

АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ – ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{SO}_2\text{--NH}_2\text{Alk--CH}_2\text{O--H}_2\text{O}$: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2021 г. Р. Е. Хома^{a,b,*}, В. О. Гельмбольдт^c, В. Н. Баумер^d, А. А. Эннан^a, С. В. Водзинский^{a,b},
Ю. В. Ишков^b, И. М. Ракипов^e

^a Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Национальной академии наук Украины,
ул. Преображенская 3, Одесса, 65082 Украина

^b Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, 65082 Украина

^c Одесский национальный медицинский университет, Одесса, 65082 Украина

^d Научно-технический комплекс «Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины»,
Харьков, 61001 Украина

^e Физико-химический институт имени А. В. Богатского Национальной академии наук Украины,
Одесса, 65080 Украина

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Поступило в Редакцию 13 ноября 2020 г.

После доработки 13 ноября 2020 г.

Принято к печати 22 ноября 2020 г.

Предложена оригинальная методика синтеза ряда аминометансульфокислот $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3$ ($\text{Alk} = n\text{-Bu}, n\text{-Hept}, n\text{-Oct}, \text{Bn}$) и N-трис(гидроксиметил)метиламмония гидроксиметансульфоната. Строение полученных соединений изучено методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: аминоалкансульфокислоты, оксид серы(IV), параформ, алкиламин, конденсация

DOI: 10.31857/S0044460X21020049

Аминоалкансульфокислоты, в том числе аминометансульфокислота (AMSA) и ее N-алкилированные производные (YAMSA) обладают специфическими физико-химическими свойствами, широким спектром биологической активности [1–4] и низкой токсичностью [5], что позволяет рассматривать эти соединения в качестве перспективных кандидатов в лекарственные препараты и компонентов буферных систем для медико-биологических исследований [6–11].

Ранее с использованием оригинальной методики нами был синтезирован и спектрально охарактеризован ряд новых производных аминометансульфокислот [5, 12–14] (схема 1). N-Метил- [15], N-2-гидроксиэтил- [13], N-*n*-пропил- [5] и N-*трет*-бутильные [14] производные AMSA

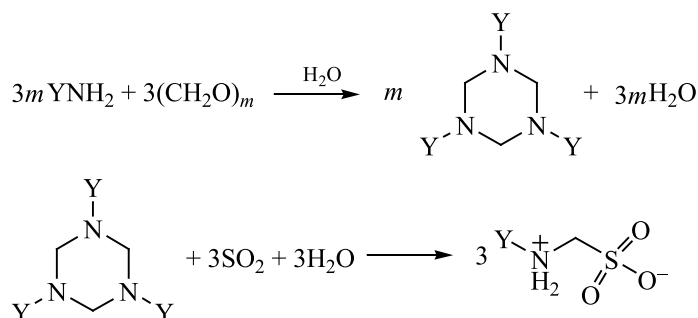
были охарактеризованы структурно в отличие от N-бензильного аналога [12].

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в работах [5, 12–14], и посвящена синтезу, изучению строения и спектральных характеристик N-(бутил)- (1), N-(гептил)- (2), N-(октил)- (3), N-бензиламинометансульфокислот (4) и N-трис(гидроксиметил)метиламмония гидроксиметансульфоната (5) – продуктов взаимодействия в системах оксид серы(IV)–первичный алкиламин–формальдегид–вода.

Строение соединений 1–5 доказано методом рентгеноструктурного анализа. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур соединений 1–5 представлены в табл. 1, 2. Координаты атомов, структурные фак-

260

Схема 1.



Y = CH₃ (MeAMSA), HOCH₂CH₂ (HEAMSA), *n*-Pr (*n*-PrAMSA), *t*-Bu (*t*-BuAMSA) и Bn (BnAMSA).

торы и все результаты уточнения депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Базисной единицей соединений **1–4** является цвиттер-ион (Alk)N⁺H₂CH₂SO₃[–]. В независимой части ячейки соединений **1** и **4** находятся два цвиттер-иона, в молекулах соединений **2** и **3** – один. Общим для структуры аминометансульфокислот **1–4** является как характер водородных связей (они образуются между атомами азота и кислородными атомами сульфогрупп соседних молекул), так и способ упаковки: полярные части молекул образуют слои, снаружи которых находятся неполярные части молекул, хотя расположение водородных связей в слоях несколько различается.

