

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.224-31:547.233.11

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СУЛЬФАТА МЕТИЛАММОНИЯ

© 2015 г. Р. Е. Хома^{* **}, В. О. Гельмбольдт^{***}, В. Н. Баумер^{****},
А. Н. Пузан^{****}, А. А. Эннан^{*}

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

^{**}Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина

^{***}Одесский национальный медицинский университет, Украина

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

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

E-mail: rek@onu.edu.ua

Поступила в редакцию 05.03.2015 г.

Взаимодействие оксида серы(IV) с водным раствором метиламина приводит к получению “ониевого” сульфата состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, охарактеризованного данными РСА, ИК-, масс-спектрометрии. Структура сульфата стабилизирована системой Н-связей типа $\text{NH}\cdots\text{O}$.

DOI: 10.7868/S0044457X15100104

Метиламин (МА) является реагентом в синтезе лекарственных средств, инсектицидов, фунгицидов, красителей, ракетных топлив [1]. Метиламмонийный катион входит в состав солей с анионами различных неорганических кислот. Структурно охарактеризованы хлорид [2], дицитратоборат [3], бромид [4], гидрат тримолибдата [5], нитрат [6], перхлорат [7] и гексафторосиликат [8] метиламмония. Хотя сульфат метиламмония является коммерческим продуктом (CAS 33689-83-7), однако его кристаллическая структура ранее не была изучена. Авторы [9] привели лишь кристаллографические параметры указанного соединения, отнесенного к пр. гр. $P2_1/c$.

В настоящей работе описаны результаты изучения строения и спектральных характеристик сульфата метиламмония $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, выделенного в качестве продукта взаимодействия оксида серы(IV) с водным раствором МА в присутствии кислорода воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфата метиламмония (I). В термостабируемую ячейку заливали 20 мл 40%-ного водного раствора МА и пропускали через него газообразный SO_2 при 0°C со скоростью 50 мл/мин до $\text{pH} < 1.0$. Полученный желтый масляобразный продукт выдерживали при $t < 15^\circ\text{C}$ на воздухе до испарения воды. Выделенный бесцветный кристаллический продукт I (15.43 г, выход 83.4%) при температуре $>20^\circ\text{C}$ превращается в ионную жидкость.

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [10]. ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (диапазон $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$, образцы – в жидкостной кювете из BaF_2); масс-спектры EI – на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

РСА выполнен на дифрактометре Xcalibur 3 (Oxford Diffraction Ltd), (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Расшифровка и уточнение структуры проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [11]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении с общей тепловой поправкой.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения по структуре I: $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, моноклинная, $M_r = 160.20$, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 13.1442(7)$, $b = 8.8370(5)$, $c = 13.5906(8)\text{ \AA}$, $\beta = 113.154(7)^\circ$, $V = 1451.46(14)\text{ \AA}^3$ при $T = 293(2)\text{ K}$, $Z = 8$, $\rho = 1.466\text{ г/см}^3$, $F_{000} = 688$, кристалл $0.40 \times 0.30 \times 0.2\text{ мм}$, $\mu = 0.403\text{ мм}^{-1}$ ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$), коэффициенты пропускания $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.2953/0.9237$; $-12 \leq h \leq 17$, $-11 \leq k \leq 11$, $-17 \leq l \leq 17$; ω -сканирование при $2.94^\circ \leq \theta \leq 27.50^\circ$, 6392 измеренных отражений, из которых 3283 независимых ($R_{\text{int}} = 0.0248$) и 2380 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, полнота охвата 98.6%; полноматричное уточнение 237 параметров по F^2 : окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям:

