ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА
І ЛЮДИНИ МОН УКРАЇНИ ТА НАН УКРАЇНИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ХОМА РУСЛАН ЄВГЕНІЙОВИЧ

УДК 546.224-31:547.1-304.2

ДИСЕРТАЦІЯ

КИСЛОТНО-ОСНОВНА ВЗАЄМОДІЯ ТА СУЛЬФООКИСНЕННЯ ПРИ ХЕМОСОРБЦІЇ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ (IV) ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ АЛКІЛАМІНІВ

02.00.01 – неорганічна хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Р.Є. Хома

Науковий консультант Еннан Алім Абдул-Амідович, доктор хімічних наук, професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Хома Р.Є. Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, Одеса, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського, Київ, 2019.

Дисертацію присвячено вивченню фізико-хімічних процесів при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їх похідними у водних розчинах залежно від будови органічної основи, температури та присутності кисню.

Як алкіламіни досліджено метиламін, *н*-пропіламін, *н*-бутиламін, *трет*-бутиламін, *н*-гептиламін, *н*-октиламін, бензиламіни (бензиламін, α-фенилетиламін, N,N-диметилбензиламін, дибензиламін, трибензиламін), етаноламіни (моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, N-метилмоноетаноламін, N-метилдіетаноламін, N,N-діетилмоноетаноламін, N,N-диметилмоноетаноламін, N-(3-амінопропіл)моноетаноламін, N-(2-гідроксиетил)етилендіамін, трис(гідроксиметил)амінометан), діаміни (етилендіамін, N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін, піперазин, 1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан, гексаметилендіамін), поліаміни (діетилентриамін, гексаметилентетрамін, поліетиленполіамін), морфолін, аміди (ацетамід, пропіонамід, акриламід, 2-імідазолідинон, капролактам, малонамід, N,N’-диметилмалонамід, біурет), тіоаміди (тіокарбамід, тіоацетамід) та N-аміногуанідин; анілін, 2,2′-біпіридил та ацетамід використані для порівняння.

Вперше синтезовано 20 нових амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів і три ван-дер-ваальсових клатрата. Проведено рентгеноструктурний аналіз та встановлено структуру 23 сполук. Розроблено новий метод синтезу сульфамінової кислоти.

Вперше встановлено, що продуктами взаємодії у системах SO_2 – bipy – H_2O та SO_2 – $(C_6H_5CH_2)_3N$ – H_2O – C_6H_6 є ван-дер-ваальсові клатрати складу

$[SO_2]\cdot[bipy]_3\cdot[H_2O]$, $[SO_2]\cdot[bipy]_2\cdot[H_2O]_2$ і $[SO_2]\cdot[(C_6H_5CH_2)_3N]_3$. Рентгеноаморфні гостьові молекули SO_2 і H_2O входять в пустоти кристалічної гратки 2,2'-дипіридилу, не порушуючи її структури. При цьому не відбувається дисоціації $SO_2\cdot H_2O$ з подальшим протонуванням N-атомів порівняно з низькоосновними $(C_6H_5CH_2)_3N$ та 2,2'-дипіридилу, на відміну процесів взаємодії SO_2 у воді з етаноламінами. Хазяйські каркаси 2,2'-дипіридилу та трибензиламіну не сприяють окисненню гостьових молекул SO_2 киснем повітря, на відміну від систем за участю алкіламінів, бензиламінів, гексаметилендіаміну, етилендіаміну, морфоліну, піперазину та ін.

Вперше встановлено, що взаємодія у системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2 супроводжується утворенням солей сульфурвмісних оксианіонів у разі органічних основ АМ з такими значеннями констант основності: анілін ($pK_a = 4{,}63$), етаноламіни ($7{,}76 \le pK_a \le 9{,}85$), бензиламіни ($8{,}52 \le pK_a \le 9{,}84$), алкіламіни ($10{,}60 \le pK_a \le 10{,}77$), аміногуанідин ($pK_a = 11{,}04$). Так як продуктами взаємодії з низькоосновнішими дипіридилом ($pK_a = 4{,}34$) та трибензиламіном ($pK_a = 3{,}63$) є ван-дер-ваальсові клатрати, то значення $pK_a = 4{,}63$ можна у першому наближенні вважати нижньою границею основності аміну для реалізації солеутворення у вивчених реакційних системах.

Показано, що для алкілмоноамінів з числом атомів карбону два і більше, для яких сума показників основності та ліпофільності ($pK_a + \lg P_{ow}$) більша, ніж 13,24, у реакційній суміші SO_2 – АМ – H_2O – O_2 утворюються амонієві гідродисульфати; при $10{,}42 \le (pK_a + \lg P_{ow}) \le 11{,}63$ – сульфати; $5{,}81 \le (pK_a + \lg P_{ow}) \le 10{,}21$ – внаслідок пригнічення сульфоокиснення виділені сульфіти і гідросульфіти. Tris, який в своїй молекулі має найбільше число донорів і акцепторів Н-зв’язків, у порівнянні з іншими етаноламінами, характеризується мінімальним значенням ($pK_a + \lg P_{ow}$) = 5,76 і сприяє сульфоокисненню S(IV)→S(VI).

Етаноламіни (окрім Tris) повністю інгібують процес “автоокиснення” сульфуру (IV), так як вони згідно з літературними даними є пастками вільних радикалів; представники N-похідних етилендіаміну частково інгібують – процес припиняється на стадії утворення амонієвих дитіонатів; у разі алкіламінів, бензиламінів утворюються амонієві сульфати. Збільшення числа аміногруп шляхом введення до молеку-

ли етилендіаміну додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного Н (з утворенням діетилентриаміну) також спричинює часткове пригнічення вказаних процесів. Поліетиленполіаміни загальної формули $NH_2(CH_2CH_2NH)_n$-Н (n=4–6) зв'язують SO_2 в амонієві сульфіти, які не піддаються окисненню O_2 повітря.

Показано, що зі зниженням функції основності та ліпофільності ($pK_a + lgP_{ow}$) в ряду амонієвих катіонів *н*-$C_8H_{17}NH_3^+$ ≈ *н*-$C_7H_{15}NH_3^+$ > *н*-$C_4H_9NH_3^+$ > *н*-$C_3H_7NH_3^+$ > $C_6H_5NH_3^+$ – зменшується відносна термічна стійкість їх сульфатних солей. Відносна стійкість синтезованих бензиламонійних сульфатів змінюється симбатно з pK_a відповідного амонійового катіону, та антибатно з ліпофільностю АМ, що свідчить про зміцнення зв'язку між реагентами з посиленням основності та гідрофільності АМ. Реакція "м'якого" окислення S(IV) до S(VI) може бути використана для отримання висококонцентрованого SO_3 в результаті термолізу утворених амонієвих сульфатів. Останнє характерне для зазначених солей, в яких температура плавлення (деструкції) амінів, що їх утворюють, вища 260 ^{0}C (температури розкладання H_2SO_4).

Проаналізовано результати pH-, редокс- та кондуктометричного дослідження іон-молекулярних рівноваг в системах SO_2 – H_2O та SO_2 – АМ – H_2O (АМ – етаноламіни, діаміни, поліаміни та аміди).

В результаті обробки даних кондуктометричного дослідження системи SO_2 – H_2O при 283 ÷ 303 К розраховано ентальпію та ентропію активації електропровідності. Встановлено, що процес дисоціації сірчистої кислоти в області концентрації $0{,}020 \le Q_{SO_2} \le 0{,}150$ М ендотермічний. Ентропійна та ентальпійна складові вказаного процесу взаємно компенсують одна одну, що відповідає наявності компенсаційного ефекту, схожого на кінетичний з температурою $T_{i\lambda}$, аналогічній ізокінетичній та рівній 292,5 К.