Строение аминометансульфокислоты **1** показано на рис. 1. Для обеих базисных молекул наблюдается разупорядочение концевых атомов в неполярной части, тогда как полярные части молекул связаны между собой Н-связями и плотно упакованы. Цепочечный каркас каждой молекулы (атомы серы, азота и углерода) имеет строение, близкое к плоскому. Эти цепочки расположены в плоскостях $y = 0$ и $y = 0.5$ и образуют слои, которые связаны друг с другом двухмерной сеткой Н-связей (рис. 2), вытянутых вдоль оси b , из которых связи N¹–H^{1B}...O¹, N¹–H^{1B}...O⁵, N²–H^{2C}...O⁴, N²–H^{2C}...O² являются вилочковыми.

Строение базисной единицы в структуре соединения **2** *n*-C₇H₁₅N⁺H₂CH₂SO₃[–] показано на рис. 3. Атомы N¹, C¹–C⁸ лежат в одной плоскости с точностью 0.018 Å, отклонение атомов сульфогруппы от этой плоскости составляет –0.223(2), 1.050(2), –1.252(3) и –0.650(2) Å для атомов S¹, O¹, O² и O³ соответственно. В кристалле молекулы, связанные

Н-связями (табл. 2), упакованы в слои в плоскостях (101). Водородные связи сшивают как молекулы в слое, так и слои друг с другом. Аналогично соединению **1**, связи N¹–H^{1B}...O¹ и N¹–H^{1B}...O² являются вилочковыми. Таким образом, в данной структуре образуется двухмерная сетка Н-связей в плоскости $z = 0.25$ (рис. 4).

В структуре соединения **3** (рис. 5, 6) плоским с точностью 0.046 Å является только углеродный остов алкильного фрагмента, аммонийметансульфонильный (AMS) фрагмент повернут вокруг связи C²–C³ и значительно отклоняется от плоскости остова [торсионный угол N¹C²C³C⁴ равен –65.3(5)° против 179.61(12)° в молекуле **2**]. AMS-Фрагменты в кристалле упакованы в плоскости $x = 0.5$ (рис. 6) и связаны друг с другом зигзагообразными цепочками Н-связей, вытянутыми вдоль оси [010].

В структуре соединения **4** (рис. 7, 8) два базисных цвиттер-иона *n*-C₆H₅CH₂N⁺H₂CH₂SO₃[–] за счет Н-связей являются парой, с которой соседние

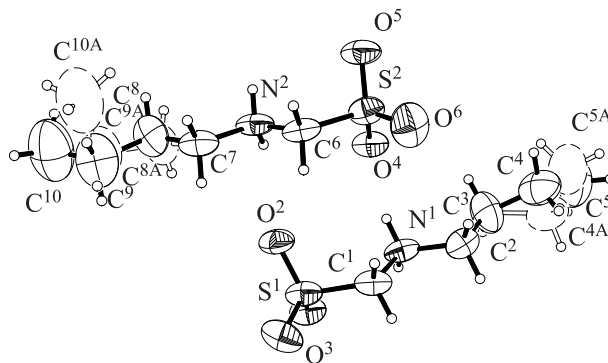


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1** в кристалле.

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур соединений **1–5**

Параметр	1	2	3	4	5
CCDC	2040821	2040822	2040824	2040837	2040838
Формула	C ₅ H ₁₃ NO ₃ S	C ₈ H ₁₉ NO ₃ S	C ₉ H ₂₁ NO ₃ S	C ₈ H ₁₁ NO ₃ S	C ₅ H ₁₅ NO ₇ S
M_r	167.22	209.30	223.33	201,24	233,24
T , К	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_1/c$
a , Å	24.608(13)	5.4164(3)	17.748(4)	5.2699(5)	8.1634(6)
b , Å	7.9776(19)	30.8675(15)	5.4192(7)	28.105(3)	6.3494(4)
c , Å	17.811(7)	6.5500(4)	12.9508(16)	6.4061(8)	18.4863(12)
β , град	94.63(4)	98.850(7)	93.355(15)	93.606(10)	96.132(5)
V , Å ³	3485(2)	1082.06(11)	1243.5(4)	946.93(17)	952.71(11)
Z	16	4	4	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.275	1.285	1.193	1.412	1.626
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	0.328	0.278	0.246	0.316	0.355
Интервал θ , град	3.49–26.00	3.22–26.00	3.42–25.99	3.50–26.00	3.17–29.00
Размеры кристалла, мм	0.60×0.02×0.015	0.60×0.03×0.02	0.50×0.20×0.03	0.25×0.20×0.03	0.45×0.25×0.20
F_{000}	1440	456	455	424	496
Коэффициент пропускания	0.827/0.995	0.851/0.995	0.887/0.993	0.925/0.991	0.857/0.932
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$					
Число отражений					
измеренных	8838	6662	5395	5908	6560
независимых	3696	2092	2323	3135	2174
наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	801	1612	1461	2388	1815
R_{int}	0.2553	0.0552	0.0746	0.0564	0.0250
Полнота охвата, %	95.6	98.3	95.1	98.4	98.9
Число уточняемых параметров	202	126	135	237	151
R_F/wR^2 по наблюдаемым отражениям	0.0769/0.1162	0.0373/0.0865	0.0685/0.1557	0.0504/0.0646	0.0324/0.0880
R_F/wR^2 по независимым отражениям	0.3365/0.2035	0.0563/0.0940	0.1060/0.1782	0.0799/0.0714	0.0414/0.0940
S	0.950	0.943	0.981	0.987	0.979
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, e/Å ³	–0.218/0.239	–0.262/0.304	–0.216/0.051	–0.251/0.437	–0.351/0.314

