

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД СЕРЫ – ТРИБЕНЗИЛАМИН – ВОДА – БЕНЗОЛ. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВ КОМПЛЕКС $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$ И ПРОДУКТ ЕГО СОЛЬВОЛИЗА – ТРИБЕНЗИЛАММОНИЯ ЭТИЛСУЛЬФАТ. НОВЫЙ ПОЛИМОРФ ТРИБЕНЗИЛАМИНА

Р. Е. Хома, В. Н. Баумер, В. О. Гельмбольдт, А. А.-А. Эннан,  
М. Д. Цапко, Р. М. Длубовский

РУСЛАН ЕВГЕНЬЕВИЧ ХОМА – д.х.н., доцент, Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины. E-mail: rek@onu.edu.ua.

ВЯЧЕСЛАВ НИКОЛАЕВИЧ БАУМЕР – к.х.н., старший научный сотрудник, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины. E-mail: baumer@xray.isc.kharkov.com.

ВЛАДИМИР ОЛЕГОВИЧ ГЕЛЬМБОЛЬДТ – д.х.н., профессор, Одесский национальный медицинский университет. E-mail: vgelmboldt@te.net.ua.

АЛИМ АБДУЛ-АМИДОВИЧ ЭННАН – д.х.н., профессор, Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины. E-mail: eksvar@ukr.net.

МАГДАЛИНА ДМИТРИЕВНА ЦАПКО – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко.

РУСЛАН МИХАЙЛОВИЧ ДЛУБОВСКИЙ – Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины.

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082.

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков, Украина, 61001.

Одесский национальный медицинский университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, Украина, 65082.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 62А, Киев, Украина, 01033.

Взаимодействие диоксида серы с трибензиламином (ТВзА) в водно-бензольной среде приводит к продукту **I**, представляющему собой смесь рентгеноаморфного ван-дер-ваальсового комплекса  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  и двух полиморфных модификаций ТВзА. Продукт **I** охарактеризован данными элементного анализа, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии, РФА. Попытка перекристаллизации **I** из 96 % этанола сопровождалась окислительным сольволизом комплекса  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  с образованием этилсульфата трибензиламмония  $[(C_6H_5CH_2)_3NH^+][C_2H_5OSO_3^-]$ , структура которого установлена методом РСА. Впервые описана структура ромбической модификации ТВзА.

**Ключевые слова:** трибензиламин, диоксид серы, водно-бензольная смесь, ван-дер-ваальсов комплекс, этилсульфат трибензиламмония.

# INTERACTION FEATURES IN THE SYSTEM SULFUR DIOXIDE – TRIBENZYLAMINE – WATER – BENZENE. VAN DER WAALS COMPLEX $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$ AND THE PRODUCT OF ITS SOLVOLYSIS – TRIBENZYLAMMONIUM ETHYLSULPHATE. NEW TRIBENZYLAMINE POLYMORPH

R. E. Khoma<sup>a,b</sup>, V. N. Baumer<sup>c</sup>, V. O. Gelmboldt<sup>d</sup>, A. A.-A. Ennan<sup>a</sup>,  
M. D. Tsapko<sup>e</sup>, R. M. Dlubovskii<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Preobrazhenskaya str. 3, Odessa, 65082, Ukraine, Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine.

<sup>b</sup>Dvoryanskaya str. 2, Odessa, 65082, Ukraine, Odessa I.I. Mechnikov National University.

<sup>c</sup>Nauky Ave., Kharkiv, 61001 Ukraine, Institute of Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine.

<sup>d</sup>Valikhovskii per. 2, Odessa, 65082, Ukraine, Odessa National Medical University.

<sup>e</sup>Vladimirska str. 60, Kyiv, 01033, Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv.

*The interaction of sulfur dioxide with tribenzylamine (TBzA) in a water-benzene medium leads to product I, which is a mixture of the X-ray amorphous van der Waals complex  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  and two polymorphic TBzA modifications. Product I was characterized by IR, NMR and mass spectrometry, and XRD. The obtained compound was characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, IR, NMR and mass spectrometry. The structures of TBzA rhombic modification and product of recrystallization  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  from 96 % ethanol – tribenzylammonium ethylsulfate of the composition  $[(C_6H_5CH_2)_3NH^+][C_2H_5OSO_3^-]$  are described for the first time.*

**Key words:** tribenzylamine, sulfur dioxide, water-benzene mixture, van der Waals complex, tribenzylammonium ethylsulfate.

Диоксид серы – один из основных газообразных антропогенных загрязнителей атмосферы (по разным оценкам, 150–190 млн. т/год), оказывающий разнообразное негативное воздействие на объекты окружающей среды [1]. В контексте поиска новых эффективных методов улавливания и утилизации диоксида серы из отходящих газов интерес представляет изучение различных аспектов комплексообразования в растворах «SO<sub>2</sub> – N-содержащее органическое основание (Am) – H<sub>2</sub>O» как альтернативы традиционным абсорбционным технологиям газоочистки с использованием неорганических абсорбентов [2].