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)	10781(1)	2616(1)	4222(1)	34(1)
S(2)	5645(1)	2658(1)	4153(1)	38(1)
O(1)	11060(1)	1914(1)	5282(1)	47(1)
O(2)	11459(1)	1930(2)	3709(1)	58(1)
O(3)	11025(1)	4232(1)	4362(1)	60(1)
O(4)	9608(1)	2405(2)	3579(1)	63(1)
O(5)	4589(1)	1893(2)	3897(1)	63(1)
O(6)	6229(1)	2024(2)	3531(1)	62(1)
O(7)	5436(1)	4257(2)	3890(1)	79(1)
O(8)	6329(1)	2494(2)	5288(1)	65(1)
N(1)	11199(1)	4287(2)	6754(1)	43(1)
N(2)	8470(1)	1211(2)	4823(1)	44(1)
N(3)	6929(1)	-581(2)	1141(1)	45(1)
N(4)	5156(1)	1291(2)	6475(1)	50(1)
C(1)	12297(2)	4963(3)	7028(2)	61(1)
C(2)	8902(2)	1791(2)	5926(2)	53(1)
C(3)	7482(2)	29(3)	2208(2)	61(1)
C(4)	4018(2)	1873(3)	6083(2)	61(1)
H(1A)	11123(16)	3850(20)	7316(17)	72(1)
H(1B)	10685(16)	4990(20)	6499(16)	72(1)
H(1C)	11057(17)	3560(20)	6292(17)	72(1)
H(2A)	8859(17)	1650(20)	4496(16)	72(1)
H(2B)	7785(18)	1440(20)	4457(16)	72(1)
H(2C)	8556(17)	180(30)	4790(16)	72(1)
H(3A)	7365(18)	-1070(20)	983(17)	72(1)
H(3B)	6607(17)	130(30)	674(16)	72(1)
H(3C)	6433(17)	-1300(20)	1067(16)	72(1)
H(4A)	5487(18)	1680(20)	6118(17)	72(1)
H(4B)	5570(17)	1700(20)	7184(17)	72(1)
H(4C)	5193(16)	260(20)	6462(16)	72(1)
H(1D)	12362(17)	5300(20)	6398(17)	72(1)
H(1E)	12836(17)	4280(20)	7440(17)	72(1)
H(1F)	12397(17)	5700(30)	7451(17)	72(1)
H(2D)	8867(17)	2890(30)	5948(17)	72(1)
H(2E)	8445(18)	1470(30)	6198(17)	72(1)
H(2F)	9630(18)	1350(20)	6240(17)	72(1)
H(3D)	7951(17)	700(30)	2248(17)	72(1)
H(3E)	7748(17)	-720(30)	2693(17)	72(1)
H(3F)	6993(17)	460(20)	2422(16)	72(1)
H(4D)	4016(18)	2980(30)	6147(18)	72(1)
H(4E)	3689(18)	1550(20)	6499(17)	72(1)
H(4F)	3564(17)	1510(20)	5434(17)	72(1)

$R_F = 0.0394$, $wR^2 = 0.1035$ ($R_F = 0.0582$, $wR^2 = 0.1165$ по всем независимым отражениям), $S = 0.941$, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.251/0.362 \text{ \AA}^{-3}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав соединения I установлен по данным элементного анализа.

	C	N	S	H
Найдено, %:	14.81;	17.42;	19.73;	7.62.
Для $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$				
вычислено, %:	15.00;	17.49;	20.03;	7.55.

Масс-спектр EI I: $[\text{M} + \text{H}]^+$ ($m/z = 32$, $I = 15\%$); $[\text{M}]^+$ ($m/z = 31$, $I = 75\%$); $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ ($m/z = 30$, $I = 100\%$). Характеристики продуктов фрагментации МА в масс-спектре I и табулированном масс-спектре МА [12] находятся в хорошем соответствии. В масс-спектре соединения I наблюдается характерная для 1-*n*-алкиламинов дефрагментация [13] с образованием иона $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$, пик которого имеет максимальную интенсивность.