(a)

(б)

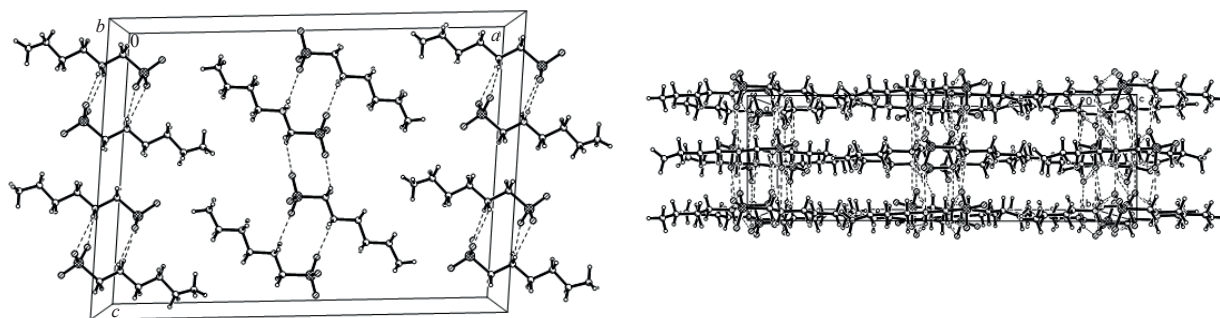
**Рис. 2.** Кристаллическая упаковка соединения **1**: (а) – расположение молекул в слое; (б) – взаимное расположение слоев и система водородных связей. Водородные связи изображены *штриховыми линиями*. Разупорядочение концевых атомов не показано.

Таблица 2. Характеристики водородных связей D—H...A в соединениях 1–5

D–H⋯A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование атома A
	<i>d</i> (D–H), Å	<i>d</i> (H⋯A), Å	<i>d</i> (D⋯A), Å		
1					
N ¹ –H ^{1A} ⋯O ⁴	0.90	1.90	2.762(7)	159.5	
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ¹	0.90	2.14	2.957(8)	150.5	– <i>x</i> +1, <i>y</i> , – <i>z</i> +1/2
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ⁵	0.90	2.34	2.932(7)	123.2	<i>x</i> , <i>y</i> +1, <i>z</i>
N ² –H ^{2C} ⋯O ⁴	0.90	2.14	2.933(8)	147.2	– <i>x</i> +1, <i>y</i> , – <i>z</i> +1/2
N ² –H ^{2C} ⋯O ²	0.90	2.42	2.957(7)	118.8	
N ² –H ^{2D} ⋯O ¹	0.90	2.02	2.840(7)	150.7	<i>x</i> , <i>y</i> –1, <i>z</i>
2					
N ¹ –H ^{1A} ⋯O ²	0.844(16)	2.018(16)	2.8252(15)	159.8(15)	<i>x</i> +1/2, – <i>y</i> +1/2, <i>z</i> +1/2
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ¹	0.823(15)	2.329(15)	2.8971(15)	126.7(14)	<i>x</i> –1/2, – <i>y</i> +1/2, <i>z</i> –1/2
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ²	0.823(15)	2.487(14)	2.9222(15)	114.1(12)	
3					
N ¹ –H ^{1N} ⋯O ²	0.839(5)	2.046(7)	2.881(3)	173(3)	– <i>x</i> +1, <i>y</i> +1/2, – <i>z</i> +3/2
N ¹ –H ^{2N} ⋯O ¹	0.840(5)	2.075(15)	2.838(3)	151(2)	– <i>x</i> +1, <i>y</i> –1/2, – <i>z</i> +3/2
4					
N ¹ –H ^{1A} ⋯O ⁴	0.89	2.57	3.141(4)	122.6	
N ¹ –H ^{1A} ⋯O ⁵	0.89	2.53	3.165(4)	129.3	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> –1
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ⁴	0.89	2.59	3.033(4)	111.5	<i>x</i> +1, <i>y</i> , <i>z</i>
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ⁶	0.89	2.04	2.847(4)	150.8	
N ² –H ^{2A} ⋯O ¹	0.89	2.04	2.848(4)	149.5	
N ² –H ^{2A} ⋯O ²	0.89	2.59	3.038(4)	111.8	<i>x</i> –1, <i>y</i> , <i>z</i>
N ² –H ^{2B} ⋯O ²	0.89	2.52	3.106(4)	123.6	
N ² –H ^{2B} ⋯O ³	0.89	2.55	3.175(4)	127.8	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> +1
5					
O ¹ –H ¹ ⋯O ⁶	0.818(17)	1.913(17)	2.7219(12)	169.4(17)	<i>x</i> +1, <i>y</i> , <i>z</i>
O ² –H ² ⋯O ³	0.821(19)	1.882(19)	2.6945(13)	170.1(18)	<i>x</i> , <i>y</i> –1, <i>z</i>
O ³ –H ³ ⋯O ⁵	0.81(2)	1.94(2)	2.7491(14)	170.8(18)	
O ⁷ –H ⁷ ⋯O ⁵	0.886(19)	2.020(19)	2.8517(16)	155.8(17)	– <i>x</i> +1, – <i>y</i> +1, – <i>z</i> +1
N ¹ –H ^{1A} ⋯O ⁶	0.886(15)	1.994(15)	2.8781(14)	174.7(14)	– <i>x</i> +1, <i>y</i> –1/2, – <i>z</i> +1/2
N ¹ –H ^{1B} ⋯O ²	0.856(16)	1.976(16)	2.8208(13)	168.9(14)	– <i>x</i> +1, <i>y</i> +1/2, – <i>z</i> +1/2
N ¹ –H ^{1C} ⋯O ¹	0.852(16)	2.108(16)	2.9415(13)	165.8(14)	– <i>x</i> +2, <i>y</i> +1/2, – <i>z</i> +1/2