Известно, что взаимодействие SO<sub>2</sub> с водными растворами различных Am в присутствии кислорода воздуха сопровождается образованием аммониевых солей серосодержащих оксианионов в случае следующих значений констант основности Am: анилин (pK<sub>a</sub> = 4,63) [3], этаноламины (7,76 ≤ pK<sub>a</sub> ≤ 9,85)

[4–6], бензиламины (8,52 ≤ pK<sub>a</sub> ≤ 9,84) [7], алкиламины (10,60 ≤ pK<sub>a</sub> ≤ 10,77) [3, 8], аминогуанидин (pK<sub>a</sub> = 11,04) [9]. Продуктами взаимодействия с более низкоосновным 2,2'-дипиридиллом (pK<sub>a</sub> = 4,34) являются ван-дер-ваальсовы клатраты состава (bipy)<sub>3</sub>·SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и (bipy)<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, в которых молекулы SO<sub>2</sub> являются гостевыми [10].

Настоящая публикация посвящена изучению продуктов взаимодействия в системе «SO<sub>2</sub> – TBzA – бензол – вода» и включает результаты идентификации ван-дер-ваальсового комплекса состава  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  и продукта его перекристаллизации из 96 % этанола – трибензиламмония этилсульфата  $[(C_6H_5CH_2)_3NH^+][C_2H_5OSO_3^-]$ . В статье также приведены данные уточнения структуры TBzA моноклинной модификации (IIa) и изучения структуры ромбической модификации (IIb) при комнатной температуре: опубликованные результаты по моноклинной модификации TBzA по-

лучены при низких температурах [11], а исследование при комнатной температуре является неточным ( $R = 17\%$ ) [12].

### Экспериментальная часть

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного анализатора Carlo Erba Elemental Analyzer Model 1106, серы – по Шенигеру [13]. ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (диапазон  $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$ , образцы готовили в виде таблеток с KBr); масс-спектры FAB – на приборе VG 7070 (десорбцию ионов из жидкой матрицы осуществляли пучком атомов аргона с энергией  $8\text{ кеВ}$ , в качестве матрицы использовали *m*-нитробензиловый спирт). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на спектрометре Mercury 400 (Varian) ( $400$  и  $100\text{ МГц}$  соответственно) при  $21\text{ }^\circ\text{C}$ . Растворитель:  $\text{DMSO-}d_6$ ; внутренние стандарты – сигналы остаточных протонов и атомов углерода  $\text{DMSO-}d_6$  с х.с.  $\delta$   $2,50$  и  $39,5$  м. д. для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , соответственно.

РСА выполнен на дифрактометре «Xcalibur 3» (Oxford Diffraction Ltd), ( $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0,71073\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Рентгеноструктурное исследование методом порошка выполнено на дифрактометре «Siemens D500» ( $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1,54184\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор на дифрагированном пучке, геометрия Брэгга-Брентано  $\theta/2\theta$ , шаговое сканирование в пределах  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ,  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ ). Обработка полнопрофильных дифрактограмм выполнена по методу Ритвельда с использованием программы «FullProf» [14]. В качестве внешнего стандарта использована дифрактограмма гексаборида лантана  $\text{LaB}_6$ , снятая в аналогичных условиях. Расшифровка, уточнение и анализ структур выполнены с использованием программ «SHELX-97» [15], «WinGX» [16] и «Mercury» (Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK) [17], атомы водорода введены геометрически и уточнены по модели «наездника».

В исследованиях использовали коммерческий диоксид серы из баллона после предварительной очистки и осушки согласно методике [18]; **ТBzA** квалификации «Merck for synthesis» являлся коммерческим реактивом и использовался без предварительной очистки.

**Продукт взаимодействия в системе «диоксид серы – трибензиламин – бензол – вода» (I).** Раствор  $0,01$  моль ( $2,87\text{ г}$ ) **ТBzA** в  $20,0$  мл бензола помещали в реактор объемом  $100$  мл, добавляли  $20$  мл воды. Через охлажденную до  $0\text{ }^\circ\text{C}$  систему барботировали газообразный  $\text{SO}_2$  со скоростью  $50\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$  при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  до  $\text{pH} < 1,0$ . Полученную ре-

акционную систему подвергали изотермическому испарению при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе до полного удаления бензола и воды. Выделено  $3,02\text{ г}$  кристаллического продукта **I** белого цвета (выход  $99,67\%$  по **ТBzA**). Масс-спектр FAB:  $[\text{M}_{\text{ТBzA}} + 2\text{H}]^+$  ( $m/z$   $289$ ,  $I$ ,  $27\%$ );  $[\text{M}_{\text{ТBzA}} + \text{H}]^+$  ( $m/z$   $288$ ,  $I$ ,  $96\%$ );  $[\text{M}_{\text{ТBzA}}]^+$  ( $m/z$   $287$ ,  $I$ ,  $20\%$ );  $[\text{M}_{\text{ТBzA}} - \text{H}]^+$  ( $m/z$   $286$ ,  $I$ ,  $15\%$ );  $m/z$   $211$ ,  $I$ ,  $15\%$ ;  $[\text{M}_{\text{ТBzA}} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$  ( $m/z$   $196$ ,  $I$ ,  $10\%$ );  $[\text{M}_{\text{ТBzA}} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{H}]^+$  ( $m/z$   $195$ ,  $I$ ,  $11\%$ );  $[\text{M}_{\text{ТBzA}} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{NH}]^+$  ( $m/z$   $181$ ,  $I$ ,  $10\%$ );  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}=\text{CH}_2]^+$  ( $m/z$   $120$ ,  $I$ ,  $10\%$ );  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$  ( $m/z$   $77$ ,  $I$ ,  $100\%$ ). Найдено, %: С  $79,82$ ; Н  $7,21$ ; N  $4,73$ ; S  $3,52$ .  $\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ .

**Этилсульфат трибензиламмония (III).** Раствор продукта **I** в  $96\%$  этаноле подвергали изотермическому испарению при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе до полного удаления этанола и воды. Получен кристаллический продукт **III** белого цвета.

### Обсуждение результатов

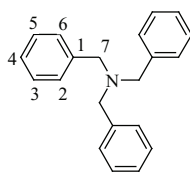
Характеристики продуктов фрагментации **ТBzA** в масс-спектре **I** и табулированном масс-спектре **ТBzA** [20] находятся в хорошем соответствии.

Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (сигналы всех протонов в спектре **I** смещаются в область более сильного поля относительно их положения в спектре **ТBzA** за счет возмущающего влияния  $\text{SO}_2$  (табл. 1). Протонирование атомов азота, как и в случае соединений  $\text{SO}_2$  с  $2,2'$ -дипиридилем [10], не наблюдается.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **I** сигналы алкильных атомов углерода и непосредственно связанных с ними арильных С-атомов смещены в слабое поле за счет влияния  $\text{SO}_2$  (табл. 1). На атомах углерода, находящихся в *орто*- и *пара*-положениях относительно связи  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--}\text{C}_{\text{alk}}$ , происходит увеличение электронной плотности. Положение сигналов С-атомов, находящихся в *мета*-позиции относительно связи  $\text{C}_{\text{ar}}\text{--}\text{C}_{\text{alk}}$ , практически не изменяется.

Результаты анализа ИК-спектров **ТBzA** и **I** приведены в табл. 2. Отнесение колебаний проведено с использованием данных [19–22]. Для свободного **ТBzA** симметричные и антисимметричные валентные колебания групп  $\text{CH}_2$  наблюдаются при  $2881$  и  $2924\text{ см}^{-1}$  соответственно. Характерные полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{--}\text{H})$  фиксируются при  $3083$ ,  $3062$  и  $3027\text{ см}^{-1}$ . В спектре продукта **I** эти полосы поглощения остаются неизменными или меняют свою частоту на  $-2 \div +3\text{ см}^{-1}$ . Это может указывать на участие алкильных и арильных протонов в специфических слабых взаимодействиях.

В ИК-спектре продукта **I** в области проявления колебаний **ТBzA** также наблюдается незначи-

Данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии **ТВзА** и продукта **I** в  $\text{DMSO-}d_6$ 

Положение атома	$\delta$ , м. д. (J, Гц) $^1\text{H}$ ЯМР		$\delta$ , м. д. (J, Гц) $^{13}\text{C}$ ЯМР	
	<b>ТВзА</b>	<b>I</b>	<b>ТВзА</b>	<b>I</b>
1	–	–	136,5 (C)	139,0 (C)
2,6	7,41 д (J 6,9)	7,38 д (J 7,9)	129,1 (CH)	128,2 (CH)
3,5	7,35 т (J 6,9)	7,33 т (J 7,9)	128,2 (CH)	128,1 (CH)
4	7,29 м	7,24 м	127,5 (CH)	126,8 (CH)
7	3,75 с	3,47 с	56,7 ( $\text{CH}_2$ )	56,76 ( $\text{CH}_2$ )

тельное смещение колебаний  $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{кольца}}$ ,  $\nu(\text{C}_a-\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и  $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ . Положение полосы  $\nu(\text{C}-\text{N})$  практически не изменяется по сравнению с ее положением в спектре свободного **ТВзА**. При переходе от ИК-спектра **ТВзА** к спектру **I** происходит смещение положения деформационных колебаний  $\gamma(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$  в длинноволновую область (до  $9 \text{ см}^{-1}$ ); в спектре **I** эти колебания проявляются в виде интенсивного дублета.

Изолированная молекула  $\text{SO}_2$  относится к точечной группе  $\text{C}_{2v}$  и имеет три основные колебательные частоты:  $\nu_1$  ( $A_1$ , S=O симметричные валентные),  $\nu_2$  ( $A_1$ , O=S=O деформационные) и  $\nu_3$  ( $B_1$ , S=O ассимметричные валентные) [23, 24]. Колебания  $\nu_2$  проявляются в области  $596-553 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1 - 1190-1153 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 - 1356-1280 \text{ см}^{-1}$  и обертона/комбинационное –  $2513-2467 \text{ см}^{-1}$ ; положение  $\nu_2$  в спектре  $\text{SO}_{2(s)}$  при комнатной температуре –  $552 \text{ см}^{-1}$  (значение получено путем экстраполяции).

