с. 3167 ср. 3020 пл. 2873 ср.	$\nu(\text{NH}), \nu(\text{OH})$
2361 ср. 2349 ср. 2332 ср.	$\nu(\text{OH}\cdots\text{OSO}_2)$
1708 пл. 1671 с.	$\delta(\text{NH}_2), \delta(\text{HOH})$
1461 ср. 1420 сл. 1383 сл.	$\delta(\text{CNH}), \nu(\text{CN})$
1250 пл. 1223 ср. 1116 ср.	$\nu(\text{NN}), \nu(\text{CN}), \nu_s(\text{CN}_3), \rho(\text{NH}_2), \delta(\text{CNH})$
1084 пл. 1008 ср. 931 с.	$\nu_{as+s}(\text{SO}_3^{2-})$
771 ср. 711 ср.	$\omega(\text{NH}_2), \delta(\text{CN}_3)$
672 пл. 666 пл. 620 ср.	$\delta_s(\text{SO}_3^{2-}), \rho(\text{NH}_2), \delta(\text{NCN}), \delta(\text{CNN}), \gamma(\text{H}_2\text{O})$
577 ср.	$\tau(\text{NH}_2), \delta(\text{CNH}), \delta(\text{CN}_3)$
506 пл. 483 ср.	$\delta_d(\text{SO}_3^{2-})$

Примечание. Деформационные колебания:  $\delta$  – ножничные,  $\delta_d$  – внеплоскостные;  $\omega$  – веерные;  $\tau$  – крутильные;  $\rho$  – маятниковые;  $\gamma$  – либрационные.

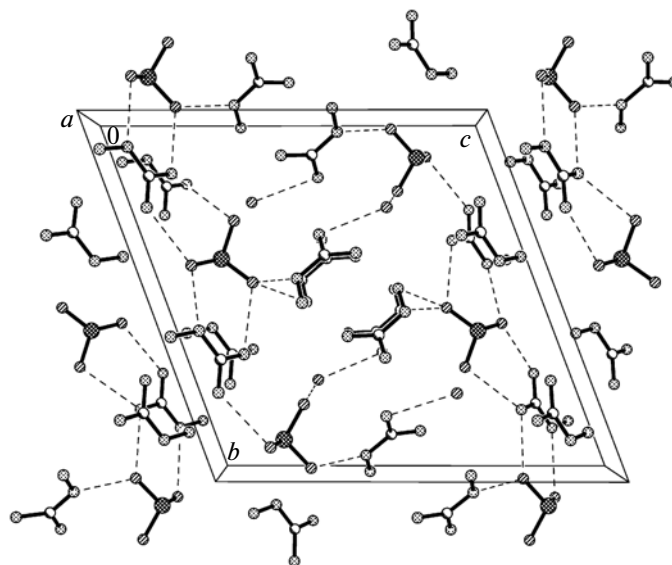


Рис. 2. Система водородных связей в структуре I (атомы водорода не показаны).

стабилизирована системой Н-связей. Вовлечение аниона  $\text{SO}_3^{2-}$  в межионные Н-связи приводит к понижению его симметрии относительно  $C_{3v}$ , что сопровождается усложнением ИК-спектра комплекса в области проявления валентных и деформационных колебаний аниона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленинджер А. Основы биохимии. Т. 2. М.: Мир, 1985. С. 662.
2. Bolton W.K., Emaad Abdel-Rahman // Expert Opinion on Investigation Drugs. 2002. V. 11. № 4. P. 565.
3. Akella A., Keszler D.A. // Acta Crystallogr. 1994. V. 50C. P. 1974.
4. Koskinen M., Mutikainen I., Elo H. // Z. Naturforsch. B. 1994. V. 49. P. 556.
5. Ross C.R. II, Bauer M.R., Nielsonb R.M., Abrahams S.C. // Acta Crystallogr. 1999. V. 55B. P. 246.
6. Němec I., Machačková Z., Teubner K. et al. // J. Solid State. Chem. 2004. V. 117. P. 4655.
7. Machačková Z., Němec I., Teubner K. et al. // J. Mol. Struct. 2007. V. 832. P. 101.
8. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975. 456 с.
9. Островский В.А., Колдобский Г.И. // Рос. хим. журн. 1997. Т. XLI. № 2. С. 84.
10. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. М.: Физматлит, 2004. 512 с.
11. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. P. 112.
13. Давидович Р.Л., Медков М.А., Ризаева М.Д., Буквецкий Б.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1447.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.