

УДК 546.215

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОКСОСОЛЬВАТА СУКЦИНАТА АММОНИЯ

А.В. Чураков, А.Г. Медведев, А.А. Михайлов, Т.А. Трипольская, П.В. Приходченко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: churakov@igic.ras.ru

Статья поступила 29 марта 2014 г.

Исследована кристаллическая структура ранее неизвестного пероксосольвата сукцината аммония. Показано, что это редкий пример структуры, где, несмотря на наличие значительного количества неперекисных активных атомов водорода, молекула H_2O_2 образует только две донорные водородные связи и не дает ни одной акцепторной.

Ключевые слова: перекись водорода, пероксосольваты, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая упаковка, водородная связь.

Пероксосольваты представляют собой молекулярные аддукты перекиси водорода с различными неорганическими или органическими соединениями. Некоторые из них нашли широчайшее применение в промышленности, бытовой химии и медицине как твердые и достаточно стабильные источники перекиси водорода в процессах отбеливания и обеззараживания. Годовые объемы производства пероксосольватов $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$ и мочевины $CH_4N_2O \cdot H_2O_2$ исчисляются сейчас сотнями тысяч тонн [1].

Впервые пероксосольваты органических соединений были получены проф. С. Танатаром в 1908 г. [2]. Им был синтезирован и установлен состав пероксосольвата мочевины. Это соединение сразу же привлекло огромный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Его кристаллическая структура была полностью установлена с помощью рентгеноструктурного анализа уже в 1941 г. [3], и вплоть до самого последнего времени оно остается объектом интенсивных исследований [4—6]. В работе [2] также был получен пероксосольват еще одного очень простого органического соединения — сукцинимида, который кристаллизовался при медленном упаривании раствора исходного вещества в 30 % H_2O_2 при 50 °С. Его состав ($C_4H_5NO_2 \cdot H_2O_2$) был установлен перманганатометрическим титрованием сольватного пероксида [2]. К нашему удивлению, мы не обнаружили в более поздней литературе ни одного упоминания об этом веществе. Нами были предприняты систематические попытки получить это соединение кристаллизацией при охлаждении (до +5, –12 и –18 °С) насыщенных при комнатной температуре растворов сукцинимида в перекиси водорода различных концентраций (30, 50, 70 и 96 %). Однако во всех случаях образывавшиеся кристаллы, по данным рентгеноструктурного анализа, представляли собой только исходный сукцинимид.

Известно, что циклические имиды претерпевают гидролитическое разложение в кислой среде, приводящее к ряду продуктов [7]:

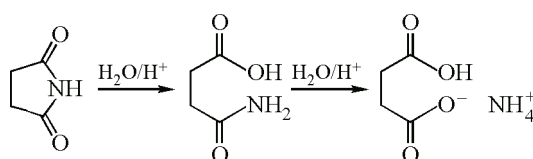


Схема 1

Учитывая, что концентрированные растворы перекиси водорода имеют заметно кислую реакцию ($pK_a = 11,75$) [8], мы предположили, что Танатаром был получен пероксосольват одного из вышеуказанных продуктов гидролиза. Для проверки этой гипотезы нами был проведен с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии временной мониторинг состава растворов сукцинимид в воде и 30 % H_2O_2 при 50 °С. Выяснилось, что в течение месяца спектры ЯМР не претерпели сколько-нибудь заметного изменения и гидролиза сукцинимид в обоих растворах при данных условиях вообще не наблюдается. Далее мы предположили, что использованный в работе [2] сукцинимид мог содержать какие-либо примеси, образующие пероксосольваты. В начале XX в. наиболее распространенным способом получения сукцинимид был термолиз сукцината аммония [9]:

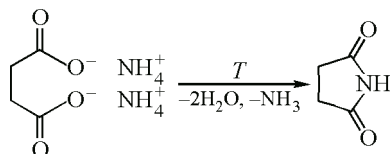


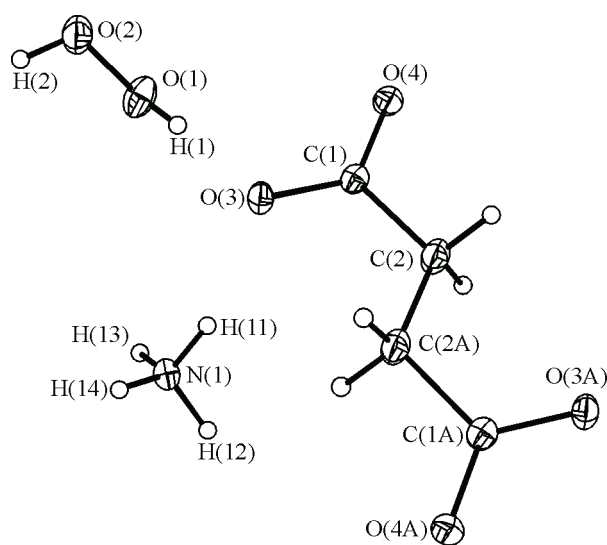
Схема 2

Действительно, оказалось, что при охлаждении до -18 °C насыщенного при комнатной температуре раствора сукцината аммония в 96 % H_2O_2 выпадают хорошо сформированные кристаллы состава $(\text{NH}_4^+)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O}_2)$.

В структуре этого соединения дианион янтарной кислоты расположен на кристаллографическом центре инверсии и поэтому имеет *транс*-конформацию (рис. 1). Длины связей С—О в карбоксильной группе практически одинаковы (1,259(1) и 1,266(1) Å). Расстояние О—О в молекуле H_2O_2 (1,463(1) Å) близко к найденным ранее в структурах самой перекиси водорода — 1,461(3) Å [10] и пероксосольвата мочевины — 1,4573(8) Å [11]. Молекула перекиси имеет скошенную геометрию с торсионным углом Н—О—О—Н равным $-117(2)^\circ$.

В кристалле H_2O_2 образует только две донорные водородные связи с карбоксильными группами (см. рис. 2), принимая координационную моду [1, 1] [12, 13]. Обе эти связи $\text{HOON} \dots \text{O}=\text{C}(\text{O})\text{R}$ почти линейны ($177(2)$ и $172(2)^\circ$) с расстояниями Н...О менее 1,95 Å (1,87(2) и 1,91(2) Å). Следует отметить, что все расстояния между пероксидными атомами кислорода и аммонийными атомами водорода превышают 2,55 Å и не могут рассматриваться как акцепторные Н-связи.

Ранее нами на широком круге объектов было показано, что две донорные водородные связи — это минимальное количество, характерное для органических пероксосольватов [12—16]. Так, только две Н-связи наблюдаются для молекул перекиси в структурах $\text{Ph}_4\text{X}^+\text{Hal}^- \cdot 2(\text{H}_2\text{O}_2)$ (X = P, As, Hal = Cl, Br) [6] и пероксосольватов фосфиноксидов [17, 18], где просто нет иных



активных атомов водорода, кроме как в самих молекулах H_2O_2 . Как правило, если в кристалле есть другие активные атомы водорода, то H_2O_2 дает дополнительно одну, две или три донорные водородные связи [12—14, 16, 19—23], а в исключительном случае мочевины — даже четыре [11]. Исключениями являются недавно опубликованные структуры пероксосольватов карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [24] и никотиновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [12], в которых молекулы перекиси тоже образуют только две донорные Н-связи.