пары также связаны водородными связями, образуя, таким образом, одномерные зигзагообразные цепочки вдоль оси [010], подобные наблюдаемым в молекуле соединения 3.

В отличие от аминотансульфокислот 1–4 базисными единицами в структуре соединения 5 являются N-трис(гидроксиметил)метиламмоний-ион $[(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_3]^+$ и гидроксиметансульфонат-ион $\text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$, строение которых показано на рис. 9. В образовании Н-связей (табл. 2) участвуют не только аммонийная группа и кислородные атомы сульфогруппы, но и все гидроксо груп-

пы, поэтому наблюдаемая здесь система Н-связей является трехмерной (рис. 10).

В результате термической деструкции аминотансульфокислот 1–4 в условиях регистрации масс-спектров (EI FAB) происходит разложение

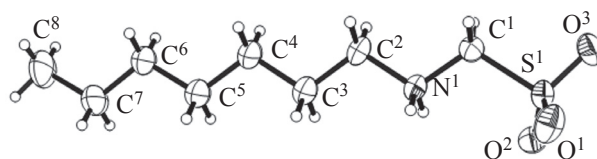


Рис. 3. Общий вид молекулы соединения 2 в кристалле.

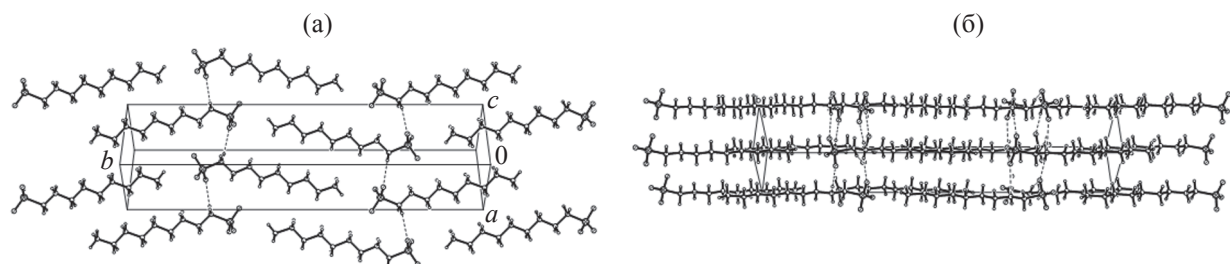


Рис. 4. Кристаллическая упаковка соединения 2: (а) – расположение молекул в слое; (б) – взаимное расположение слоев и система водородных связей. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

продуктов, что сопровождается выбросом SO_3 (1–3, аналогично MeAMSA, HEAMSA и *t*-BuAMSA [12–14]). Разложение соединения 1, подобно *n*-PrAMSA и *t*-BuAMSA [5, 14], сопровождается элиминированием NH_3 .

