

УДК 546.224-31:547.23

С. В. Курандо, В.І. Нікітін

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65026, Україна

## СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З БЕНЗИЛАМІНАМИ

Взаємодією сірчистого ангідриду з бензиламинами в середовищі бензолу, синтезовані і виділені в індивідуальному стані дрібнокристалічні адукти, склад і властивості яких вивчені методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії.

**Ключові слова:** діоксид сірки, бензиламін, адукти, термоліз, комплексоутворення.

Раніше [1] нами було встановлено, що при перепусканні сірчистих газів через бензольні розчини деяких амінів утворюються кристалічні адукти. Продовженням даних досліджень, з'явилося вивчення комплексоутворення  $\text{SO}_2$  з бензил-, дібензил- і трибензиламинами, з метою дослідження впливу заступника  $\text{C}_6\text{H}_5$  на склад і властивості сполук, що утворюються, і можливості застосування даних алкіламінів, як сорбентів для уловлювання  $\text{SO}_2$ .

### Експериментальна частина

Синтез продуктів взаємодії та гідросульфідів, синтезованих для порівняння і підтвердження відсутності утворення продуктів гідролізу, проводили згідно методики [1]. Бензол був абсолютирований по [2]. Вихідні аміни двічі перекристалізували з бензольних розчинів і сушили за постійною температурою, а зміст вологи контролювали по методу Фішера [3].

Склад синтезованих сполук ідентифікували на вміст азоту і сірки [3]. ІЧ-спектри поглинання амінів і адуктів знімали на спектрофотометрі фірми "Перкін-Ельмер-577" в діапазоні  $200\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  (методики приготування препаратів з використанням в якості іммерсійного середовища вазелінового масла і пресуванням таблеток з бромідом калію). З метою нівелювання впливу міжмолекулярної асоціації амінів за допомогою водневих зв'язків, на положення і характер полівалентних коливань  $\text{NH}_2$ -групи, для реєстрації спектрів зразків амінів використовували розбавлені розчини їх в  $\text{CCl}_4$ . Термогравіграми знімали на дериватографі Q-1000 в інтервалі температур  $20\text{-}500^\circ\text{C}$ . Еталоном був оксид алюмінію, чутливість ДТА 1/10 і ДТГ-1/10 максимальної чутливості.

### Результати та їх обговорення

Проведене дослідження показало, що при взаємодії оксиду сірки (IV) з бензиламіном, дібензиламіном і трибензиламіном в бензольних розчинах при моляр-

ному співвідношенні SO<sub>2</sub>: амін = 1:6, утворюються дрібнокристалічні осадки, складу SO<sub>2</sub>: амін = 1:1, що підтверджується даними хімічного аналізу (табл. 1). Причому, збільшення часу пропускання діоксиду сірки в насичений розчин аміну в розчиннику, значно підвищує вихід кінцевого продукту. Експериментально знайдено вміст елементів в сульфатах азотовмісних основ, склад яких описується формулою (AmH)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, добре узгодяться з теоретично розрахованими, що вик-

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу синтезованих сполук

Сполука	Знайдено, %			Обчислено, %		
	C	N	S	C	N	S
SO <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	49,00	8,26	18,59	49,11	8,18	18,73
SO <sub>2</sub> ·NH(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	64,50	5,45	12,41	64,34	5,36	12,27
SO <sub>2</sub> ·N(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	71,88	3,76	9,21	71,77	3,99	9,12
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> *	56,87	9,59	16,01	56,72	9,45	16,19

\*Дана сполука приведена в якості прикладу.

лючає гідроліз адуктів і підтверджує індивідуальність отриманих сполук, які не описані раніше.

Зв'язок між хімічними і спектральними характеристиками речовин дозволяє отримувати важливі відомості про реакційну здатність сполук без залучення громіздкого експерименту. У цьому плані було проведено дослідження ІЧ спектрів адуктів оксиду сірки (IY) з бензиламінами. Спектри адуктів (табл.2) різко відрізняються від спектрів вихідних реагентів. Так, при розгляді спектрів вільних первинних бензиламінів і області спектрів продуктів взаємодії, що відноситься до коливань ліганду, спостерігається послідовна закономірність: поглинання валентних коливань аміногрупи в спектрі бензиламіна ідентифікується у вигляді двох полос при 3395 і 3330 см<sup>-1</sup>, які відносяться до асиметричних і симетричних валентних коливань групи NH<sub>2</sub>. Комплексоутворення приводить до зниження частот аміногрупи, збурених координаційною взаємодією ν<sub>s</sub>(NH<sub>2</sub>) на 70 см<sup>-1</sup> і ν<sub>as</sub>(NH<sub>2</sub>) на 95 см<sup>-1</sup>, так як зміщується електронна густина на атомі азоту. Таким чином, результатом впливу донорно-акцепторної взаємодії на зв'язок між атомами азоту і водню є її послаблення. Нарівні з послабленням зв'язку N-H,