Полосы поглощения в спектре **I** в области  $587-546 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям  $\nu_2$   $\text{SO}_2$  [23]. Валентные колебания  $\nu_1$  проявляются в спектре продукта в виде интенсивной полосы при  $1166 \text{ см}^{-1}$  и плеча при  $1157 \text{ см}^{-1}$ .

Отметим, что при условии реализации во входящем в состав продукта **I** комплексе  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}]_x \cdot (\text{SO}_2)_y$  S←N-связывания можно было ожидать в ИК-спектре **I** смещение полосы колебаний  $\nu(\text{C}-\text{N})$  в низкочастотную область по сравнению с ее положением в спектре **ТВзА** [25], что не наблюдается. Также в ИК-спектре **I** отсутствуют новые полосы поглощения, которые можно было бы отнести к колебаниям оксоанионов серы  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  [26].

Таким образом, ИК-спектр продукта **I** является комбинацией спектров исходных компонен-

тов  $\text{SO}_2$  и **ТВзА** с отмеченным незначительным смещением полос валентных  $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{кольца}}$ ,  $\nu(\text{C}_a-\text{C})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , а также деформационных колебаний  $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$  и  $\delta(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ . Это может свидетельствовать о реализации слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий в молекулярной структуре **I**.

Анализ рентгенограммы исходного **ТВзА** показал, что этот образец не является однофазным. Наблюдаемые линии лишь частично соответствовали структуре **ТВзА**, определенной ранее при температурах 120 и 200 К [11, 12]. Анализ кристаллов исходного **ТВзА** под микроскопом выявил наличие в образце кристаллов двух типов – пластинчатых (**IIa**) и призматических (**IIb**). Монокристалльное исследование показало, что пластинчатые кристаллы являются моноклинными и соответствуют данным Кембриджского банка структурных данных [11], а призматические являются ромбическими и представляют собой не описанную ранее полиморфную модификацию **ТВзА**. Результаты РСА приведены в табл. 3 и на рис. 1–3.

Геометрия молекулы **ТВзА** в обеих структурах подобна и характеризуется заметными стерическими затруднениями ароматических колец в окружении атомов азота. При этом наблюдается заметное укорочение внутримолекулярных контактов между атомами азота и атомами углерода ароматических колец в *орто*-положении. Так, в структуре **IIa** расстояния  $\text{N}(1)\cdots\text{C}(7)$ ,  $\text{N}(1)\cdots\text{C}(14)$  и  $\text{N}(1)\cdots\text{C}(17)$  составляют  $2,918(5)$ ,  $2,982(5)$ ,  $2,968(5) \text{ \AA}$ , соответственно, при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов  $3,25 \text{ \AA}$ . Кроме того, заметно укорочены расстояния между метиленовыми атомами углерода и атомами колец в первом положении ( $\text{C}(1)\cdots\text{C}(16)$   $2,954(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{C}(2)\cdots\text{C}(8)$   $2,939(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{C}(9)\cdots\text{C}(15)$   $3,030(5) \text{ \AA}$ , сумма радиусов  $3,40 \text{ \AA}$ ). Соответствующие контак-

Таблица 2

Основные волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах ТВзА и продукта I

ТВзА	Отнесение *		I
3083 сл.	$\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})$		3081 пл.
3062 ср.			3062 ср.
3027 ср.			3030 ср.
2924 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$		2926 сл.
2881 сл.			2882 сл.
2835 сл.	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{кольца}}$		2835 пл.
2821 сл.			2822 пл.
2799 сл.			2797 сл.
1602 сл.	$\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{C})$		1603 сл.
1584 сл.			1586 сл.
1493 с.	$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})$		1494 с.
1452 с.			1455 с.
1415 пл.			1413 пл.
1366 с.	$\nu(\text{C}-\text{N})$		1366 ср.
1246 с.	обертон или $\nu_{\text{кольца}}$ (не разрешенные)		1248 с.
1206 ср.	$\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$		1209 пл.
		$\nu_1(\text{SO}_2)$	$A_2$ [19] $A_1$ [19]
1120 ср.	$\delta(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})_{\text{плоск. кольца}}$		1119 ср.
1070 сл.			1069 сл.
1028 ср.			1030 сл.
1048 ср.	$\gamma(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})$		1050 пл.
988 ср.	$\nu(\text{C}-\text{C})$		987 ср.
972 с.			973 сл.
917 сл.	$\tau(\text{CH}_2)$		917 ср.
775 сл.	$\gamma(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})$		
744 о.с.			753 о.с.
697 о.с.			699 о.с.
648 сл.	$\delta(\text{CCC})$		649 пл.
625 сл.			625 пл.
615 сл.			615 ср.
	$\nu_2(\text{SO}_2)$	$A_2$ [18]	587 пл. 581 пл.
		$A_1$ [18]	568 с. 546 сл.
406 ср.	$\tau_{\text{кольца}}$		

\*Типы колебаний:  $\nu$  – валентное,  $\delta$  – деформационное,  $\gamma$  – неплоскостное (либрационные),  $\tau$  – крутильные.