Рис. 1. Нумерация атомов в структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-й вероятностью

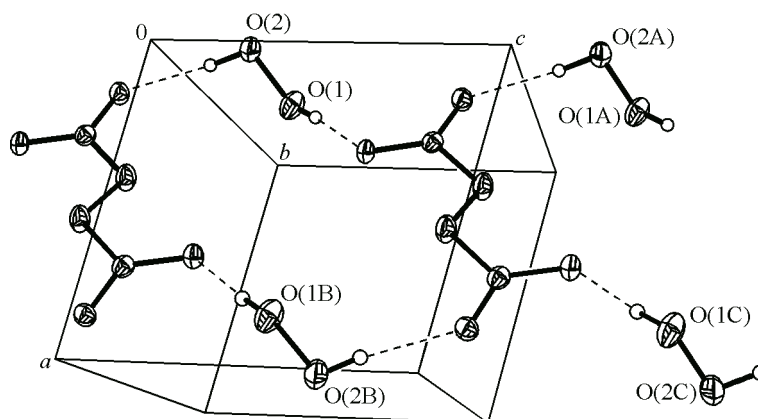


Рис. 2. Водородно-связанные цепи, включающие перекись водорода.
Операции симметрии: (A) $x, y, 1+z$; (B) $1-x, -y, 1-z$; (C) $1-x, -y, 2-z$

В кристалле $(\text{NH}_4^+)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O}_2)$ молекулы перекиси и дианионы янтарной кислоты образуют цепи, идущие вдоль кристаллографической оси c (см. рис. 2). Эти цепи связаны между собой водородными связями $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{R}$, образуя сложную трехмерную сетку. Следует отметить, что все аммонийные атомы водорода вовлечены в Н-связи с карбоксильными группами. Эти водородные связи характеризуются расстояниями $\text{N}\dots\text{O}$, лежащими в пределах $2,721(1)–2,884(1)$ Å, расстояниями $\text{H}\dots\text{O}$ в пределах $1,86(2)–2,04(2)$ Å и углами $\text{N}–\text{H}\dots\text{O}$, превышающими $163(2)^\circ$. Катионы аммония в данной структуре не образуют укороченных контактов с молекулами перекиси. Вероятно, это связано с тем, что водородные связи между противоположно заряженными частицами NH_4^+ и $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{R}$ энергетически существенно более выгодны, чем между катионом NH_4^+ и нейтральной молекулой пероксида.

Таким образом, исследованный перекисосольват сукцината аммония представляет собой редкий пример структуры, где, несмотря на наличие значительного количества неперекисных активных атомов водорода, молекула H_2O_2 образует только две донорные водородные связи и не дает ни одной акцепторной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сукцинат аммония и сукцинимид приобретены у фирмы Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Концентрированная перекись водорода получена по методу [25]. Меры предосторожности при работе с концентрированной H_2O_2 изложены в [26]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно) при 23°C в D_2O и смеси 96 % H_2O_2 и D_2O с общей концентрацией пероксида 30 %. Кристаллы $(\text{NH}_4^+)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O}_2)$ получены охлаждением до -18°C насыщенного при комнатной температуре раствора сукцината аммония в 96 % H_2O_2 . Кристаллы малоустойчивы на открытом воздухе и полностью деградируют в течение нескольких часов.

Рентгеноструктурное исследование выполнено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при температуре 150 К (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Кристаллы $(\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8, M = 220,19)$ моноклинные, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6,1511(11)$, $b = 12,040(2)$, $c = 6,6981(12)$ Å, $\beta = 102,882(3)^\circ$, $V = 483,57(15)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,512$ г/см³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,147$ мм⁻¹, $F(000) = 236$. Интенсивности 4823 отражений (из них 1161 независимых, $R_{\text{int}} = 0,0293$) измерены методом ω -сканирования в интервале $3,38 < \theta < 27,98^\circ$ ($-8 \leq h \leq 8$, $-15 \leq k \leq 15$, $-8 \leq l \leq 8$). Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL [27]). Все атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены изотропно. Окончательное значение факторов расходимости составило $R_1 = 0,0323$ для 951 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0,0838$ по всему массиву данных с использованием 96 параметров уточнения. $\text{GOOF} = 1,029$, $\Delta\rho_{\text{min/max}} = -0,168/0,326$.