В масс-спектре соли 5 наблюдается пик иона $[M_{\text{TRIS}} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$ с максимальной интенсивностью – характерного продукта фрагментации этаноламинов [16].

Результаты анализа ИК спектров соединений 1–5 приведены в табл. 3. Отнесение колебаний проведено с использованием данных [17, 18]. Валентные колебания ОН-групп в ИК спектре соединения

5 проявляются в виде дублета с максимумами при 3440 и 3230 cm^{-1} . Колебания $\nu(\text{NH})$ аминогрупп, включенных в систему Н-связей, зафиксированы для всех синтезированных соединений в области 3470–3020 cm^{-1} . В ИК спектрах N-производных AMSA 1–4 и соли 5 колебания $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ проявля-

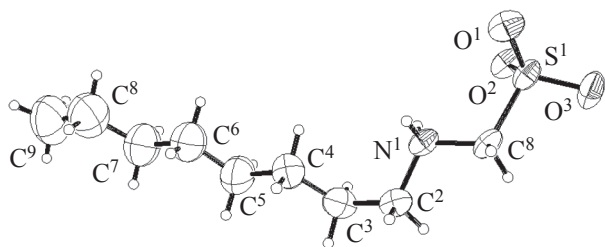


Рис. 5. Общий вид молекулы соединения 3 в кристалле.

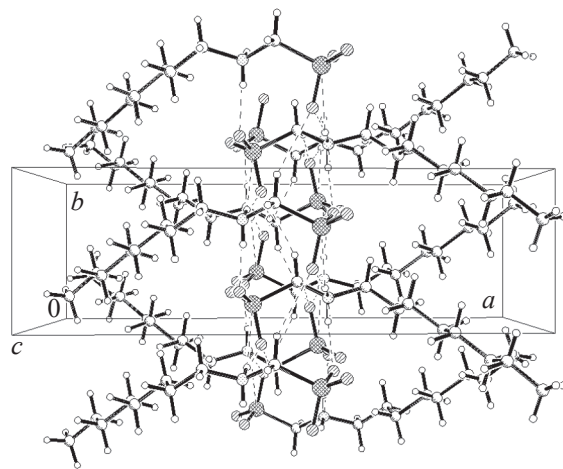


Рис. 6. Кристаллическая упаковка соединения 3. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

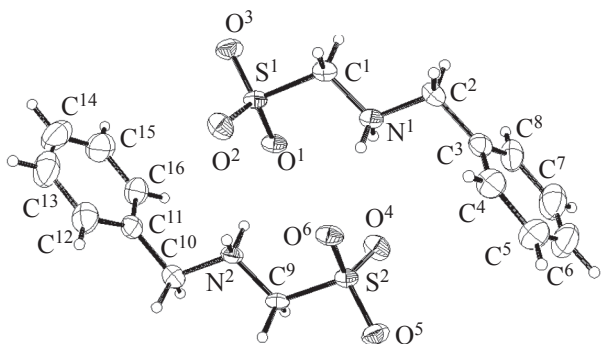


Рис. 7. Общий вид молекулы соединения 4 в кристалле.

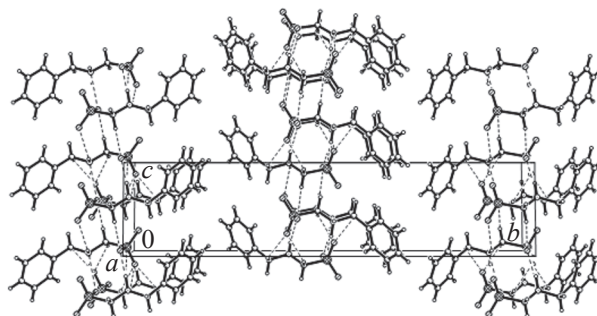


Рис. 8. Кристаллическая упаковка и система водородных связей в соединении 4. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

Таблица 3. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах соединений **1–5**