У процесі вивчення хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів виявлені основні реакції та розроблено моделі рідинної та гетерогенної газорідинної рівноваг у цих системах.

Вперше методами pH-, редокс- і кондуктометрії отримано несуперечливу і об'єктивну інформацію про склад амонієвих сполук, що утворюються у 23 системах оксид сульфуру (IV) – алкіламіни – вода. Показано, що зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів та змішаних солей (сульфіто-гідросульфітів) відповідних амонієвих катіонів, причому відносна стійкість сульфітів зменшується з ростом температури; встановлено, що взаємозв'язок констант утворення амонієвих сульфітів та гідросульфітів з величинами pK_a етаноламінів має симбатний характер.

Показано, що залежно від природи алкіламінів та їх похідних і температури у водних розчинах утворюються продукти взаємодії з SO_2 іонного (амонієві сульфіти, гідросульфіти, піросульфіти та змішані їхні форми), молекулярного та аніонного типів різного складу. N,N-діалкілування моноетаноламіну або укладення його у циклічну сполуку (морфолін) призводить до зниження стехіометричного співвідношення S : N в утворених сполуках. Заміна OH-групи у молекулі $HOCH_2CH_2NH_2$ на NH_2- при утворенні етилендіаміну спричинює підвищення вказаного співвідношення у 1,5 рази, замість очікуваного 2,0. Подальше збільшення числа NH_2-груп шляхом введення до молекули етилендіаміну додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного протону знижує співвідношення S : N до 2,0 : 3,0. Для поліетиленполіаміну, що складається на 90 % з гептаміну, досягається лише співвідношення S : N = 1,0 : 2,0.

Встановлено, що при переході від карбаміду до тіокарбаміду умовні константи утворення для сполук молекулярного типу $SO_2 \cdot AM \cdot (H_2O)_m$ зменшуються, а для асоціатів аніонного типу $(AM)_2 \cdot HOSO_2^-$ і $(AM)_4 \cdot S_2O_5^{2-}$ зростають при 293 К. На прикладі малондіаміду показано, що N,N'-диметилування діамідів дикарбонових кислот призводить до зниження вказаних констант для асоціатів аніонного типу $(AM)_2 \cdot HOSO_2^-$ і $(AM)_4 \cdot S_2O_5^{2-}$ і підвищення для продуктів складу $AM \cdot SO_2 \cdot (H_2O)_m$, на відміну від відповідних сполук карбаміду.

Вперше виявлено внески хімічної та фізичної складових у значення загальної розчинності оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах етаноламінів. Показано, що зі зменшенням основності етаноламіну і підвищенням ступеня його гідратації у ряду метилмоно-, моно-, ді- та триетаноламін константа всалювання у рівнянні для фізичної сорбції SO_2 знижується.

Запропоновано нові методи синтезу амінометансульфонової кислоти (AMSA) та її N-алкілованих похідних. За оригінальним методом синтезовано 5 нових N алкілованих похідних AMSA. N-алкілування AMSA призводить до зміни знака температурних залежностей ΔH і ΔS дисоціації в ізоелектричної точці на протилежний. Посилення електронодонорних властивостей алкільного замісника у атома N-амінометансульфокислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей ΔH (T) і ΔS (T), що в свою чергу негативно позначається на ΔG (T)–залежності. Зазначена дія частково послаблюється за рахунок ентальпійно-ентропійної компенсації.

Вперше виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від SO_2; іммобілізованих хемосорбентів для газової та іонообмінної хроматографії; регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції. Розроблені імпортозамінюючі імпрегновані волокнисті хемосорбенти SO_2 впроваджені на практиці та використовуються для виготовлення протигазових елементів полегшених газопилозахисних респіраторів. Вперше проведені реакції спрощують методи синтезу відомих сполук і дозволяють добувати нові, які є перспективними фармацевтичними препаратами, компонентами буферних розчинів для біологічних і біохімічних досліджень тощо.

Ключові слова: оксид сульфуру (IV), алкіламіни, водні розчини, хемосорбція, кислотно-основна взаємодія, сульфоокиснення.

SUMMARY

Khoma R. E. Acid-base interaction and sulfooxidation at chemosorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions. – Manuscript.

Thesis for the doctor degree of chemistry by the specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Odesa, Institute of General and Inorganic Chemistry. V.I. Vernadsky, Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to the study of physico-chemical processes in the interaction of sulfur dioxide with alkylamines and their derivatives in aqueous solutions depending on the structure of a organic base, temperature and the presence of oxygen.

Methylamine, *n*-propylamine, *n*-butylamine, *t*-butylamine, *n*-heptylamine, *n*-octylamine, benzylamines (benzylamine, *α*-phenylethylamine, N, N-dimethylbenzylamine, dibenzylamine, tribenzylamine), ethanolamines (monoethanolamine, diethanolamine , N-methylethanolamine, N,N-diethylmonoethanolamine, N,N-dimethylmonoethanolamine, N-(3-aminopropyl)monoethanolamine, N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, tris(hydroxymethyl)aminomethane), diamines (ethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, piperazine, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, hexamethylenediamine), polyamines (diethylenetriamine, hexamethylenetetramine, polyethylenepolyamine), morpholine, amides (acetamide, propionamide, acrylamide, 2-imidazolidinone, caprolactam, malonamide, N,N'-dimethylmalonamide, biuret), thioamides (thiourea, thioacetamide) and N-aminoguanidine were investigated as alkylamines; aniline, 2,2'-bipyridyl and acetamide were used for comparison.

20 ammonium salts of sulfur-containing oxyanions and three van der Waals clathrates were synthesized for the first time. X-ray diffraction analysis was performed and the structures of 23 compounds were established. A new method for sulfamic acid synthesis has been developed.

It was established for the first time van der Waals clathrates of the composition SO_2 – bipy – H_2O и SO_2 – $(C_6H_5CH_2)_3N$ – H_2O – C_6H_6 are to be the products of the interaction

in the systems $[SO_2]\cdot[bipy]_3\cdot[H_2O]$, $[SO_2]\cdot[bipy]_2\cdot[H_2O]_2$ and $[SO_2]\cdot[(C_6H_5CH_2)_3N]_3$. X-ray amorphous guest molecules of sulfur dioxide and water enter the voids of the 2,2'-dipyridyl crystal lattice of without disturbing of its structure. There is no dissociation of $SO_2\cdot H_2O$ with further protonation of N-atoms in comparison with low-basic $(C_6H_5CH_2)_3N$ and 2,2'-dipyridyl, in contrast to the processes of interaction of SO_2 in water with ethanolamines. The master frames of 2,2'-dipyridyl and tribenzylamine do not favor the oxidation of guest SO_2 molecules with air oxygen, unlike systems involving alkylamines, benzylamines, hexamethylenediamine, ethylenediamine, morpholine, piperazine, etc.