Кристаллографические данные, условия рентгеновского эксперимента и результаты уточнения структур **IIa**, **IIb** и **III**

Характеристика	<b>IIa</b>	<b>IIb</b>	<b>III</b>
Формула	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> S
M <sub>r</sub>	287,39	287,39	413,52
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая
T, К	293(2)	293(2)	293(2)
Простр. группа	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>
a, Å	8,9799(8)	8,6073(7)	18,3597(5)
b, Å	8,8995(10)	8,6930(10)	12,1366(4)
c, Å	21,744(3)	23,575(3)	10,0744(3)
β, град	95,058(9)	90	90
V, Å <sup>3</sup>	1731,0(3)	1763,9(4)	2244,81(12)
Z	4	4	4
ρ, г/см <sup>3</sup>	1,103	1,082	1,224
μ(MoK <sub>α</sub> ), мм <sup>-1</sup>	0,063	0,062	0,172
Интервал θ, °	3,307–29,145	3,331–32,322	3,357–28,125
Пределы индексов	-10 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 6, -29 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 34	-22 ≤ h ≤ 24, -15 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 9
Размеры кристалла, мм	0,65×0,60×0,15	0,42×0,22×0,16	0,55×0,50×0,21
F <sub>000</sub>	616	616	880
Коэфф. пропускания T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>	0,960/0,991	0,974/0,990	0,913/0,964
Число отражений: измеренных	7417	12005	15436
независимых с I <sub>hkl</sub> > 2σ(I)	3832	5489	4433
R <sub>int</sub>	0,0332	0,0575	0,0421
Полнота охвата, %	98,0	98,4	98,6
Число уточняемых параметров	200	200	263
R <sub>F</sub> /wR <sup>2</sup> по наблюдаемым отр.	0,0732/0,1544	0,0746/0,0847	0,0586/0,1655
R <sub>F</sub> /wR <sup>2</sup> по независимым отр.	0,1445/0,1826	0,2880/0,1184	0,0766/0,1903
S	0,973	0,980	0,993
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , ел./Å <sup>3</sup>	-0,121/0,266	-0,079/0,129	-0,336/0,339
Код CCDC	1971461		

ты в структуре **IIb** также укорочены (N...C составляют 2,930(7) Å, 2,916(8) Å, 2,927(8) Å, C...C – 2,760(10) Å, 2,768(11) Å, 2,724(11) Å).

Полученные монокристалльным методом модели структур были использованы в качестве исходных данных для расчета порошковой рентгенограммы **TBzA**, который показал, что в исходном порошке содержится 21 масс. % ромбического полиморфа (**IIb**) и 79 масс. % моноклинного (**IIa**). На рис. 4 показаны рентгенограммы продук-

та **I** и исходного порошка **TBzA**. Можно видеть, что эти рентгенограммы подобны, но на рентгенограмме **I** наблюдается высокий волнистый фон, указывающий на то, что значительная часть образца находится в аморфном состоянии, характерном для собственно **I**. При этом содержание полиморфа **IIb** в образце **I** заметно меньше по сравнению с исходным порошком (14 масс. % **IIb** и 86 % **IIa**).

Необходимо отметить, что при попытке выделения в индивидуальном состоянии продукта вза-

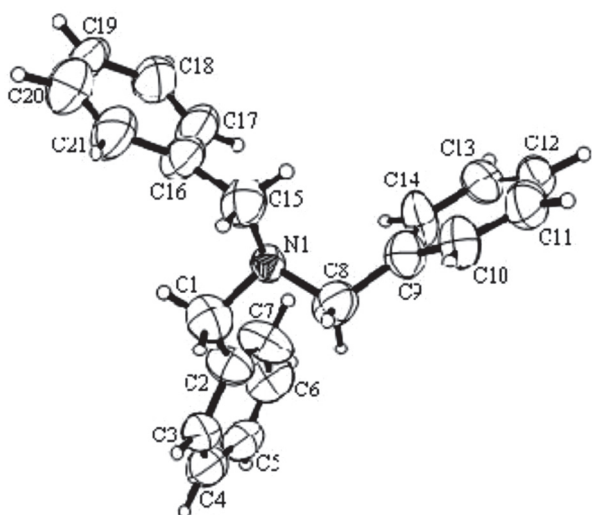


Рис. 1. Строение молекулы трибензиламина и схема нумерации атомов

имодействия из бензольной и водной фаз в первом случае получен исходный **ТВзА**, а во втором – смесь, содержащая сульфат аммония; при использовании в качестве реакционной среды воды либо бензола выделен **ТВзА**.

