

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

© Р. Е. Хома,^{1,2*} В. О. Гельмбольдт,^{1,3} О. В. Шишкин,^{4,5}
В. Н. Баумер,⁴ Л. В. Короева¹

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Украина, 65082, Одесса, ул. Преображенская, 3;
e-mail: rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

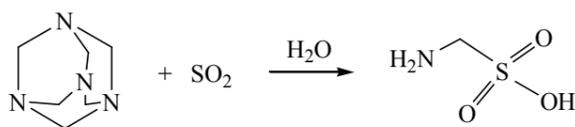
³Одесский национальный медицинский университет

⁴Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков

⁵Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Предложен новый метод синтеза N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты путем взаимодействия в системе $SO_2-H_2NCH_2CH_2OH-CH_2O-H_2O$. Соединение $HO(CH_2)_2NHCH_2SO_3H$ охарактеризовано методами РСА, ИК и масс-спектрологии.

Ранее нами было показано [1], что взаимодействие оксида серы(IV) с гексаметилентетрамином (ГМТА) в водном растворе приводит к получению аминометансульфоновой кислоты.



Предложенный метод имеет ряд преимуществ перед известными из литературы схемами синтеза α -аминоалкансульфокислот, представляющих интерес в связи с проявлением различных видов биологической активности [2, 3]. Поскольку данное взаимодействие может, по-видимому, включать стадию кислотно-катализируемого гидролиза ГМТА с образованием формальдегида и аммиака, была сделана попытка осуществить синтез производных аминометансульфоновой кислоты с использованием в реакции формальдегида и различных аминных компонент. В настоящем сообщении описаны оригинальный метод синтеза, результаты изучения строения и спектральных характеристик N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты $HO(CH_2)_2NHCH_2SO_3H$, продукта взаимодействия в системе оксид серы(IV)–моноэтаноламин–формальдегид–вода.

По данным РСА, соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, a 8.7863(7), b 5.3867(4), c 13.5574(10) Å; α 90, β 96.669(7), γ 90°; V 637.32(8) Å³, T 293 К, Z 4, ρ 1.617 г/см³, $F(000)$ 328, μ 0.453 мм⁻¹ [$\lambda(MoK_\alpha)$ 0.71073 Å], ω -сканирование при $3.60 \leq \theta \leq 50.0^\circ$, 2135 измеренных отражений, из которых 1112 независимых (R_{int} 0.015), окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям: R_F 0.0284, wR^2 0.0823 (R_F 0.0325, wR^2 0.0857 по всем независимым отражениям), S 0.949.

Строение молекулы N-(гидроксиэтил)аминометансульфоновой кислоты показано на рис. 1. Фрагмент $O^1-S^1-C^1-N^1-C^2$ является почти плоским, торсионные углы $C^2N^1C^1S^1$ и $O^1S^1C^1N^1$ составляют 175.70(10) и 178.11(10)°, соответственно. Изгиб цепочки неводородных атомов молекулы можно характеризовать торсионными углами $C^1N^1C^2C^3$ –67.85(17)° и $N^1C^2C^3O^4$ –57.09(17)°. При упаковке в кристалл соседние молекулы ориентированы сульфогруппами в противоположные стороны в направлении оси a , при этом образуется система водородных связей, показанная на рис. 2 (см. таблицу). За счет таких водородных связей в структуре образуются слои в кристаллографических плоскостях (100). Между соседними слоями в направлении [100] водородных связей нет. Видимо, это является

Поступило в Редакцию 19 марта 2012 г.

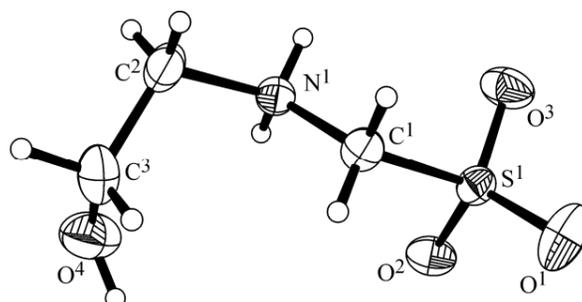


Рис. 1. Общий вид молекулы N-(гидроксиэтил)аминометансульфоновой кислоты (уровень вероятности 50%).