It has been shown that for alkyl monoamines with carbon numbers two or more, for which the sum of the basicity and lipophilicity indices ($pK_a + lgP_{ow}$) are greater than 13.24, ammonium hydrodisulfates are formed in the SO_2 – AM – H_2O – O_2 reaction mixture; at $10.42 \leq (pK_a + lgP_{ow}) \leq 11.63$ – sulfates; $5.81 \leq (pK_a + lgP_{ow}) \leq 10.21$ – as a result of oppression of sulfooxidation, sulfites and hydrosulfites were isolated. Tris, which in its molecule has the largest number of donors and acceptors of H-bonds, has a minimum value $(pK_a + lgP_{ow}) = 5.76$ and promotes sulfooxidation S (IV) → S (VI), in comparison with other ethanolamines.

Ethanolamines (with the exception of Tris) completely inhibit the sulfur (IV) "autoxidation", because they, according to literature data, are free radicals traps; representatives of ethylenediamine N-derivatives partially inhibit – the process stops at the formation of ammonium dithionates stage; in the case of alkylamines, benzylamines, ammonium sulfates are formed. An increase in the number of amino groups by introducing an additional aminoethylene fragment in the ethylenediamine molecules instead of amine H (to form diethylenetriamine) also causes partial inhibition of these processes. The polyethylenepolyamines of the general formula $NH_2(CH_2CH_2NH)_n$-H (n = 4-6) bind sulfur dioxide to ammonium sulfites that do not respond to the oxidation of air O_2.

It is shown the sulfate salts relative thermal stability to decrease with the decrease in the basicity and lipophilicity function ($pK_a + lgP_{ow}$) in the series of ammonium cations n-$C_8H_{17}NH_3^+$ ≈ n-$C_7H_{15}NH_3^+$ > n-$C_4H_9NH_3^+$ > n-$C_3H_7NH_3^+$ > $C_6H_5NH_3^+$. The synthesized benzylammonium sulfates relative stability decreases simbatically with the pK_a of the cor-

responding ammonium cation and antibactically with the lipophilicity of AM indicating the bond between the reagents strengthening, with an increase in the basicity and hydrophilicity of AM. The reaction of "soft" oxidation of S (IV) to S (VI) can be used to obtain highly concentrated SO_3 resulting of the formed ammonium sulfates thermolysis. The latter is typical for these salts, in which the melting temperature (destruction) of amines, formed them, is above 260 ^{0}C (H_2SO_4 decomposition temperatures).

The results of pH-, redox- and conductometric studies of ion-molecular equilibrium in SO_2 – H_2O and SO_2 – AM – H_2O systems (AM – ethanolamines, diamines, polyamines and amides) are analyzed.

As a result of the conductometric study of the SO_2 – H_2O system at 283 ÷ 303 K, the enthalpy and entropy of the electrical conductivity activation were calculated. It was found the process of dissociation of sulfurous acid in the concentration range of $0.020 \leq Q_{SO_2} \leq 0.150$ M to be endothermic. The entropy and enthalpy components of this process mutually compensate each other what corresponds to the presence of a compensation effect similar to kinetic with a temperature of $T_{i\lambda}$, similar to the isokinetic and equal to 292.5 K.

In the process of studying the chemisorption of sulfur dioxide with aqueous solutions of alkylamines, the main reactions were found and models of liquid and heterogeneous gas-liquid equilibria in these systems were developed.

For the first time, consistent and objective information on the composition of ammonium compounds formed in 23 systems of sulfur dioxide – alkylamine – water, was obtained by the pH, redox, and conductometry methods. It was shown this interaction is accompanied by formation of corresponding ammonium cations in sulfites, hydrosulfites, pyrosulfites and mixed salts (sulfite-hydrosulfites) solutions, with the relative stability of the sulfites decreasing with increasing temperature. It was established the relationship between the stability of ammonium sulfites and hydrosulfites with the values of pK_a ethanolamines to be of a symbiotic nature.

The products of interaction with SO_2 are ionic (ammonium sulfites, hydrosulfites, pyrosulfites and their mixed forms), molecular or anionic types of different composition depending on alkylamines and their derivatives nature, temperature and reagents concen-

tration in aqueous solutions. N,N-dialkylation of monoethanolamine or its cyclization into morpholine results to a decrease of stoichiometric ratio S: N in the compounds formed. The replacement of the OH group in $HOCH_2CH_2NH_2$ molecule by NH_2- during the formation of ethylenediamine increases this ratio to 1.5, instead of expected 2.0. Further increase in NH_2 groups number by introducing an additional aminoethylene fragment into ethylenediamine molecule instead of amine proton reduces S : N ratio to 2.0 : 3.0. For polyethylenepolyamine consisting of 90% heptamine, only the ratio S : N = 1.0 : 2.0 is achieved.

It has been established that transition from urea to thiourea, conditional constants for molecular type compounds $SO_2{\cdot}AM{\cdot}(H_2O)_m$ to decrease, and for associates of the anionic type $(AM)_2{\cdot}HOSO_2^-$ and $(AM)_4{\cdot}S_2O_5^{2-}$ to increase at 293 K. On an example of malondiamide it has been shown the N,N'-dimethylation of dicarboxylic acids diamides to result a decrease of these constants for associates of anionic type $(AM)_2{\cdot}HOSO_2^-$ and $(AM)_4{\cdot}S_2O_5^{2-}$ compounds and increase for products of $SO_2{\cdot}AM{\cdot}(H_2O)_m$ composition, in contrast to corresponding compounds of urea.

For the first time, the contributions of the chemical and physical components to the total solubility of sulfur dioxide in aqueous solutions of ethanolamines have been revealed. It was shown with a decrease in the basicity of ethanolamine and an increase of its hydration degree in the series of methylmono-, mono-, di- and triethanolamine, the salting in constant in the equation for physical sorption of SO_2 to decrease.

New methods for the synthesis of aminomethanesulfonic acid (AMSA) and its N-alkylated derivatives have been proposed. 5 new N-alkylated derivatives of AMSA were synthesized by the original method. N-alkylated AMSA results change in the sign of the temperature dependences of dissociation ΔH and ΔS in the isoelectric point to the opposite. The enhancement the of the alkyl substituent on the N atom of aminomethanesulfonic acids electron-donating properties results to an increase in the slope angles of the ΔH (T) and ΔS (T) dependencies, that negatively affects ΔG (T)-dependence. This action is partially attenuated by enthalpy-entropic compensation.

Detected for the first time, correlations can be useful in developing of methods of air sanitation from SO_2; immobilized chemosorbents for gas and ion-exchange chromatography; regeneration of chemosorbents and utilization of sorption products. Developed SO_2 import-substituting impregnated fibrous chemosorbents are employed in practice and used for the manufacture of lightweight gas-dust respirators gas-mask elements. For the first time, the reactions carried out simplify the synthesis methods of the known compounds and allow the preparation of new ones, that are promising pharmaceutical preparations, components of buffer solutions for biological and biochemical studies, etc.

Keywords: sulfur dioxide, alkylamines, water solutions, chemosorption, acid-base interaction, sulfur oxidation.

Список публікацій здобувача

Наукові публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Гельмбольдт В.О., **Хома Р.Е.,** Эннан А.А. *Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор)*. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. № 4. С. 51 – 58.
2. **Хома Р.Е.**, Мазепа А.В., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Конденсация ацетамида в водных растворах в присутствии оксида серы (IV)*. Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 6. С. 1048-1049. DOI: 10.1134/S107036320906036X
3. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2009. № 5. С. 86-89.
4. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидоном и биуретом в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2009. Т.14, № 11. С. 62-70.
5. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина*. Вісник ОНУ. Хімія. 2010. Т. 15, № 12. С. 34-44.