Косвенным доказательством существования в продукте **I** аморфной фазы соединения  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  служит то, что при попытке его перекристаллизации из 96 % этанола выпадают призматические кристаллы нового ионного соединения – трибензиламмония этилсульфата (**III**). Последний является продуктом окислительного сольволиза комплекса в системе  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y - C_2H_5OH$  в процессе изотермического испарения этанольного раствора **I** на воздухе:

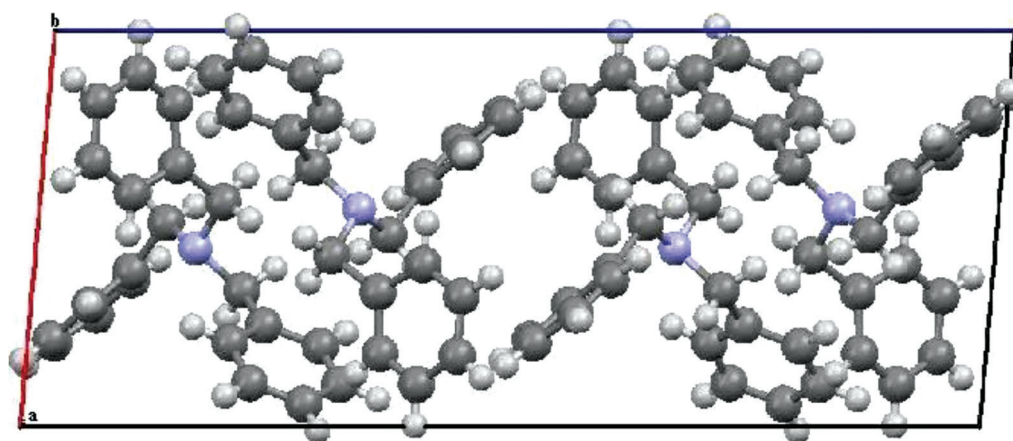
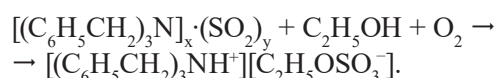


Рис. 2. Упаковка молекул в структуре моноклинного полиморфа (IIIa) трибензиламина

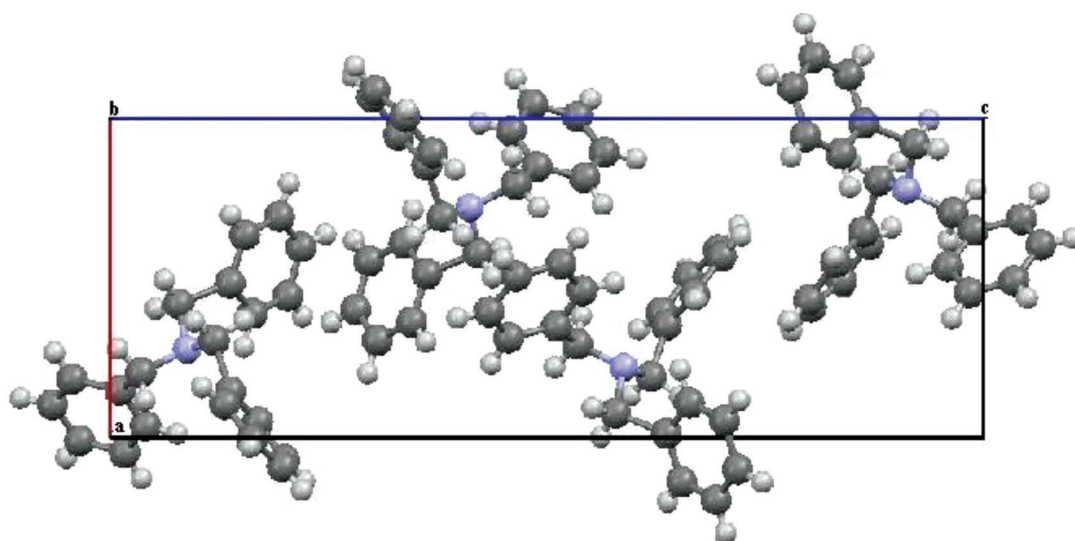
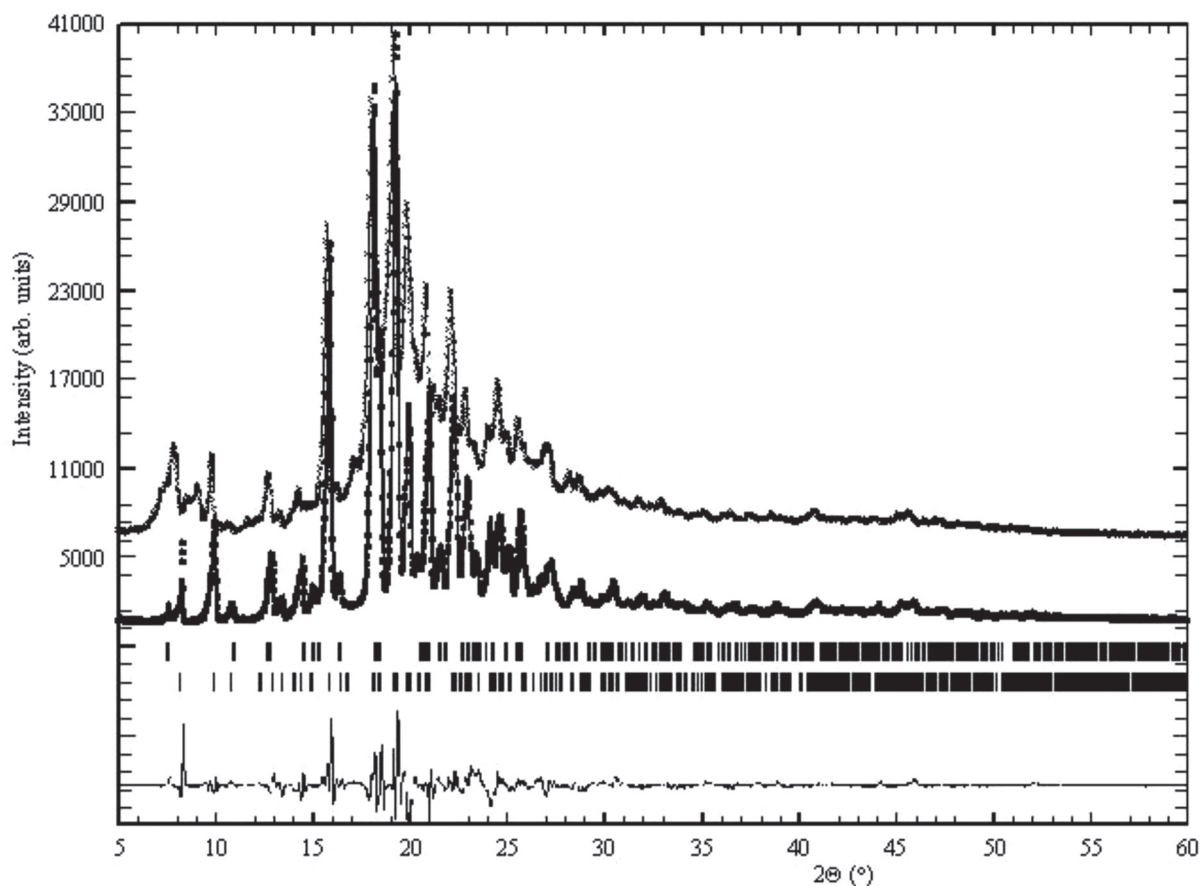