Таблиця 2

Характеристичні частоти (см<sup>-1</sup>) і силові постійні N-H зв'язку (К·10<sup>-5</sup> дін/см) для бензиламіну і його комплексу з діоксидом сірки

Сполука	ν <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> )	Δν <sub>as</sub>	ν <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> )	Δν <sub>s</sub>	δ(NH)	K <sub>N-H</sub>	ΔK <sub>N-H</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3395	-	3330	-	1590	6,26	-
SO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	3330	95	3260	70	1620	5,96	0,30

\*Розрахунок силових постійних (K) зв'язку N-H для амінів і адуктів було проведено за методом Ліннета, з використанням розрахункової формули [4]:

$$K_{N-H} \cdot 10^{-5} = 2.769 \cdot 10^{-2}(\nu_{as}^2 + \nu_s^2), \text{ дін/см.}$$

донорно-акцепторна взаємодія спричиняє за собою зменшення валентного кута  $\theta(\text{H-N-H})$  і, як наслідок, зменшення різниці частот  $(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) \text{NH}_2$ .

Переходячи до координаційних сполук оксиду сірки з дібензиламіном, можна зазначити, що низькочастотне зміщення  $\nu(\text{NH})$ , яке пов'язане із зменшенням електронної густини на атомі азоту при координації аміну, становить  $70\text{--}90 \text{ см}^{-1}$ , тобто трохи нижче, ніж для первинного аміну. Причиною цього факту, очевидно, можна вважати зниження нуклеофільності вторинного аміну, внаслідок накопичення бензильних радикалів, які володіють негативним індуктивним ефектом. Одним з критеріїв оцінки перерозподілу електронної густини на атомі азоту і міцності комплексу — є низькочастотне зміщення полос валентних коливань зв'язку C-N, послабленого координацією. У спектрах вихідних амінів ідентифіковані полоси поглинання в області  $1095 \text{ см}^{-1}$  для первинного,  $1120 \text{ см}^{-1}$  для вторинного і  $1245 \text{ см}^{-1}$  для третинного амінів, як полоси валентних коливань C-N зв'язку (табл.3). Комплексоутворення, супроводжується найбільшою величиною зрушення  $\nu(\text{CN})$  на  $46 \text{ см}^{-1}$  у спектрах адуктів первинного аміну і найменшу  $30 \text{ см}^{-1}$  для третинного, що пов'язано з одночасним впливом стеричних і індукційних ефектів. Аналіз частот валентних коливань N-H зв'язку в ІЧ спектрах солей показав, що кислотно-основна взаємодія завершується перенесенням протонів сірчистої кислоти до атома азоту аміну. Також, в спектрах синтезованих сульфатів в

Таблиця 3

Деякі характеристичні частоти ( $\text{см}^{-1}$ ) в ІЧ спектрах вторинного і третинного амінів та їх комплексів з оксидом сірки (IV)

Сполука	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3350	1120
$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3250	1086
$\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-	1245
$\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-	1212
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3]_2\text{SO}_3^*$	3260, 3210	1090

\*Дана сполука приведена в якості прикладу.

області  $980 \text{ см}^{-1}$ ,  $920 \text{ см}^{-1}$ ,  $635 \text{ см}^{-1}$  і  $470 \text{ см}^{-1}$  з'являються полоси середньої інтенсивності з чітко вираженими максимумами, що відносяться до валентних і деформаційних коливань сульфату-іона.

Про характер взаємодії партнерів в системі оксид сірки амін можна судити по зміні частот валентних коливань зв'язку S-O.