6. **Хома Р.Е.**, Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. *Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламмония. Новый путь к производным сульфаминовой кислоты*. Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 12. С. 1939-1941. DOI: 10.1134/S0036023610120016
7. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. *Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде*. Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 1. С. 18-24. DOI: 10.1134/S1070427211010034
8. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод*. Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 3. С. 525-526. DOI: 10.1134/S1070363211030352
9. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Вісник ОНУ. Хімія. 2011. Т. 16, № 5. С. 105-113.
10. **Хома Р.Е.** *Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2011. № 4(2). С. 253-255.
11. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. *Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2012. № 1. С. 133-136.
12. **Хома Р.Е.** *Состав и относительная устойчивость продуктов комплексообразования в системах “оксид серы (IV) – амид – вода”*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 49-57.
13. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. *Продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами гексаметилендиамина и трет-бутиламина. Кристаллическая структура дигидрата сульфата*

гексаметилендиаммония. Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57, № 12. С. 1658-1661. DOI: 10.1134/S003602361212008X

14. **Хома Р.Е.,** Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1656-1665. DOI: 10.1134/S1070427212110067
15. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. *Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2013. № 1. С. 136-138.
16. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. *Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты".* Журн. общ. химии. 2013. Т. 83, № 5. С. 834-836. DOI: 10.1134/S1070363213050149
17. **Хома Р.Е.** *Электрохимические свойства системы "оксид серы (IV) – вода".* Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 1. С. 44-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463
18. **Хома Р.Е.** *Электрохимические свойства системы аминометансульфокислота – вода.* Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 3. С. 89-95. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179
19. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Шишкин О.В., Короева Л.В. *Синтез и строение моногидрата сульфита аминогуанидиния*. Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 7. С. 950-954. DOI: 10.1134/S0036023613070140
20. **Хома Р.Е.** *Электрохимические свойства N-производных амиинометансульфокислоты*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 4. С. 63-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890
21. **Хома Р.Е**., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н. *Синтез, кристаллическая структура, колебательные спектры и термохимические превращения сульфата трис(оксиметил)аминометана.* Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 1. С. 60-65. DOI: 10.1134/S0036023614010069

22. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. *Синтез и некоторые физико-химические свойства сульфатов бензиламмония*. Журн. общей химии. 2014. Т. 84, № 4. С. 557-561. DOI: 10.1134/S1070363214040069

23. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В, Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. *Синтез и строение моногидрата сульфита N-(гидроксиэтил)этилендиаммония*. Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 6. С. 716-719. DOI: 10.1134/S0036023614060096

24. Эннан А.А., **Хома Р.Е.**, Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. *Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином*. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 2. С. 18-26. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956

25. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., **Хома Р.Е.** *Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния предадсорбции паров воды на хемосорбцию SO_2 волокнистыми матеріалами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 3. С. 20-30. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356

26. **Хома Р.Е.** *Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде*. Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 4. С. 554-562. DOI: 10.1134/S1070363215040052

27. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А. *Синтез и строение сульфата метиламмония*. Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 10. С.1315-1319. DOI: 10.1134/S0036023615100101

28. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. *Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты*. Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 10. С. 1650-1652. DOI: 10.1134/S1070363215100102

29. **Хома Р.Е.**, Длубовский Р.М. *Хемосорбция оксида серы (IV) водой в статических условиях. Константа Генри*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Т. 20, № 2. С. 61-76. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.2(54).50629

30. **Хома Р.Е.** *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами морфолина и N-алкилированных производных моноэтаноламина*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2015. № 5. С. 42-46.

31. **Хома Р.Е.**, Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. *Аминометансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Т. 20, № 3. С. 66-75. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005

32. **Хома Р.Е.**, Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. *Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях*. Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1271-1279. DOI: 10.1134/S1070363216080065

33. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Цапко М.Д. *Продукты взаимодействия в системе SO_2 – 2,2'-дипиридил – H_2O. Ван-дер-ваальсовы клатраты*. Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1471-1476. DOI: 10.1134/S1070363216090097

34. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. *Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 1. С. 92-101. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515

35. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А.-А. *Молекулярные комплексы оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями (обзор)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 3. С. 42-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.3(59).7951

36. **Хома Р.Е.** *Термодинамика диссоциации аминометансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 K*. Журн. физич. химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 79-82. DOI: 10.1134/S0036024417010125

37. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. *Термодинамика диссоциации этаноламмоннийных катионов в водных растворах*.

Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 1. С. 6-19. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707

38. **Хома Р.Е.**, Ложичевская Т.В., Самойленко Г.В., Менчук В.В., Гельмбольдт В.О. *Полимеризация в системе оксид серы(IV)–акриламид–вода*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2017. № 2. С. 42-46.
39. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Кокшарова Т.В., Мазепа А.В. *Ониевые соли серусодержащих оксианионов – продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами 1,2-диаминов и морфолина*. Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 6. С. 751–760. DOI: 10.1134/S0036023617060109
40. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є**. *Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 4. С. 53-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924
41. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Ракипов И.М., Длубовский Р.М. *Ониевые сульфаты и гидросульфаты – продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами алкиламинов и анилина*. Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 5. С. 625-630. DOI: 10.1134/S0036023618050157
42. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Березовська Т.І. № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
43. Патент України на винахід UA 116964, МПК B01D 39/00, D06M 13/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту.* Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № a201707157; заявл. 07.07.2017; опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Хома Р.Є.**, Гавриленко М.І., Еннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаємодія в системах SO_2 – NH_2CONH_2 – H_2O та SO_2 – CH_3CONH_2 – H_2O. Незвичайна конденсація*

ацетаміду. Тези доповідей XVII Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. Львів, 15 – 19 вересня 2008. С. 89.

2. **Khoma R.E.**, Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Mathematical modeling of the complexation in the systems "sulphur dioxide – ethanolamines – water"*. Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: book of abstracts. Chisinau, Moldova, 26-28 May 2009. P. 92.
3. **Хома Р.**, Гавриленко М., Шестака О., Сорокоумов А. *Компонентний склад в системах "Оксид сульфуру (IV) – гексаметилентетрамін (гексаметилендіамін) – вода" і константи комплексоутворення "онієвих" сульфітів*. Збірник наук. праць XII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009", Львів, 1-4 червня 2009 р. С. У2.
4. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Титула В.Н., Гельмбольдт В.О. М*оделирование равновесных процессов в системах "SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O" и "SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O"*. Тези доповідей II Міжн. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток". Київ, 12-15 травня 2010. С. 28-30.
5. **Хома Р.Е.** *Химические трансформации N,O-, N,S- и N-содержащих лигандов в системах "оксид серы (IV) – лиганд – вода"* Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 130.
6. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Короева Л.В., Березовская Т.И., Сорокоумов А.А., Гельмбольдт В.О. *О взаимодействии в системах "оксид серы (IV) – этаноламины – вода"*. Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 138.
7. **Хома Р.Е.** *Моделирование равновесных процессов в системах "SO_2 – $R_2NCH_2CH_2NR_2$ – H_2O"*. Збірник наук. статей III Міжн. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток". Київ – Рубіжне. 10 – 12 травня 2012. С. 27–30.
8. **Khoma R.E.**, Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V. *Condensation reactions in the systems "SO_2 – L – CH_2O – H_2O" (L – primary amines)*. The XVII-th International

Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”: book of abstracts. Chişinău, Moldova, 24-26 October 2012. P. 123.

