

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.226'054.4

### СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОНОГИДРАТА СУЛЬФАМАТА МЕТИЛАММОНИЯ. НОВЫЙ ПУТЬ К ПРОИЗВОДНЫМ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2010 г. Р. Е. Хома<sup>\*,\*\*</sup>, А. В. Мазепа<sup>\*\*\*</sup>, В. О. Гельмбольдт<sup>\*\*\*\*,\*\*,</sup>, А. А. Шестака<sup>\*\*</sup>,  
Л. В. Короева<sup>\*\*</sup>, М. Д. Цапко<sup>\*\*\*\*\*</sup>, А. А. Эннан<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина  
E-mail: rek@onu.edu.ua, r\_khoma@farlep.net

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

<sup>\*\*\*</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса

<sup>\*\*\*\*</sup>Одесский государственный медицинский университет, Украина

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

Поступила в редакцию 30.12.2009 г.

В результате редокс-превращений продуктов реакции компонентов системы  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2\text{--SO}_2\text{--H}_2\text{O}$  образуются моногидрат сульфамата метиламмония  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+[\text{OSO}_2\text{NH}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  и элементная сера. Синтезированное соединение охарактеризовано методами ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и масс-спектропии, изучены его некоторые свойства.

Известно, что сульфаминовая кислота ( $\text{HOSO}_2\text{NH}_2$ ), ее соли и производные применяются в качестве лекарственных препаратов [1], дезинфицирующих средств [2], гербицидов [3], реагентов и катализаторов реакций органического синтеза [4–6]; сульфаминовая кислота изготавливается с использованием коррозионноактивных соединений, например, путем взаимодействия олеума и карбамида;  $\text{SO}_3$  и  $\text{NH}_3$  в безводной среде; хлорангидрида серной кислоты,  $\text{SO}_2$  и гидроксиламина [7].

В настоящем сообщении описан оригинальный метод синтеза сульфамата метиламмония, впервые полученного и охарактеризованного в работе [8]. В качестве реагентов нами использованы тиацетамид ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ ) и диоксид серы, в качестве реакционной среды — вода.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Суспензию 0.075 моль (5.63 г) тиацетамида в 5.0 мл воды помещали в реактор объемом 50 мл, охлаждали до  $0^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Затем в течение 1 ч через суспензию осуществляли барботаж  $\text{SO}_2$  со скоростью 50 мл  $\text{мин}^{-1}$ . При этом происходило растворение тиацетамида с одновременным образованием мелкодисперсного осадка бело-желтого цвета. При дальнейшем выдерживании реакционной смеси в течение 2–3 сут происходило дополнительное выделение осадка. Перекристаллизация из бензола полученного нерастворимого в воде осадка приводила к образованию кристаллов желтого цвета (I)

(1.73 г). Декантированный водный раствор выпаривали на воздухе при комнатной температуре до образования белого кристаллического вещества (II) (3.56 г, выход 64.93% по N). Полученный продукт очищали перекристаллизацией из воды.

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора; серы — по Шенигеру [9]. ИК-спектры записывали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) в диапазоне  $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$  (образцы готовили в виде таблеток с KBr); спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали с помощью радиоспектрометра Bruker WM 400; масс-спектры EI — с помощью прибора MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Для измерения удельной электропроводности  $10^{-3}$  моль/л растворов вещества II в абсолютированных  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и дистиллированной воде использовали кондуктометр Эксперт-002. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра типа рН-150М.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы I желтого цвета, судя по данным масс-спектрометрии, представляют собой элементную серу: в масс-спектре указанного продукта регистрируются пики иона  $\text{S}_8^+$  ( $m/z = 256$ ,  $I = 7\%$ ) и фрагментов  $\text{S}_6^+$  ( $m/z = 192$ ,  $I = 8\%$ ),  $\text{S}_5^+$  ( $m/z = 160$ ,