Рис. 3. Упаковка молекул в структуре ромбического полиморфа (IIIb) трибензиламина

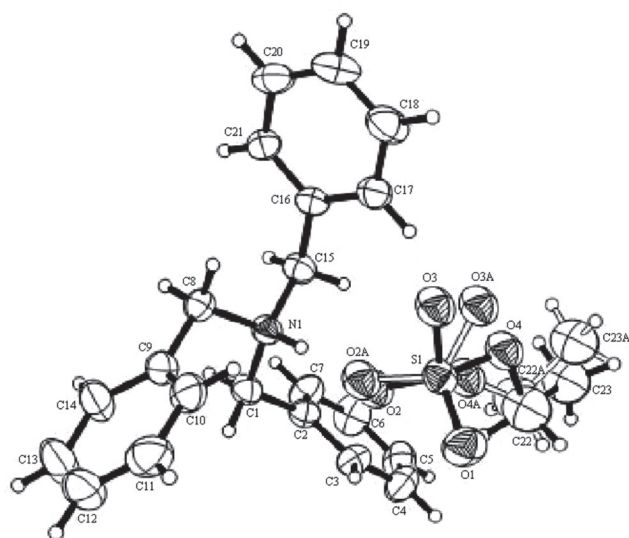


**Рис. 4. Результаты расчета по Ритвельду дифрактограмм трибензиламина**

На верхней кривой изображена экспериментальная рентгенограмма продукта I. Ниже показаны наложенные экспериментальная (кружочки) и вычисленная (сплошная линия) рентгенограммы исходного трибензиламина. Ряды вертикальных штрихов показывают брэгговское положение максимумов для ромбического и моноклинного полиморфов. На нижней кривой показана разница экспериментальных и вычисленных значений интенсивности в каждой точке для исходного порошка трибензиламина

Данные по структуре III представлены в табл. 3 и на рис. 5, 6. В этой структуре атом азота является протонированным и образует водородную связь с этилсульфатной группой ( $N(1)-H(1)\cdots O(2)$  2,754(3) Å,  $D-H = 0,91$  Å,  $H-A = 1,85$  Å,  $D-H-A = 176^\circ$ ). Наличие этилсульфатного фрагмента в структуре уменьшает стерические затруднения в структуре – в молекуле трибензиламмония внутримолекулярные контакты  $N\cdots C$  не укорочены, наблюдается только укорочение  $C\cdots C$  контактов, указанных выше ( $C(1)\cdots C(9)$  2,937(4) Å,  $C(2)\cdots C(15)$  2,962(3) Å и  $C(8)\cdots C(16)$  2,899(3) Å).