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH}^+), \nu(\text{CH})$		$\nu(\text{NH}^+)$	$\delta_s(\text{NH}_3^+), \delta_s(\text{NH}_2^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{S–O})$
1		3320 ср, 3123 пл, 3083 с, 3032 с	2963 пл, 2953 с, 2922 о. с, 2870 с	2427 сл, 2352 сл	1679 пл, 1601 пл, 1592 с, 1501 с, 1493 с	1235 пл, 1206 д. с	1081 д. сл, 1051 с, 1046 с	557 ср
2		3322 с, 3205 с	3025 с, 2965 пл, 2957 о. с, 2942 о. с, 2926 о. с, 2872 с, 2855 с	2352 сл	1625 ср, 1542 сл, 1504 ш. сл, 1491 ш. сл, 1469 с	1241 д. с	1090 сл, 1080 сл, 1076 пл, 1054 с	551 ср
3		3470 ш. о. с, 3412 ш. о. с	3013 ш. о. с, 2950 ш. о. с, 2878 ш. о. с, 2837 ш. о. с, 2816 ш. о. с	2570 ср, 2492 пл	1626 с, 1565 с, 1542 пл, 1538 ср, 1506 пл, 1498 ш. ср	1244 ср. 1203 с,	1079 пл, 1056 с	580 сл
4		3044 с, 2940 пл, 2847 ср, 2819 ср	2780 пл, 2605 ср, 2316 сл	1555 с	1237 с, 1217 с	1056 с, 1032 сл, 1016 ср	589 с	
5	3440 ср. ш, 3230 с	3039 пл, 2991 пл, 2942 пл, 2891 пл, 2835 ср	2748 ср, 2694 ср, 2601 ср, 2468 ср, 2382 сл, 2296 сл	1631 с, 1552 с, 1516 сл	1133 пл	1035 с	526 с	

ются в области $1270\text{--}1130\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{SO}_2)$ – в области $1183\text{--}1023\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{S–O})$ – в виде полос сильной (**4** и **5**), средней (**1** и **2**) и слабой (**3**) интенсивности в области $590\text{--}525\text{ см}^{-1}$.

Отметим, что, как и в случае ранее изученных AMSA [19] и ее производных [5, 12–14], положения полосы колебания $\nu(\text{NH})$ в ИК спектрах

соединений **1–4** не подвержены существенному смещению, что указывает на сохранение их цвиттер-ионного строения.

Можно констатировать, что взаимодействие в системах $\text{SO}_2\text{--YNH}_2\text{--CH}_2\text{O--H}_2\text{O}$ [где $\text{Y} = \text{Alk}$, кроме $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}$] включает процесс конденсации, сопровождаемой окислением $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$,

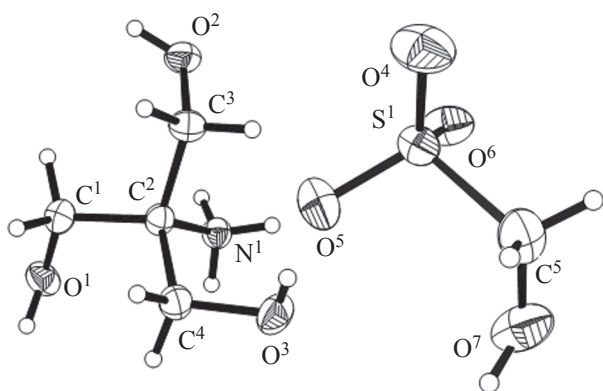
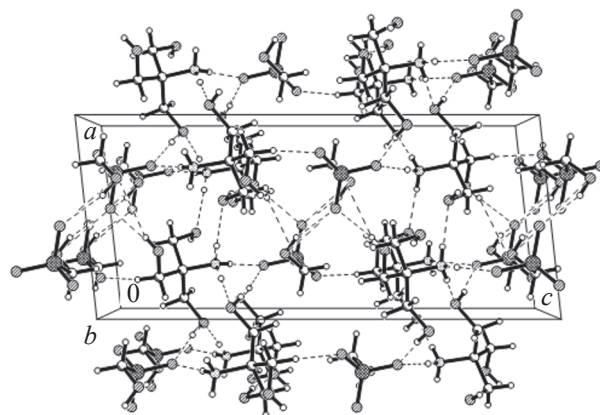
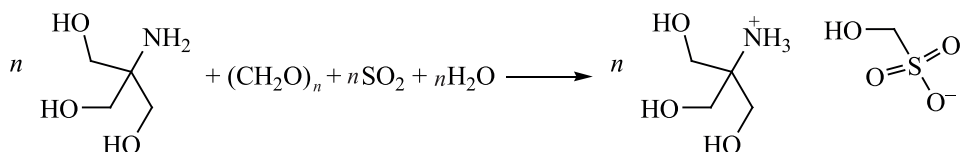
**Рис. 9.** Общий вид молекулы соединения **5** в кристалле.**Рис. 10.** Кристаллическая упаковка и система водородных связей в соединении **5**. Водородные связи изображены штриховыми линиями.

Схема 2.