**Таблица 1.** Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах тиаоацетамида и соединения II

Тиаоацетамид	II	Отнесение
	3400 пл.	$\nu(\text{NH}_2)$ , $\nu(\text{NH}_3^+)$
3295 ср.ш.		$\nu(\text{NH}_2)$
	3260 ср.ш.	$\nu(\text{NH}_2)$ , $\nu(\text{NH}_3^+)$
	3140 с.ш.	$\nu(\text{NH}_2)$ , $\nu(\text{NH}_3^+)$
3085 с.		$\nu(\text{NH}_2)$ ,
	3070 пл.	$\nu(\text{NH}_2)$ , $\nu(\text{NH}_3^+)$
2975 ср.		$\nu(\text{CH}_3)$
2921 ср.		$\nu(\text{CH}_3)$
	2670 пл.	$\nu(\text{NH}_2)$ , $\nu(\text{NH}_3^+)$
	1660 ср.	$\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$ , $\delta(\text{NH}_2)$
1650 с.		$\delta(\text{NH}_2)$
	1608 пл.	$\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$ , $\delta(\text{NH}_2)$
	1480 пл.	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1481 с.		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1446 пл.		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1423 сл.		$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
	1402 с.	$\nu(\text{CN})$
1395 пл.		$\nu(\text{CN})$
1368 с.		$\delta_s(\text{CH}_3)$
1305 с.		$r(\text{NH}_2) + [\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CS}) + \delta(\text{NCS})]$
	1240 пл.	$\nu_{as}(\text{S=O})$
	1113 с.	$\nu_s(\text{S=O})$ , $\nu(\text{S-N})$ , $\omega(\text{NH}_2)$
1030 ср.		$r(\text{NH}_2)$ , $r(\text{CH}_3)$
	1020 пл.	$r(\text{NH}_2)$ , $r(\text{NH}_3^+)$ , $r(\text{CH}_3)$
	1000 пл.	$r(\text{NH}_2)$ , $r(\text{NH}_3^+)$ , $r(\text{CH}_3)$
975 с.		$\nu(\text{CS}) + \nu(\text{CC}) + r(\text{CH}_3)$
	980 пл.	$r(\text{NH}_2)$ , $r(\text{NH}_3^+)$ , $r(\text{CH}_3)$
751 ср.		$\nu(\text{CS}) + \nu(\text{CC})$
710 с.		$\omega(\text{NH}_2)$ , $r(\text{NH}_2)$
	670 сл.	$\nu(\text{S-O})$
	618 ср.	$\delta_s(\text{SO}_2)$ , $\delta_s(\text{NSO})$
	542 пл.	$\delta_{as}(\text{NSO}_2)$
513 ср.		$\pi(\text{CC})$
472 ср.		$\delta(\text{NCS})$
	465 сл.	$\delta_s(\text{NSO}_2)$
460 ср.		$\delta(\text{NCS})$

$I = 16\%$ ),  $S_4^+$  ( $m/z = 128$ ,  $I = 18\%$ ),  $S_3^+$  ( $m/z = 96$ ,  $I = 10\%$ ),  $S_2^+$  ( $m/z = 64$ ,  $I = 100\%$ ).

Состав соединения II, по данным элементного анализа:

	C	N	S	H
Найдено, %:	7.89;	19.06;	22.32;	6.31.
Для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$				
вычислено, %:	8.22;	19.17;	21.94;	6.90.

Масс-спектр II содержит пики с  $m/z = 97$ ,  $I = 4\%$  и  $m/z = 80$ ,  $I = 100\%$ , отнесенные нами к молекулярному иону  $[\text{M}]^+[\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}]^+$  сульфаминовой кислоты и фрагменту  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$  соответственно. Такое отнесение подтверждается хорошим совпадением характеристик масс-спектра II и табулированного масс-спектра сульфаминовой кислоты [10].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.75 с (3H,  $\text{NH}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 6.70 с (1H, NH), 7.12 с (1H,  $\text{NH}^+$ ), 7.30 с (1H, NH); ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 100 МГц),  $\delta$ , м.д.: 22.89 с (1C,  $\text{CH}_3$ ).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц) регистрируются сигналы протонов метильной группы (синглет с химсдвигом 1.75 м.д.), а также уширенные за счет обмена с водой сигналы неэквивалентных протонов аминогруппы (6.70, 7.30 м.д.) и аммонийного фрагмента (7.12 м.д.). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  с подавлением протонов фиксируется синглетный сигнал метильной группы (22.89 м.д.).

Результаты ИК-спектроскопического исследования продукта II и для сравнения характеристические частоты кристаллического тиаоацетамида, отнесение которых осуществлялось с учетом данных [11], приведены в табл. 1.

Колебания  $\nu(\text{NH})$  проявляются в виде широкой интенсивной полосы с максимумами 3400, 3260, 3140, 3070 и 2670  $\text{см}^{-1}$ , которая по положению и форме соответствует поглощению групп  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{NH}_3^+$ , участвующих в образовании H-связей [12, 13]. Полосы поглощения около 1660, 1608  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к деформационным колебаниям этих групп. Достаточно четко фиксируется плечо асимметричных деформационных колебаний группы  $-\text{CH}_3$  при 1480  $\text{см}^{-1}$ , в то время как полосы колебаний  $\nu(\text{CH})$  в области 2975–2900  $\text{см}^{-1}$  перекрываются более интенсивным поглощением колебаний  $\nu(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ .

Следует подчеркнуть, что в ИК-спектре II отсутствует характерная для свободного тиаоамида полоса поглощения при 751  $\text{см}^{-1}$  с преимущественным вкладом колебаний  $\nu(\text{CS})$ .