Строение соединения I установлено методом РСА. Координаты атомов и эквивалентные тепловые поправки в структуре I даны в табл. 1. На рис. 1 показана схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в независимой части ячейки. Длины связей и валентные углы, образуемые неводородными атомами в структуре, представлены в табл. 2. Как видно на рис. 1, в независимой части ячейки находятся четыре катиона CH_3NH_3^+ и два иона SO_4^{2-} . При упаковке этих базисных единиц в кристаллической структуре образуются водородные связи, характеристики которых даны в табл. 3. Все атомы водорода аммонийных групп участвуют в образовании водородных связей с атомами кислорода сульфат-ионов. Каждая из аммонийных групп атомов N_1 , N_2 , N_3 , N_4 образует водородные связи с тремя ближайшими сульфат-ионами, при этом одна из таких связей, образованных аммонийной группой атома N_3 , является “вилочной” (табл. 3). Система водородных связей, наблюдаемая в структуре I, является трехмерной, как видно из рис. 2.

Результаты анализа ИК-спектра I приведены в табл. 4. Отнесение колебаний метиламмония проведено с использованием данных [14–18]. Широкая полоса в ИК-спектре с четко выраженными тремя максимумами в области $3380\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями $\nu(\text{NH}_3^+)$ катиона метиламмония. Происхождение сложной полосы с максимумами при 2597 , 2506 , 2360 и 2342 см^{-1} объясняется, по видимому, также наличием колебаний $\nu(\text{NH}_3^+)$ ($3000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$). В интервале частот $1600\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$

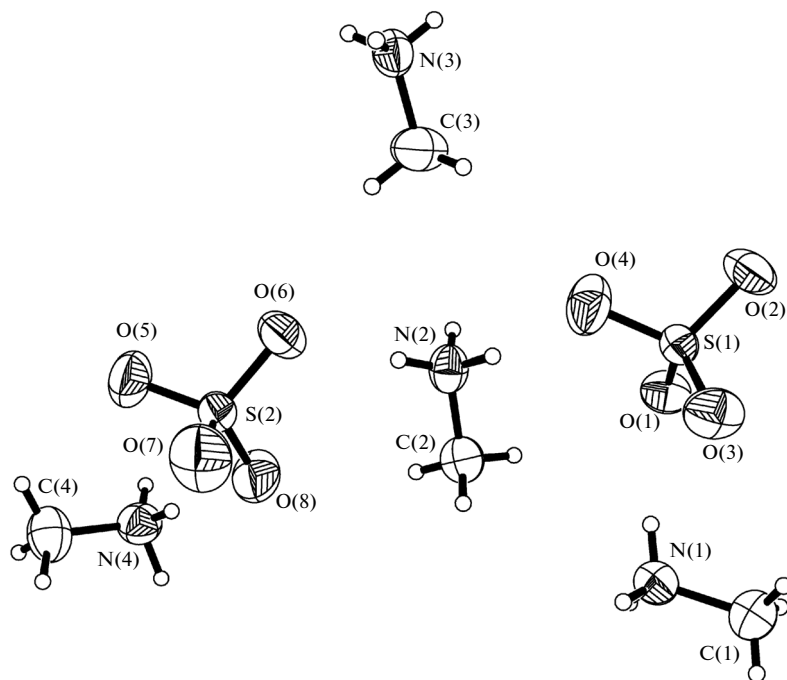


Рис. 1. Схема нумерации атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в структуре I (уровень вероятности 50%).