ІЧ спектр оксиду сірки (IV) в бензолі містить полоси поглинання при  $1145$  і  $1337 \text{ см}^{-1}$  [5], які відносяться до симетричного ( $\nu_{\text{s}}$ ) і асиметричному ( $\nu_{\text{as}}$ ) коливань молекули  $\text{SO}_2$ . Низькочастотне зміщення даних полос при комплексоутворенні дозволяє кваліфікувати участь оксиду сірки (IV) в міжмолекулярній взаємодії, як електронноакцептора. Частоти деформаційних коливань молекули  $\text{SO}_2$  збільшуються при цьому на  $17\text{--}27 \text{ см}^{-1}$ . Зважаючи на порівняно невеликі величини зміщення частот  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\delta(\text{SO}_2)$  можна укласти, що утворення координаційного зв'язку між атомом сірки в  $\text{SO}_2$  і донорним атомом азоту в аміні практично не впливає на зміну геометрії оксиду сірки (IV). Зіставлення змін значень  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$

зі зміщенням частот валентних коливань  $\nu_{as}(NH_2)$  і  $\nu_s(NH_2)$ , а також зі значеннями силових постійних зв'язку N-H показує закономірний характер їх залежності.

Проведене термогравіметричне дослідження (табл. 4) показало, що термічне розкладання діоксиду сірки з бензиламінами характеризується двома ендоефектами. Перший відповідає розкладу адукту із виділенням  $SO_2$  у газову фазу, та

Таблиця 4

Результати термогравіметричного дослідження вихідних амінів і їх адуктів з діоксидом сірки

Сполука	1 ендоефект $t_0-t_m, ^\circ C$	Зменшення маси, %	2 ендоефект $t_0-t_m, ^\circ C$	Зменшення маси, %
$NH_2CH_2C_6H_5$	180-190	98	-	-
$SO_2 \cdot NH_2CH_2C_6H_5$	80-100	34	170-195	95
$NH(CH_2C_6H_5)_2$	270-280	96	-	-
$SO_2 \cdot NH(CH_2C_6H_5)_2$	70-100	23	260-285	99
$N(CH_2C_6H_5)_3$	85-100	плавл.	365-385	-
$SO_2 \cdot N(CH_2C_6H_5)_3$	55-95	18	350-380	99

утворенням рідкого аміну, а другий супроводжується повною втратою маси і відповідає кипінню бензиламінів.

### Висновки

1. Виділені та ідентифіковані адукти оксиду сірки (IV) з бензиламінами, які не описані раніше. Склад та індивідуальність цих сполук встановлено методом елементного аналізу. Показано, що дослідженні аміни незалежно від співвідношення вихідних реагентів утворюють з діоксидом сірки адукти складу  $SO_2$ : амін = 1:1.

2. Методом ІЧ спектроскопії доведено утворення донорно-акцепторного зв'язку сірка-азот в отриманих сполуках, на підставі чого останні віднесені до комплексів молекулярного типу.

3. За даними термогравіметричного аналізу встановлені схеми термолізу синтезованих сполук.

### Література

1. Эннан А. А., Курандо С. В. Аддукты оксида серы (VI) с анилином и его производными. // Ж. неорган. хим. 1994. — Т. 39. — № 4. С. 579—581.
2. Вайсбергер А., Проскауер Э., Руддик Дж. и др. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. — М.: Изд. иностр. лит. 1958. 390 с.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия. 1975. 224 с.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ. 1963. 590 с.
5. Гурьянова Е. Н., Исаева Е. С., Шифрина Р. Р. и др. Координационные свойства диоксида серы. //Общ. химия. 1981. — Т. 51. — № 7. С. 1639.

**С. В. Курандо, В. И. Никитин**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65026, Украина

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С БЕНЗИЛАМИНАМИ.**

**Резюме**

Взаимодействием сернистого ангидрида с бензиламинами в среде абсолютированного бензола, синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии мелкокристаллические аддукты, состав и свойства, которых изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

**Ключевые слова:** диоксид серы, бензиламин, аддукты, термолиз, комплексобразование

**S. V. Kurando, V. I. Nikitin**

Odessa National University,  
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,  
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON THE PRODUCTS  
OF THE INTERACTION OF SULFUR DIOXIDE WITH BENZYLAMINES**

**Summary**

Fine crystalline adducts have been synthesized and isolated in individual state by interaction of sulfur dioxide with benzylamines in absolute benzene medium. Their composition and properties have been studied by means of elemental analysis, IR spectra and thermogravimetric analysis.

**Keywords:** sulfur dioxide, benzylamine, adduct, complex formation, thermolysis