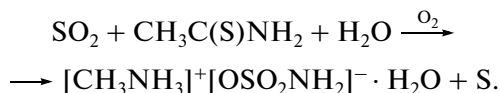
Колебательный спектр фрагмента  $\text{NOSO}_2$  можно интерпретировать, исходя из псевдотетраэдри-

ческой структуры: имеет место понижение симметрии  $T_d(\text{SO}_4^{2-})$  до  $C_1(\text{NOSO}_2)$ . Согласно правилам отбора, число колебаний, активных в ИК-спектре, должно увеличиваться от двух до девяти. С учетом корреляций [14] для сульфоксидов и сульфонов предполагается, что в спектре II к асимметричным валентным колебаниям связей S=O можно отнести полосу поглощения при  $1240 \text{ см}^{-1}$ . Колебания  $\nu_s(\text{S}=\text{O})$  и  $\nu(\text{S}-\text{N})$  вносят, по-видимому, свой вклад в интенсивную полосу поглощения при  $1113 \text{ см}^{-1}$ , включающую также веерные деформационные колебания групп  $\text{NH}_2$ .

Полосу поглощения при  $670 \text{ см}^{-1}$  можно идентифицировать как валентное колебание связи S—O фрагмента  $-\text{O}-\text{SO}_2$ . Низкочастотное смещение этой полосы в анализируемом спектре относительно предполагаемого интервала  $870-810 \text{ см}^{-1}$  [14] для сульфоксидной группы  $\text{HO}-\text{SO}_2$  связано, по-видимому, с упрочнением одинарной связи сера—кислород в полученном продукте.

Сложность полосы средней интенсивности с максимумом  $\sim 618 \text{ см}^{-1}$  обусловлена, судя по данным [14], наложением симметричных деформационных колебаний фрагментов  $\text{SO}_2$  и  $\text{NSO}$ . Деформационным колебаниям  $\delta_{as}(\text{NSO}_2)$  и  $\delta_s(\text{NSO}_2)$  соответствуют плечо при  $542 \text{ см}^{-1}$  и слабоинтенсивная полоса средней интенсивности при  $472 \text{ см}^{-1}$ .

На основании данных элементного анализа и спектральных исследований можно утверждать, что продукт II представляет собой моногидрат сульфамата метиламмония, образующийся по схеме



Полученное соединение плавится при  $117-118^\circ\text{C}$  в отличие от безводной формы соли ( $t_{\text{пл}} = 91-93^\circ\text{C}$  [8]). Растворимость в воде при  $20^\circ\text{C}$  составляет 32.48 мас. % (5.60 мол. %). Значения молярной электропроводности ( $\lambda$ ,  $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ) и pH растворов соединения II приведены в табл. 2. Очевидно, растворы соединения II в органических растворителях являются слабыми электролитами (табл. 2) [15]. Меньшие значения электропроводности  $10^{-3}$  моль/л водного раствора сульфамата метиламмония, чем  $10^{-3}$  моль/л водного раствора сульфаминовой кислоты ( $\lambda \approx 384 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  [16]), указывают на комплексобразование между  $\text{HOSO}_2\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  за счет Н-связывания.

Таким образом, разработанный метод синтеза открывает путь к производным сульфаминовой

**Таблица 2.** Электропроводность  $10^{-3}$  моль/л растворов II и pH водного  $10^{-3}$  моль/л раствора II при  $25^\circ\text{C}$

$\lambda$ , $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$					pH
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
6.2	7.6	8.0	14.1	352.8	4.25

кислоты в мягких условиях: при низкой температуре, не прибегая к использованию коррозионноактивных реагентов. Интересно отметить, что в аналогичной ситуации реакция кислородного аналога тиацетамида с диоксидом серы в водном растворе сопровождается конденсацией  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  с образованием циклического *o*-хиноидного соединения [17].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Winum J. Y., Scozzafava A., Montero J. L., Supuran C. T.* // Med. Res. Rev. 2005. V. 25. № 2. P. 186.
2. Patent USA № 7183246, 2007.
3. Patent USA № 5186946, 1993.
4. *Mitragotri S. D., Pore D. M., Desai U. V., Wadgaonkar P. P.* // Catal. Commun. 2008. V. 9. № 9. P. 1822.
5. *Bo Wang, Yanlong Gu, Cheng Luo et al.* // Tetrahedron Lett. 2005. V. 45. № 17. P. 3369.
6. *Min Xia, Yue-dong Lu* // Heteroatom Chem. 2006. V. 18. № 4. P. 354.
7. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефинова Н.С. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С. 454.
8. *Goodson L.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 5. P. 1230.
9. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
10. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C5329146&Mask=200#Mass-Spec>
11. *Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Смирнов А.Н., Цивадзе Г.В.* // Коорд. химия. 1975. Т. 1. № 5. С. 641.
12. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 209 с.
14. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
15. *Geary W. J.* // Coord. Chem. Rev. 1971. V. 7. № 1. P. 82.
16. *Avranas A., Terzoglou V., Papadopoulos N.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. V. 57. № 8. P. 1613.
17. *Хома Р.Е., Мазена А.В., Шестака А.А. и др.* // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. № 6. С. 1048.