9. Длубовський Р., Еннан А., **Хома Р.**, Пужанська К. *Статична поглинальна ємність водних розчинів амінів при хемосорбції оксиду сірки (IV)*. Збірник наук. праць XIV наукової конф. “Львівські хімічні читання – 2013”. 26–29 травня 2013. С. Н35.
10. **Хома Р.**, Еннан А., Длубовський Р., Березовська Т. *Хемосорбція оксиду сірки (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими поліетиленполіаміном*. Збірник наук. праць XIV наукової конф. “Львівські хімічні читання – 2013”. 26–29 травня 2013 р. С. Н36.
11. **Хома Р.Е.** *Буферные растворы на основе аминометансульфокислоты и ее N-производных*. Тези допов. IX Всеукраїнської конф. з аналітичної хімії. Донецьк, 16–20 вересня 2013. С.18–19.
12. **Хома Р.Є.**, Еннан А.А., Чеботарьов О.М., Длубовський Р.М., Снігур Д.В. *Індикатори хемосорбції діоксиду сірки N,O-вмісними органічними основами*. Тези доповідей Київської конф. з аналітичної хімії “Сучасні тенденції аналізу – 2014”. 9-12 червня 2014, Київ. С. 71.
13. Еннан А.А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Пужанська К.П. *Хемосорбція оксиду сірки (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими деякими основами*. Тези доповідей XIX Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7 – 11 вересня 2014. С. 120.
14. **Хома Р.Є.** *Продукти взаємодії оксиду сірки (IV) з алкіламінами та їхніми похідними у водних розчинах.* Тези доповідей XIX Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7 – 11 вересня 2014. С. 249.
15. Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Чеботарьов О.М., Снігур Д.В. *Волокнисті імпрегновані хемосорбенти-амфоліти для поглинання кислих і основних газів*. Збірник наук. праць XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. Львів, 24–27 травня 2015. С. Н27.

16. Эннан А.А.-А., Абрамова Н.Н., Байденко В.И., Ракитская Т.Л., **Хома Р.Е.** *Результаты разработки средств индивидуальной защиты органов дыхания различного функционального назначения (1970-2014 гг.)*. Матеріали II Міжн. наук.-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. Херсон, 17-18 вересня 2015. С. 105-111.
17. Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Байденко В.І. *Хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення*. Матеріали II Міжн. наук.-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. Херсон, 17-18 вересня 2015. С. 112–116.
18. **Khoma R.E.**, Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Mazepa A.V., Koksharova T.V. *The products of SO_2 interaction with aqueous solutions of methylamine, benzylamines, 1,2-diamines and morpholine*. XVIII-th International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”: book of abstract. Chişinău, Moldova, October 8-9, 2015. P. 87.
19. Еннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С., Галак А.В., **Хома Р.Є.** *Хемосорбенти-амфоліти респіраторного призначення*. Матеріали III Міжн. наук-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика’. Херсон, 13-15 вересня 2016. С. 89-92.
20. **Khoma R.**, Ennan A., Godovan V., Antonenko P., Grydina T., Fedchuk A., Lozitsky V. *Toxicity and Antiviral Action of the Aminomethanesulphonic Acid and its N-Alkylated Derivatives*. Abstract of XXIX International Conference on Antiviral Research – 2016. La Jolla, CA, USA. 17-21 April 2016. – P. 78.
21. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б., Трокай И.И., Гельмбольдт В.О. *Синтез, структуры, физико-химические характеристики и биологическая активность аминометансульфокислот*. Матеріали VIII Національного з’їзду фармацевтів “Фармація XXI століття: тенденції та перспективи”. Харків, 13-16 вересня 2016. Т. 1. С. 54-55.
22. **Khoma R.E.**, Ennan A.A., Grydina T.L., Radkevich K.V., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P. *Anti-influenza activity of the N-benzylaminomethansulphonic acid*. Abstract of

XXX International Conference on Antiviral Research – 2017. Atlanta, GA, USA, 21-25 May 2017. P. 68.

23. **Хома Р.,** Еннан А. *Сульфоокиснення сірчистих сполук у водних розчинах N-вмісних органічних основ*. Збірник наук. праць XVI наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2017". Львів, 28–31 травня 2017. С. У35.
24. **Khoma R.** *Products of interaction of sulfur dioxide with amines in aqueous solutions. Effect of amines basicity and lipophilicity on the compounds composition* XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P305.
25. **Khoma R.**, Gelmboldt V., Ennan A., Baumer V. *Van der Waals Clathrates* $(Bipy)_3\cdot(SO_2)\cdot(H_2O)$, $(Bipy)_2\cdot(SO_2)\cdot(H_2O)_2$ *and* $(Bz_3N)_3\cdot(SO_2)$. XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P306.
26. **Хома Р.Є.**, Рой О.Л., Чеботарьов О.М., Еннан А.А.-А. *Кислотно-основні характеристики водних розчинів N-алкілованих похідних амінометансульфонової кислоти*. Київська конф. з аналітичної хімії "Сучасні тенденції аналізу – 2017". Київ,18-21 жовтня 2017. – С. 62-63.
27. **Хома Р.Є**. *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції* SO_2 *водними розчинами N-вмісних органічних сполук*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 22.
28. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.,** Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. *Імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 212.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Патент України на корисну модель UA59380, МПК C07C 309/00, 309/15. *Спосіб одержання амінометансульфонової кислоти*. **Хома Р.Є.**, Шестака О.О., Короєва Л.В., Еннан А.А.-А., Гельмбольдт В.О. № u201013516; заявл. 15.11.2010; опубл.

10.05.2011, Бюл. № 9.

2. Патент України на корисну модель UA 73387, МПК B01D 39/16 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є**., Шевцова Н.І., Короєва Л.В., Гельмбольдт В.О. № u201201951; заявл. 21.02.2012; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.
3. Патент України на корисну модель UA 75340, МПК C07C 309/00 *Спосіб одержання N-похідних амінометансульфонової кислоти*. **Хома Р.Є.**, Еннан А.А.-А., Короєва Л.В., Лаврека О.О., Гельмбольдт В.О. № u201206510; заявл. 29.05.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.
4. Патент України на корисну модель UA 85878, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу.* Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201304341; заявл. 08.04.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.
5. Патент України на корисну модель UA 94660, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.,** Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
6. Патент України на корисну модель UA 94661, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405986, заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
7. Патент України на корисну модель UA 96010, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201409000; заявл. 11.08.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
8. Патент України на корисну модель UA 97535, МПК B01D 39/00 *Сорбційно-фільтруючий матеріал*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. №u201408996; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
9. Патент України на корисну модель UA 97536, МПК B01D 39/00 *Сорбційно-*

фільтруючий матеріал. Эннан А.А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. №u201408997; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.

10. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
11. Патент України на корисну модель UA 100677, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201413733; заявл. 22.12.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.
12. Патент України на корисну модель UA 104598, МПК A62B 7/00B *Респіратор для поглинання кислих та основних газів*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Галак А.В. № u201507259; заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 3.
13. Патент України на корисну модель UA 107042 , МПК A62B 7/00B *Респіратор від кислих газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201507258; заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
14. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
15. Патент України на корисну модель. UA 109661, МПК B01D 39/00 *Нетканий сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємкості*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М, **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. № u201603009; заявл. 23.03.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16.
16. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М.,

Абрамова Н.М., Березовська Т.І. № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

17. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
18. Патент України на корисну модель UA 115534, МПК B01D 39/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201608804; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
19. Патент України на корисну модель UA 123306, МПК C07C 309/00, C07C 309/15 *Ван-дер-ваальсовий клатрат оксид сірки (IV) – трибензиламін (1/3).* **Хома Р.Є.,** Еннан А.А., Длубовський Р.М. № u201707988; заявл. 31.07.2017; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4.
20. Патент України на корисну модель UA 127587, МПК C07C 309/00. *Амінометансульфокислота та її N-алкіловані похідні як антистафілококові агенти.* Еннан А. А.-А., **Хома Р.Є.**, Гридіна Т.Л., Федчук А.С. № u201802703; заявл. 16.03.18, опубл. 10.08.18, Бюл. № 15.