с образованием N-алкилированных производных AMSA. Причем, выход целевого продукта существенно зависит от строения N-заместителя. В ряду N-заместителей CH_3 (~ 100% [12]) – HOCH_2CH_2 (~ 100% [13]) – $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (~100% [5]) – $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (~ 92.3%) – $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ (~ 67.3%) – $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (~ 56.2%) с увеличением углеводородного заместителя, начиная с C_4 , выход (указан в скобках) целевого продукта уменьшается, что, вероятно, обусловлено развитием побочных процессов гидролиза производных AMSA [20]. В частности, в случае системы с участием TRIS выделен продукт гидролиза целевого соединения – N-трис(гидроксиметил)метил-аммонийгидроксиметансульфонат, как и в ранее описанном примере (схема 2) [8].

В заключение отметим, что, с учетом ранее полученных результатов [5, 12], охарактеризованные в настоящей работе производные аминотетансульфонокислоты могут представлять интерес в качестве объектов дальнейших фармакологических исследований как потенциальные противовирусные и антибактериальные агенты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ содержания углерода, водорода и азота проводили с использованием элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру. ИК спектры регистрировали на спектрометре Spectrum BX II FT-IR System (PerkinElmer) в области $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Масс-спектры (EI) регистрировали на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ). Масс-спектры (FAB) снимали на приборе VG 7070, десорбцию ионов из жидкой матрицы осуществляли пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ, в качестве матрицы использовали *m*-нитробензиловый спирт.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur-3 (Oxford Diffraction Ltd.), (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Расшифровка, уточнение и анализ структуры выполнены с использова-

нием программ SHELXT, SHELXL-16 и WinGX [21–23]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза и уточнены по модели *наездника*. Водородные атомы, участвующие в образовании водородных связей в структурах **2**, **3** и **5** уточнены в изотропном приближении.

В работе использовали коммерческий оксид серы(IV) после предварительной очистки и осушки согласно методике [24]. *n*-BuA, *n*-HpA, *n*-OcA и TRIS, бензиламин и параформ классификации Ч являлись коммерческими реактивами и использовались без предварительной очистки.

N-(Бутил)аминометансульфонокислота (1). К 25 мл водной эмульсии, содержащей 0.10 моль *n*-бутиламина, прибавляли эквимолярное количество параформа при охлаждении ($\leq 10^\circ\text{C}$) и оставляли на 24 ч, затем через полученный раствор барботировали SO_2 до $\text{pH} \leq 1.0$ с последующей выдержкой реакционной смеси при комнатной температуре до полного испарения воды. Выход 15.43 г (выход ~ 92.3%), кристаллы белого цвета, т. пл. $136\text{--}139^\circ\text{C}$ (т. пл. $135\text{--}137^\circ\text{C}$ [20]). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 168 (8) [$M - \text{NH}_3 + \text{H}$] $^+$, 166 (7) [$M - \text{NH}_3 - \text{H}$] $^+$, 138 (14), 137 (43), 136 (55), 89 (12), 86 (23) [$M - \text{NH}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}$] $^+$, 77 (8), 57 (7), 55 (7), 43 (11), 42 (9), 41 (7). Найдено, %: C 35.25; H 8.26; N 8.62; S 19.57. $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 35.91; H 7.84; N 8.38; S 19.17. M 167.23.

N-(Гептил)аминометансульфонокислота (2) получена аналогично 0.10 моль *n*-гептиламина. Полученную белую пенообразную массу отфильтровывали, полученный фильтрат выдерживали на воздухе до полного испарения воды и образования белых кристаллов. Выход 14.09 г (~ 67.3%). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 128 (6) [$M - \text{SO}_3 - \text{H}$] $^+$, 117 (5), 116 (100) [$M - \text{SO}_3 - \text{CH}_2 - \text{H}$] $^+$, 57 (6), 40 (9). Найдено, %: C 45.63; H 8.83; N 6.43; S 15.67. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 45.91; H 9.15; N 6.69; S 15.32. M 209.31.

N-(Октил)аминометансульфонокислота (3) получена аналогично из 0.10 моль *n*-октиламина.

Выход 13.11 г (~ 56.2%). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 142 (30) $[M - \text{SO}_3 - \text{H}]^+$, 137 (6), 136 (8), 131 (22), 130 (100) $[M - \text{SO}_3 - \text{CH}_2 - \text{H}]^+$, 128 (6), 71 (6), 57 (7), 42 (6), 40 (5). Найдено, %: С 48.11; Н 9.11; N 6.49; S 14.02. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 48.40; Н 9.48; N 6.27; S 14.36. M 233.34.

Н-Бензиламинометансульфокислота (4)

синтезирована по методике [5] с использованием 0.05 моль бензиламина. Выход 10.00 г (~ 100%), кристаллы белого цвета, т. пл. 144–145°C. Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 77 (15) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 64 (50) $[\text{SO}_2]^+$, 48 (21) $[\text{SO}]^+$. Найдено, %: С 45.90; Н 5.95; N 7.20; S 15.55. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 47.75; Н 5.51; N 6.96; S 15.93. M 201.25.