В структуре не наблюдали частичного замещения перекиси водорода на молекулы воды [13—16], поскольку в пределах $0,8 \text{ \AA}$ от центров связей O—O не было найдено остаточных пиков с интенсивностью превышающей $0,15 \text{ e/\AA}^3$.

Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером 986996.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00279), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ НШ-1670.2012.3, программа государственной поддержки молодых ученых, грант МК-5847.2014.3) и Президиума РАН (программа 9П11).

Авторы весьма признательны д.х.н. Д.П. Крутько (Химический факультет МГУ) за ЯМР исследования и полезную дискуссию.

Рентгеноструктурный анализ проведен в ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jakob H., Leininger S., Lehmann T., Jacobi S., Gutewort S. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – **26**. – P. 293 – 324.
2. Танатар С. // Журн. русского физ.-хим. об-ва. – 1908. – **40**, № 1. – С. 376.
3. Lu C.-S., Hughes E.W., Gignere P.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1941. – **63**, N 4. – P. 1507.
4. Ji L., Wang Y.-N., Qian C., Chen X.-Z. // Synt. Commun. – 2013. – **43**, N 16. – P. 2256.
5. Cao J., Jing H., Lan T., Wang J. // J. Chem. Eng. Data. – 2013. – **58**, N 2. – P. 377.
6. Bagherzadeh M., Zare M. // J. Sulfur Chem. – 2011. – **32**, N 4. – P. 335.
7. Общая органическая химия / Ред. Д. Бартон и У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1983. – **4**. – С. 493. [*Comprehensive organic chemistry* / Eds. D. Barton and W.D. Ollis. – UK, Oxford: Pergamon Press, 1979. – **4**.]
8. Goor G., Glenneberg J., Jacobi S. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – **18**. – P. 396.
9. Краткая химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1965. – **4**. – С. 1090.
10. Savariault J.-M., Lehmann M.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**, N 4. – P. 1298.
11. Fritchie C.J., McMullan R.K. // Acta Cryst. B. – 1981. – **B37**, N 5. – P. 1086.
12. Медведев А.Г., Михайлов А.А., Приходченко П.В., Трипольская Т.А., Лев О., Чураков А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2013. – № 8. – С. 1871.
13. Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Churakov A.V., Wolanov Y., Howard J.A.K., Lev O. // Cryst. Eng. Comm. – 2011. – **13**, N 7. – P. 2399.
14. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K., Lev O. // Chem. Commun. – 2009. – N 28. – P. 4224.
15. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K. // Cryst. Eng. Comm. – 2005. – **7**, N 110. – P. 664.
16. Churakov A.V., Howard J.A.K. // Acta Cryst. E. – 2007. – **E63**, N 11. – P. o4483.
17. Hilliard C.R., Bhuvanesh N., Gladysz J.A., Blümel J. // Dalton Trans. – 2012. – **41**, N 6. – P. 1742.
18. Thierbach D., Huber F., Preut H. // Acta Cryst. B. – 1980. – **B36**, N 4. – P. 974.
19. Serra M.A., Dorner B.K., Silver M.E. // Acta Cryst. C. – 1992. – **C48**, N 11. – P. 1957.
20. Adams J.M., Pritchard R.G. // Acta Cryst. B. – 1976. – **B32**, N 8. – P. 2438.
21. Adams J.M., Ramdas V. // Acta Cryst. B. – 1978. – **B34**, N 9. – P. 2781.
22. Pedersen B.F. // Acta Cryst. B. – 1972. – **B28**, N 3. – P. 746.
23. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Lev O. // Acta Cryst. C. – 2012. – **C68**, N 3. – P. i20.
24. Churakov A.V., Chetina O.V., Howard J.A.K. // Acta Cryst. E. – 2006. – **E62**, N 8. – P. o3503.
25. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotortsev V.M., Prikhodchenko P.V. // Tetrahedron. – 2010. – **66**, N 27-28. – P. 5130.
26. Шамб В., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. [Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.P. Hydrogen peroxide. – Reinhold publishing corp., New York: 1955].
27. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.