ЗМІСТ

Анотація 2

Summary 7

Зміст 24

Перелік умовних позначень та скорочень 28

ВСТУП 32

Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 39

1.1. Електронна будова і кислотність за Льюїсом оксиду сульфуру(IV) 39

1.2. Хемосорбція оксиду сульфуру (IV) водою і аміаком 41

1.2.1. Процеси гідратації SO_2 41

1.2.2. Йон-молекулярні реакції у водних розчинах SO_2 43

1.2.3. Процеси взаємодії SO_2 з NH_3 46

1.3. Молекулярні комплекси оксиду сульфуру (IV) з N,O-вмісними органічними основами 48

1.3.1. Методи синтезу молекулярних комплексів SO_2 48

1.3.2. Стехіометрія молекулярних комплексів і типи координації лігандів у них 49

1.3.3. Відносна стійкість молекулярних комплексів 56

1.4. Взаємодія SO_2 з N,O-вмісними органічними основами у водних розчинах 59

1.5. Висновки до розділу 1 66

Розділ 2. ВИКОРИСТОВУВАНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ 68

2.1. Вихідні речовини та матеріали 68

2.2. Методики синтезу амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів та ван-дер-ваальсових клатратів 69

2.3. Методи дослідження 77

2.4. Висновки до розділу 2 84

Розділ 3. АМОНІЄВІ СОЛІ СУЛЬФУРВМІСНИХ ОКСИАНІОНІВ – ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ (IV) З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ N,O-ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ 86

3.1. Системи оксид сульфуру (IV) – алкіламіни (анілін) – вода 86

3.2. Системи оксид сульфуру (IV) – бензиламіни – вода 101

3.3. Системи оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода 110

3.4. Системи оксид сульфуру (IV) – аміногунідин – вода та оксид сульфуру (IV) – N-(2-гідроксиетил)етилендіамін – вода 117

3.5. Системи оксид сульфуру (IV) – трис(оксиметил)амінометан – вода 123

3.6. Системи оксид сульфуру (IV) – діаміни (триамін, морфолін) – вода 130

3.7. Системи оксид сульфуру (IV) – 2,2′-дипіридил – вода та оксид сульфуру (IV) – трибензиламін – вода – бензол 143

3.8. Вплив будови та фізико-хімічних властивостей N,O-вмісних органічних основ на склад продуктів взаємодії їх з SO_2 152

3.9. Висновки до розділу 3 157

Розділ 4. СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ У РОЗЧИНАХ ОКСИД СУЛЬФУРУ (IV) – N,O-ВМІСНА ОРГАНІЧНА ОСНОВА – ВОДА 159

4.1. Електропровідність водних розчинів оксиду сульфуру (IV) 159

4.2. Системи оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода 164

4.3. Системи оксид сульфуру (IV) – N,N-діалкілмоноетаноламіни (морфолін) – вода 182

4.4. Системи оксид сульфуру (IV) – 1,2-діаміни (поліетиленполіамін) – вода 186

4.5. Системи оксид сульфуру (IV) – гексаметилендіамін (гексаметилентетрамін) – вода 197

4.6. Системи оксид сульфуру (IV) – аміди – вода 206

4.7. Вплив кисню на продукти взаємодії в системах оксид сульфуру (IV) – N,O-вмісна органічна основа – вода 217

4.8 Висновки до розділу 4 221
Розділ 5. ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ (IV) ВОДОЮ ТА ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ N,O-ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ ЗА СТАТИЧНИХ УМОВ. 224
5.1. Хемосорбція оксиду сульфуру (IV) водою за статичних умов 224
5.2. Хемосорбція оксиду сульфуру (IV) водними розчинами етаноламінів за статичних умов 236
5.3 Висновки до розділу 5 250
Розділ 6. ХІМІЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ N,O-, N,S- І N-ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У СИСТЕМАХ З ОКСИДОМ СУЛЬФУРУ (IV) 252
6.1. Будова та фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії у системах оксид сульфуру (IV) – аміди (тіоамід) – вода 252
6.2. Продукти конденсації в системах оксид сульфуру (IV) – гексаметилентетрамін (первинний амін – формальдегід) – вода. Фізико-хімічні характеристики 258
6.2.1. Особливості конденсації в системі SO_2 – $C_6H_{12}N_4$– H_2O 258
6.2.2. Системи оксид сульфуру(IV) – первинний амін – формальдегід – вода 264
6.2.3. Електрохімічні властивості водних розчинів амінометансульфокислоти та її N-похідних 281
6.3. Висновки до розділу 6 295
Розділ 7. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ 296
7.1. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти оксиду сульфуру(IV) 296
7.2. Антиоксидантна, протигрипозна та антистафілококова активність амінометансульфокислоти та її N-похідних 301
7.3. Висновки до розділу 7 307
ВИСНОВКИ 309
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 313
Додаток А 361

Додаток Б 368

Додаток В Список публікацій здобувача 371

Додаток Г 383

Додаток Д 389

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

Скорочення	Назва
α-PhEA	α-фенилетиламін
AA	ацетамід
AG	N-аміногуанідин
AM	амін
AMSA	амінометансульфокислота
APMEA	N-(3-амінопропіл)моноетаноламін
bipy	2,2’-дипіридил
biu	біурет
BzA	бензиламін
BzAMSA	N-бензиламінометансульфокислота
CHA	циклогексиламін
DABCO	1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан
DBzA	дибензиламін
DETA	діетилентриамін
DMFA	N,N-диметилформамід
DEA	діетаноламін
DEMEA	N,N-діетилмоноетаноламін
DMAA	N,N-диметилацетамід
DMBzA	N,N-диметилбензиламін
DMMEA	N,N-диметилмоноетаноламін
D_N	донорне число за Гутманом
EDA	етилендіамін
HEAMSA	N-(2-гідроксиетил)амінометансульфокислота
HEEDA	N-(2-гідроксиетил)етилендіамін
HMDA	гексаметилендіамін
HMTA	гексаметилентетрамін

L	ліганд
MDEA	N-метилдіетаноламін
MeA	метиламін
MEA	моноетаноламін
MeAMSA	N-метиламінометансульфокислота
Mf	морфолін
MMEA	N-метилмоноетаноламін
n-BuA	*н*-бутиламін
n-BuAMSA	N-(бутил)амінометансульфокислота
n-HpA	*н*-гептиламін
n-HpAMSA	N-(гептил)амінометансульфокислота
n-OcA	*н*-октиламін
n-OcAMSA	N-(октил)амінометансульфокислота
n-PrA	*н*-пропіламін
n-PrAMSA	N-(пропіл)амінометансульфокислота
PA	спорідненість до протону
PEPA	поліетиленполіамін
PhA	анілін
PhAMPhAMSA	4-(N-феніламінометил)феніламінометансульфокислота
P_{ow}	коефіцієнт розподілу в системі октанол – вода
Pz	піперазин
R^2	величина достовірності апроксимації
Qu	кверцетин
t-BuA	*трет*-бутиламін
t-BuAMSA	N-(*трет*-бутил)амінометансульфокислота
TBzA	трибензиламін
T_{iso}	ізотермодинамічна температура
ThioUr	тіокарбамід