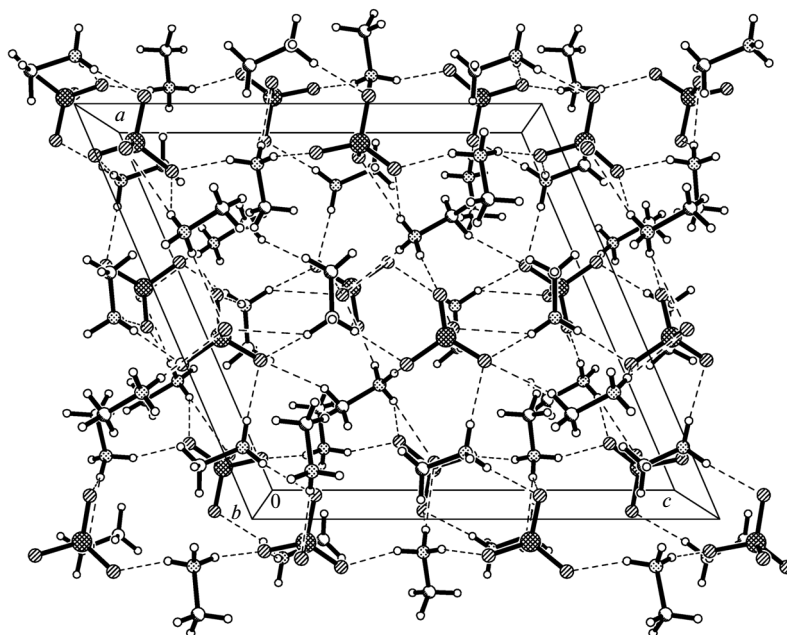


Рис. 2. Кристаллическая упаковка и система водородных связей в структуре I. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

наблюдаются две интенсивные полосы при 1635 и 1521 см^{-1} , которые, очевидно, относятся к характерным для этой области ножничным деформационным колебаниям NH_3^+ -групп. Крутильные деформационные колебания аммонийных

групп $\tau(\text{NH}_3^+)$ идентифицированы в виде малоинтенсивных полос при 1276 и 1239 см^{-1} .

Валентные колебания $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ проявляются при 2879 и 2783 см^{-1} , а ножничные деформационные $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ – при 1466 и 1424 см^{-1} .

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
S(1)–O(4)	1.4540(13)	S(2)–O(8)	1.4556(13)	N(1)–C(1)	1.469(2)
S(1)–O(3)	1.4601(13)	S(2)–O(7)	1.4569(15)	N(2)–C(2)	1.471(2)
S(1)–O(2)	1.4621(13)	S(2)–O(5)	1.4578(13)	N(3)–C(3)	1.448(3)
S(1)–O(1)	1.4755(11)	S(2)–O(6)	1.4585(13)	N(4)–C(4)	1.469(2)
Угол	$\omega, \text{град}$		Угол	$\omega, \text{град}$	
O(4)S(1)O(3)	109.32(8)		O(8)S(2)O(7)	109.55(9)	
O(4)S(1)O(2)	111.16(8)		O(8)S(2)O(5)	109.88(8)	
O(3)S(1)O(2)	108.86(8)		O(7)S(2)O(5)	108.73(9)	
O(4)S(1)O(1)	109.33(8)		O(8)S(2)O(6)	109.24(8)	
O(3)S(1)O(1)	109.05(7)		O(7)S(2)O(6)	108.81(10)	
O(2)S(1)O(1)	109.10(7)		O(5)S(2)O(6)	110.61(9)	

Таблица 3. Характеристики водородных связей D–H...A в структуре I

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атома A
	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$		
N(1)–H(1A)...O(2)	0.90(2)	1.90(2)	2.7607(19)	161.4(18)	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
N(4)–H(4B)...O(6)	0.97(2)	2.03(2)	2.986(2)	167.1(18)	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
N(4)–H(4B)...O(7)	0.97(2)	2.54(2)	3.193(2)	124.7(16)	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
N(1)–H(1B)...O(3)	0.88(2)	2.20(2)	3.0112(19)	153.6(19)	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(1)–H(1B)...O(4)	0.88(2)	2.33(2)	3.082(2)	143.2(17)	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
N(1)–H(1C)...O(1)	0.86(2)	2.00(2)	2.8538(19)	168(2)	
N(2)–H(2A)...O(4)	0.89(2)	1.98(2)	2.864(2)	170.8(19)	
N(2)–H(2B)...O(6)	0.86(2)	2.00(2)	2.8651(18)	176(2)	
N(2)–H(2C)...O(1)	0.92(2)	1.93(2)	2.8460(19)	171.8(19)	$-x + 2, -y, -z + 1$
N(3)–H(3A)...O(2)	0.81(2)	2.28(2)	3.005(2)	150(2)	$-x + 2, y - 1/2, -z + 1/2$
N(3)–H(3A)...O(3)	0.81(2)	2.36(2)	3.029(2)	141.1(19)	$-x + 2, y - 1/2, -z + 1/2$
N(3)–H(3B)...O(8)	0.87(2)	2.16(2)	2.948(2)	149.3(19)	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(3)–H(3B)...O(7)	0.87(2)	2.37(2)	3.139(2)	147.6(19)	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
N(4)–H(4A)...O(8)	0.84(2)	2.00(2)	2.840(2)	177(2)	
N(4)–H(4C)...O(5)	0.91(2)	2.01(2)	2.901(2)	164.1(19)	$-x + 1, -y, -z + 1$