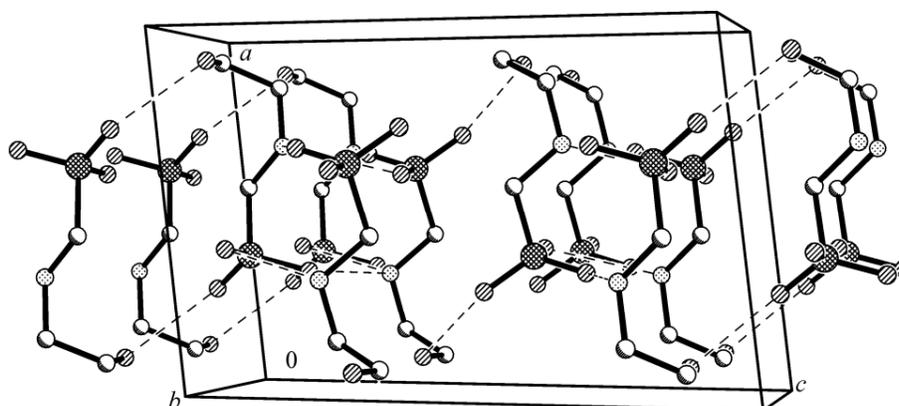


Рис. 2. Система водородных связей в структуре N-(гидроксиэтил)аминометансульфоновой кислоты (атомы водорода не показаны).

Длины и углы водородных связей D–H...A в структуре N-(гидроксиэтил)аминометансульфоновой кислоты

D–H...A	H...A, Å	DHA, град	Операция симметрии
O ⁴ –H ⁴ ...O ¹	1.97(2)	167(2)	$-x + 1, -y, -z + 2$
N ¹ –H ^{1A} ...O ²	2.03(2)	172.6(18)	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$
N ¹ –H ^{1A} ...O ³	2.623(18)	116.2(14)	$-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$
N ¹ –H ^{1B} ...O ³	2.091(16)	151.0(17)	$-x + 1, y - 1/2, -z + 3/2$

причиной того, что кристаллы имеют пластинчатый габитус и очень склонны к двойникованию.

Экспериментальная часть

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 содержания углерода, водорода и азота проводили с использованием элементного CHN-

анализатора, серы – по Шенигеру. PCA 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 в изотропном приближении. Координаты атомов, геометрические параметры молекулы и кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 865839).

N-(Гидроксиэтил)аминометансульфокислота. К раствору 0.10 моль моноэтаноламина в 20 мл во-

ды добавляли параформ в эквимольном соотношении при охлаждении до $\leq 10^\circ\text{C}$ и оставляли на 24 ч. Через полученный раствор барботировали SO_2 до $\text{pH} \leq 1.0$ с последующим выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре до полного испарения воды. Выход 15.5 г (100%), кристаллическое вещество светло-желтого цвета, т. пл. $136\text{--}137^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3434 (OH), 3158, 3096 (NH), 3026, 2968, 2845 (NH, CH), 2694, 2367 (N^+H), 1233, 1201 (SO_2 , ν_{as}), 1062, 1042 (SO_2 , ν_{s}), 548 (S–O). Как и в случае аминотансульфоновой кислоты [1], характеристики ИК спектра указывают на реализацию цвиттер-ионной структуры для N-(гидроксиэтил)аминотансульфонокислоты. Масс-спектр (ЭИ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 86 (7), 72 (15), $[\text{SO}_2]^+$ 64 (100), 48 (42).

Найдено, %: С 21.92; Н 5.62; N 8.85; S 20.87. $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 23.22; Н 5.85; N 9.03; S 20.66. M 155.17.

Список литературы

- [1] Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусилковский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 525.
- [2] 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.
- [3] Грязнов П.И., Катаева О.Н., Наумова О.Е., Мусин Р.З., Альфонсов В.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 599.
- [4] Sheldrick G.M. // Acta Cryst. (A). 2008. Vol. 64. N 1. P. 112.