Таким образом, продуктом взаимодействия диоксида серы с ТВзА в водно-бензольной среде является комплекс  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$  с примесью двух полиморфных модификаций ТВзА. Попытка перекристаллизации продукта реакции I из 96 % этанола приводила образованию аммониевого этилсульфата  $[(C_6H_5CH_2)_3NH^+][C_2H_5OSO_3^-]$ . Можно предпо-



**Рис. 5. Строение ионных компонент в структуре III. Этилсульфатная группа разупорядочена**



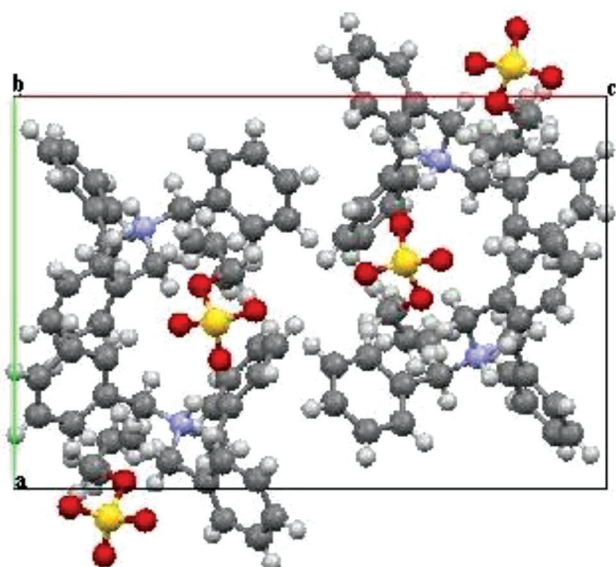


Рис. 6. Кристаллическая упаковка в структуре III

ложить, что соединение  $[(C_6H_5CH_2)_3N]_x \cdot (SO_2)_y$ , подобно описанному в [10], является новым представителем соединений включения: в аморфную фазу **ТВЗА** входят молекулы  $SO_2$ , которые взаимодействуют с **ТВЗА** посредством только ван-дер-ваальсовых сил [10, 27]. По-видимому, **ТВЗА**, подобно 2,2'-дипирилу, препятствует окислению гостевых молекул  $SO_2$  кислородом воздуха, в отличие от систем с участием бензиламина, N,N-диметилбензиламина и дибензиламина [7].

#### Литература

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М.: Мир. 1997. 232 с.
2. Кормина Л.А., Лазуткина Ю.С. Технологии очистки газовых выбросов. Барнаул: Изд-во АлтГТУ. 2019. 263 с.
3. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Rakipov I.M., Dlubovskii R.M. Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. No 5. P. 655–660. DOI: 10.1134/S0036023618050157.
4. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. Вопросы химии и хим. технол. 2013. №1. С. 136–138.
5. Khoma R.E., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N. Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. No 1. P. 1–6. DOI: 10.1134/S0036023614010069.
6. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59, No 6. P. 541–544. DOI: 10.1134/S0036023614060096.
7. Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Mazepa A.V., Brusilovskii Yu.E. Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. No 4. P. 637–641. DOI: 10.1134/S1070363214040069.
8. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. No 10. P. 1199–1203. DOI: 10.1134/S0036023615100101.
9. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Shishkin O.V., Koroeva L.V. Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. No 7. P. 843–847. DOI: 10.1134/S0036023613070140.
10. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Tsapko M.D. Russ. J. Gener. Chem. 2016. V. 86. No 9. P. 2237–2241. DOI: 10.1134/S1070363216090097.
11. Nelson C.G., Taber D.F., Yap G.P.A. Tribenzylamine. CSD Communication (Private Communication). 2008.
12. Majee A., De A., Ghosal N.C., Mahato S., Santra S., Zyryanov G. Chem. Sel. 2018. V. 3. No 15. P. 4058.
13. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия. 1975. 104 с.
14. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
15. Sheldrick G.M. Acta Cryst. 2008. V. A64. No 1. P. 112–122. DOI: 10.1107/s0108767307043930.
16. Farrugia L.J. J. Appl. Cryst. 1999 V. 32. No 4. P. 837–838, DOI: 10.1107/s0021889899006020.
17. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A. J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. No 2. P. 466–470. DOI: 10.1107/s0021889807067908.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. М.: Мир. 1976. С. 438.
19. Bialecki J., Ruzicka J., Attygalle A.B. J. Mass Spectrom. 2006. V. 41. No 9. P. 1195–1204, DOI: 10.1002/jms.1089.
20. Brittain H.G. Cryst. Growth Design. 2009. 9. no 8. pp. 3497–3503. DOI: 10.1021/cg9001972.
21. Guo F., Lu N., Tong J., Luan Y.-B., Guo W.-S. J. Coord. Chem. 2010. V. 63. No 5. P. 809–818. DOI: 10.1080/00958971003657685.
22. Brittain H.G. Cryst. Growth Design. 2011. V. 11. No 6. P. 2500–2509. DOI: 10.1021/cg2002628.
23. Song Y., Liu Z., Mao H., Hemley R.J. J. Chem. Phys. 2005. V. 122. No 17. AN 174511. DOI: 10.1063/1.1883405.
24. Fleyfel F., Richardson H.H., Devlin J.P. J. Phys. Chem. 1990. V. 94. No 18. P. 7032–7037. DOI: 10.1021/j100381a021.
25. Никитин В.И. Вестник ОНУ. Химия. 2003. Т. 8. № 4. С. 200–211.
26. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
27. Дядин Ю.А., Гуцин А.Л. Соросовский образовательный журн. 2000. № 12. С. 40.