Полоса при 969 см^{-1} может быть отнесена к смешанным валентно-деформационным колебаниям $\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$, $\tau(\text{NH}_3^+)$ и $\rho(\text{CH}_3)$. Деформационные колебания $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$ в ИК-спектре I регистрируются в сравнительно “открытой” части

спектра в виде полосы сильной (при 668 см^{-1}) интенсивности.

Таким образом, продуктом взаимодействия в растворах $\text{SO}_2\text{–CH}_3\text{NH}_2\text{–H}_2\text{O–O}_2$ является сульфат метиламмония $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, трехмерная структура которого стабилизирована системой H–

Таблица 4. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектре I

ИК-спектр	Отнесение*
3372 ср.	
3263 ср.	
3023 с.	$\nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_3^+)$
2879 с.	$\nu_{\text{as,s}}(\text{N}-\text{CH}_3), \nu(\text{NH}_3^+)$
2783 с.	
2597 ср.	
2506 сл.	
2360 ср.	
2342 сл.	$\nu(\text{NH}_3^+)$
1635 с.	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
1521 с.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
1466 с.	$\delta_{\text{as}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
1424 сл.	$\delta_{\text{s}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
1276 сл.	$\tau(\text{NH}_3^+)$
1239 сл.	
1057 оч.с.	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-}), \nu(\text{CN}^+)$
969 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_4^{2-}), \rho(\text{CH}_3)$
668 с.	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$

* Деформационные: δ – ножничные, τ – крутильные; ρ – маятниковые.

связей типа $\text{NH}\cdots\text{O}$ при участии всех атомов водорода “ониевого” катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. С. 328.
2. *Hughes E.W., Lipscomb W.N.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 10. P.1970. DOI: 10.1021/ja01214a029.
3. *Zviedre I.I., Belyakov S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 9. P. 1390. DOI: 10.1134/S0036023609090083.

4. *Gabe E.J.* // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. № 12. P. 1296. DOI:10.1107/S0365110X6100382X.
5. *Włodarczyk-Gajda B., Rafalska-Łasocha A., Łasocha W.* // Powder Diffraction. 2007. V. 22. № 3. P. 241. DOI: 10.1154/1.2770748
6. *Mylrajan M., Srinivasan T.K.K., Sreenivasamurthy G.* // J. Cryst. Spectr. Res. 1985. V. 15. № 5. P. 493. DOI: 10.1007/BF01171052.
7. *Zanazzi P.F.* // Acta Crystallogr. 1968. V. 24B. P. 499. DOI: 10.1107/S0567740868002724.
8. *Conley B.D., Yearwood B.C., Parkin S., Atwood D.A.* // J. Fluor. Chem. 2002. V. 115. № 2. P. 155. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00046-5.
9. *Vilminot S., Cot L., Avinens C., Maurin M.* // Mat. Res. Bull. 1971. V. 6. P. 189.
10. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.
12. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74895&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>.
13. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. С. 128.
14. *Baek S.J., Choi K.-W., Choi Y.S., Kim S.K.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 24. P. 11040. DOI: 10.1063/1.1575735.
15. *Grossman S., Danielson N.D.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 16. P. 3578. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.09.064.
16. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
17. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
18. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.