ThioAA	тіоацетамід
TEA	триетаноламін
TEPA	тетраетиленпентамін
TETA	триетилентетрамін
TMG	тетраметилгуанідин
TMEDA	N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін
TMPDA	N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендіамін
TRIS	трис(гідроксиметил)амінометан
TRISH-HMS	N-трис(гідроксиметил)метиламоніум гідроксиметансульфонат
Ur	карбамід
YAMSA	N-похідні амінометансульфокислоти
АОА	антиоксидантна активність
ВЗМО	верхня зайнята молекулярна орбіталь
ВН	волокнистий носій
ГДК	гранично допустима концентрація
ГПС	газоповітряна суміш
ДА	динамічна активність
ЕА	елементний аналіз
ЗІЗОД	засіб індивідуального захисту органів дихання
ІВМ	іонообмінні волокнисті матеріали
ІВХС	імпрегновані волокнисті хемосорбенти
ІВХС-А	імпрегновані волокнисті хемосорбенти-амфоліти
ІВХС-АІ	імпрегновані волокнисті хемосорбенти-амфоліти з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності
ІВХС-І	імпрегновані волокнисті хемосорбенти з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності
ІЧ	інфрачервоний
КР	комбінаційне розсіювання

КУО	колоній-утворюючі одиниці
$ЛД_{50}$	доза сполуки, що викликає загибель 50 % піддослідних тварин
МО	молекулярна орбіталь
$МТД_{50}$	мінімальна токсична доза
НВМО	нижня вільна молекулярна орбіталь
ООГ	одиниці оптичної густини
ПГЕ	протигазовий елемент
РСА	рентгеноструктурний аналіз
РФА	рентгенофазовий аналіз
ТГ	термогравіметрія
ХАО	хоріоналантоїсні оболонки

ВСТУП

Актуальність теми. Оксид сульфуру (IV) – кислотний реагент, здатний взаємодіяти з неорганічними та органічними основами, зокрема з амінами [1–6] (**АМ**). При цій взаємодії в газовій фазі та в апротонних розчинниках утворюються комплекси з переносом заряду, а у водних розчинах – амонієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти [3, 7-12]. Сульфітні сполуки у водних розчинах у присутності кисню зазнають “некаталітичного” автоокиснення [13].

Алкіламіни та їхні похідні використовуються при виробництві різних форм хемосорбентів, які застосовуються у газовому аналізі та іонообмінному хроматографічному розділенні сульфурвмісних оксианіонів (сульфатів, сульфітів та дитіонатів) [14–20]. У числі органічних сорбентів, для яких існує успішний досвід практичного використання в процесах вилучення CO_2 і H_2S із технологічних газів, слід виділити різнозаміщені етаноламіни – промислово доступні сполуки [21]. Для санітарного очищення газів від SO_2 широко використовуються абсорбційні методи із застосуванням різних хемосорбентів [18, 21–25]. Очевидний інтерес представляють очищувальні технології з використанням органічних основ та їх полімерних форм у газоочистці для поглинання оксиду сульфуру (IV). Тематика, пов’язана з питаннями уловлювання SO_2 органічними основами-хемосорбентами, має успішний досвід розвитку у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України (ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України) [7, 18, 19]. Дослідження, що раніше проводились з даної тематики, направлені на вияснення питань стереохімії та різних фізико-хімічних характеристик продуктів взаємодії в системах оксид сульфуру (IV) – неводний розчинник – органічна основа [8, 9, 12].

Однак наявні дослідження хемосорбції водними розчинами алкіламінів SO_2, на відміну від інших неорганічних кислотних реагентів [26–29], є несистематичними. Отже, виявлення суті фізико-хімічних процесів при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їхніми похідними у водних розчинах залежно від будови реагентів і температури, а також встановлення закономірностей, що визначають приро-

ду, склад та властивості утворених продуктів, є *актуальним* як в теоретичному, так і в практичному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі "Теоретичні основи уловлювання кислих і основних газів" ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України і є частиною наукових досліджень інституту в рамках держбюджетних тем: "Методологія апріорного вибору хемосорбентів кислих газів" (№ держреєстрації 0106U000017, 2006-2007 рр.); "Хімічні аспекти уловлювання та утилізація оксидів сірки (IV, VI) з використанням органічних основ" (№ держреєстрації 0108U000768, 2008-2010 рр.); "Нанесені і полімерні азот- та кисеневмісні органічні основи в процесах уловлювання оксиду сірки (IV)" (№ держреєстрації 0111U001100, 2011–2013 рр.); "Розробка, впровадження і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту органів дихання працівників коксохімічної галузі промисловості України" (№ держреєстрації 0114U000497, 2014-2015 рр.); "Розробка і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту цивільного дорослого населення, призначених для використання в умовах надзвичайних ситуацій" (№ держреєстрації 0115U000195, 2015-2016 рр.); "Розробка універсальних засобів індивідуального захисту пролонгованої дії подвійного призначення" (№ держреєстрації 0117U000376, 2017-2018 рр.).

Мета та задачі дослідження. Основна мета роботи полягала у встановленні закономірностей, що визначають склад, будову та фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їх похідними у водних розчинах.

Для досягнення вказаної мети необхідно було вирішити такі задачі:

- дослідити кислотно-основні взаємодії SO_2 з алкіламіни та їх похідними (етаноламінами, діамінами, поліамінами та деякими амідами) у водних розчинах;
- виділити із водних розчинів продукти взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їх похідними, а також встановити їх склад та будову;
- виявити фактори, що визначають склад, будову та фізико-хімічні властивості (стійкість та кислотно-основні характеристики) продуктів взаємодії;

- створити імпрегновані волокнисті хемосорбенти (**ІВХС**), призначені для санітарного очищення газоповітряної суміші від кислих газів (зокрема SO_2);
- визначити коло сполук, перспективних для застосування в якості біологічно активних речовин.

Об'єкти дослідження: процеси соле- та клатратоутворення, асоціації, сульфоокиснення і трансформації реагентів у водних розчинах при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів та їх похідних (етаноламінів, діамінів, поліамінів і деяких амідів); фізико-хімічні аспекти хемосорбції оксиду сульфуру(IV) нанесеними формами N-вмісних органічних основ.

Предмет дослідження: зв'язок структура – властивості у рядах алкіламінів, їхніх амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами, асоціатах, клатратах і N-алкілованих похідних амінометансульфокислоти (**AMSA**).

Методи дослідження: для встановлення хімічного та гідратного складу одержаних сполук використано елементний та диференціально-термічний аналізи, визначення складу, стійкості, областей існування та будови сполук в розчинах проводилось за допомогою методів потенціометрії, кондуктометрії та волюмометрії, ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектроскопії. Будову синтезованих сполук досліджено ІЧ-, КР-спектроскопією, рентгеноструктурним (**РСА**) та рентгенофазовим (**РФА**) аналізом, а їхню фрагментацію вивчено методами мас-спектрометрії. Хемосорбцію оксиду сульфуру(IV) водними розчинами та нанесеними формами N-вмісних органічних основ досліджували за допомогою волюмометрії, потенціометрії та газового аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовано 20 нових амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами (5 сульфітів, 7 гідросульфітів, 1 дитіонат, 2 сульфатів, 2 гідродисульфатів, 1 біс(сульфіто)сульфіто-дитіонат, 1 біс(сульфіто)-сульфат та 1 сульфамат) і три ван-дер-ваальсових клатрати. Вперше виявлено вплив основності та ліпофільності амінів на склад виділених оксисульфурвмісних продуктів взаємодії в 35 системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2.