Н-Трис(гидроксиметил)метиламмония гидрохиметансульфонат (5) получен аналогично соединению **1** с использованием 0.05 моль TRIS. Выход 11.66 г (~ 100%), кристаллы белого цвета, т. пл. 82–83°C. Масс-спектр (EI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 118 (12), 114 (10), 104 (14), 102 (29), 100 (36), 90 (100) $[M_{\text{TRIS}} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$, 83 (21), 73 (11), 72 (11), 71 (31), 70 (35), 64 (31) $[\text{SO}_2]^+$, 60 (60), 56 (15), 54 (13), 48 (13) $[\text{SO}]^+$, 43 (12), 42 (70), 41 (20), 30 (54), 29 (20). Найдено, %: С 32.58; Н 8.29; N 7.42; S 17.89. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 32.42; Н 8.16; N 7.56; S 17.31. M 185.07.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. N 13. P. 1355. doi 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 3038. doi 10.1139/v88-470
3. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. // Thermochimica Acta. 1993. Vol. 222. N 1. P. 69. doi 10.1016/0040-6031(93)80540-Q
4. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreiev S.V. // Pharm. Chem. J. 1991. Vol. 25. N 4. P. 272. doi 10.1007/bf00772113
5. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. // Вопросы химии и химической технологии. 2019. № 6. С. 255. doi 10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262
6. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. // Analyt. Biochem. 1997. Vol. 253. N 1. P. 50. doi 10.1006/abio.1997.2349
7. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. N 2. P. 231. http://dx.doi.org/10.1063/1.1416902
8. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6. N. 31. doi 10.3762/bjoc.6.31
9. Khali M.M., Mahmoud R.K., Babiker S.E. // J. Chem. Sci. Techn. 2014. Vol. 3. N 2. P. 49. doi 10.1002/adic.200490119
10. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 39. P. 30989. doi 10.1039/c4ra15453c
11. Хома Р.Е. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 1. С. 79; Khoma R.E. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 1. P. 76. doi 10.1134/S0036024417010125
12. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Грдина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. // Хим.-фарм. ж. 2019. Т. 53. № 5. С. 28; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. // Pharm. Chem. J. 2019. Vol. 53. N 5. P. 436. doi 10.1007/s11094-019-02016-w
13. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 5. С. 834; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 969. doi 10.1134/S1070363213050149
14. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 10. С. 1650; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2282. doi 10.1134/S1070363215100102
15. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. // Canadian J. Chem. 1984. Vol. 62. N 3. P. 540. doi 10.1139/v84-090
16. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
17. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. New York: John Wiley & Sons, 2001. 347 p.
18. Larkin P.J. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. New York: Elsevier, 2011. 228 p.
19. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В.,

- Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 3. С. 525; Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 3. P. 620. doi 10.1134/S1070363211030352
20. McMillan F.H., Pattison I.C. // *J. Pharm. Sci.* 1969. Vol. 58. N 6. P. 730. doi 10.1002/jps.2600580618
21. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/s2053273314026370
22. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
23. Farrugia L.J. // *J. Appl. Cryst.* 1999. Vol. 32. N 4. P. 837. doi 10.1107/s0021889899006020
24. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 438.

Aminomethanesulfonic Acids as Reaction Products in $\text{SO}_2\text{--NH}_2\text{Alk--CH}_2\text{O--H}_2\text{O}$ Systems: Synthesis and Structure

R. E. Khoma^{a,b,*}, V. O. Gelmboldt^c, V. N. Baumer^d, A. A. Ennan^a, S. V. Vodzinskii^{a,b}, Yu. V. Ishkov^b, and I. M. Rakipov^e

^a Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Odessa, 65082 Ukraine

^b Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, 65082 Ukraine

^c Odessa National Medical University, Odessa, 65082 Ukraine

^d Institute of Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 61001 Ukraine

^e A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine, Odessa, 65080 Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Received November 13, 2020; revised November 13, 2020; accepted November 22, 2020

An original procedure for the synthesis of a series of aminomethanesulfonic acids $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3$ (Alk = *n*-Bu, *n*-Hept, *n*-Oct, Bn) and *N*-tris(hydroxymethyl)methylammonium hydroxymethanesulfonate was proposed. Structure of the obtained compounds was studied by the methods of elemental analysis, X-ray structural analysis, IR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: aminoalkanesulfonic acids, sulfur(IV) oxide, paraform, alkylamine, condensation