З використанням методів pH-, редокс- і кондуктометрії вперше встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у 23 системах оксид сульфуру (IV) – алкі-

ламіни – вода. Показано, що зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів та змішаних солей (сульфіто-гідросульфітів) відповідних амонієвих катіонів.

Розроблено новий метод синтезу сульфамінової кислоти, який не потребує застосування агресивних реагентів типу олеуму і хлорсульфонової кислоти, що вигідно його відрізняє від раніше відомих.

Розроблено новий оригінальний метод синтезу N-алкілованих похідних **AMSA**, за яким отримано 5 нових сполук.

Вперше методами РСА та РФА встановлено будову 14 амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами (3 сульфітів, 2 дитіонатів, 7 сульфатів, 1 біс(сульфіто)сульфіто-дитіонату, 1 біс(сульфіто)-сульфату), а також 7 N-алкілованих похідних AMSA та задепоновано в Кембриджській базі структурних даних.

Вперше оцінено межі pH буферної дії водних розчинів на основі AMSA та шести її N-похідних. Розраховано значення ΔG, ΔH і ΔS дисоціації AMSA та її N-метил, N-гідроксиетил, N-*трет*-бутил та N-бензил похідних у водних розчинах (в ізоелектричній точці при іонній силі $4{,}75 \cdot 10^{-4}$ М) в інтервалі 293 – 313 К. Встановлено, що посилення електроноакцепторних властивостей N-замісника призводить до зниження впливу температури на значення термодинамічних функцій дисоціації; відзначено ентальпійно-ентропійну компенсацію.

При досліджені хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів вивчені їх основні реакції та розроблено моделі рідинної та газорідинної рівноваг у цих системах. Вперше виявлено внески хімічної та фізичної складових у значення загальної розчинності оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах етаноламінів. Показано, що зі зменшенням основності етаноламінів і підвищенням ступеня їхньої гідратації у ряду метилмоноетаноламін – моноетаноламін – діетаноламін – триетаноламін константа всолювання для фізичної сорбції SO_2 знижується.

Вперше показано, що N-бензил і N-*трет*-бутил похідні AMSA пригнічують репродукцію вірусів грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та A/PR/8/34 (H1N1), а N-(2-гідрокси)етил і 4-(N-феніламінометил)феніл похідні проявляють здатність посилю-

вати антиоксидантні властивості кверцетину. AMSA та її N-метил, N-(2-гідроксиетил), N-бензил та N-(*трет*-бутил) похідні мають певний рівень протимікробної активності по відношенню до штамів *Staphylococcus aureus* (*S. aureus ATCC 25923*, *S. aureus 2781, S. aureus Кунда*) з різним рівнем чутливості до антибіотиків.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені нові методи синтезу AMSA та її N-алкілованих похідних, які мають противірусні та антибактеріальні властивості. Крім того, синтезовані сполуки можуть використовуватись як компоненти буферних розчинів для підтримання кислотності середовища в області фізіологічних значень pH у біологічних і біохімічних дослідженнях.

Запропоновано склади водних розчинів з використанням алкіламінів для отримання ІВХС SO_2; ІВХС-амфолітів (**ІВХС-А**); ІВХС SO_2 та ІВХС-А з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності (**ІВХС-І** та **ІВХС-АІ**, відповідно). Розроблено респіратор для поглинання кислих або/і основних газів (залежно від умов експлуатації) і респіратор для уловлювання кислих газів з індикацією “спрацьовування” протигазового фільтра.

Пріоритет та новизна запропонованих технічних рішень та їх практичне значення підтверджено двома патентами України на винахід та двадцятьма патентами України на корисну модель.

Розроблено технологічний регламент (ТР 06-07-2018), Технічні умови (ТУ У 28.2-01530125-050:2018 №602-123-20-2/36566) та три запатентовані розробки використовуються для виробництва ІВХС-І, ІВХС-А та ІВХС-АІ, якими споряджуються газопилозахисні респіратори “АКАЦІЯ”, “ЗВАРНИК”, “ЕОЛ”, “МРІЯ” та “СНІЖОК”, що виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України (м. Одеса).

Отримані дані можуть бути використані при розробці методики експресної оцінки відносної стійкості амонієвих сульфітів та гідросульфітів. Виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від SO_2, регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції.

Особистий внесок здобувача. Автором теоретично обґрунтовані та сформульовані ідеї дослідження, постановка задач та вибір об'єктів дослідження; проведено аналіз літературних даних, математичну обробку експериментальних даних, вирощено монокристали, здійснено інтерпретацію та узагальнення результатів, отриманих як самим автором, так і у співавторстві з іншими дослідниками.

Співаторами публікацій є науковий консультант, а також спеціалісти, сумісно з якими проводились дослідження. Дані РСА та РФА отримані у Науково-технологічному комплексі "Інститут монокристалів" НАН України (Харків) та інтерпретовані спільно з професором Шишкіним О.В. та к.х.н. Баумером В.М.. Аналіз будови вивчених сполук методами мас-спектрометрії проведено спільно з к.х.н. Мазепою О.В. та к.х.н. Ракіповим І.М. (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса); ЯМР ^{1}H та ^{13}C спільно з провідним інженером Цапко М.Д. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ); спектроскопії КР спільно з к.х.н. Брусиловським Ю.Е. (ФХІ НАН України). Дослідження протигрипозної та протистафілококової активності проводились спільно з к.біол.н. Гридіною Т.Л. (Одеський національний медичний університет). Автор висловлює щиру подяку професору Еннану А.А.-А. та своїм колегам, котрі брали участь у здійсненні експериментальних досліджень та обговоренні їх результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені та обговорені на XVII, XVIII, XIX, XX Українських конференціях з неорганічної хімії (Львів, 2008; Харків, 2011; Одеса, 2014; Дніпро, 2018); International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova (Chişinău, Moldova, 2009); II, III Міжнародних науково-практичних конференціях "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток" (Київ, 2010; Київ – Рубіжне, 2012); XII, XIV – XVI наукових конференціях "Львівські хімічні читання" (2009, 2013, 2015, 2017); XVII, XVIII International Conferences "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chişinău, Moldova, 2012, 2015); IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013); Київських конференціях з аналітичної хімії "Су-

часні тенденції аналізу” (2014, 2017); II, III Міжнародних науково-практичних конференціях “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика” (Херсон, 2015, 2016); XIX, XXX International Conferences on Antiviral Research (La Jolla, CA, USA, 2016; Atlanta, GA, USA, 2017); VIII Національному з’їзді фармацевтів “Фармація XXI століття: тенденції та перспективи” (Харків, 2016); XVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Nizhny Novgorod, Russia, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 41 статтю у фахових виданнях (20 в журналах, що індексуються в наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science) та 28 тез доповідей, отримано 2 патенти України на винахід та 20 патентів на корисні моделі.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Електронна будова і кислотність за Льюїсом оксиду сульфуру(IV)

Електронна будова молекули оксиду сульфуру (IV) була предметом аналізу численних публікацій (див., наприклад, [30-32]). В основному стані у кутовій молекулі SO_2 реалізується електронна конфігурація $(5a_1)^2(3b_2)^2(6a_1)^2(4b_2)^2(7a_1)^2(2b_1)^{2-}(5b_2)^2(1a_2)^2(8a_1)^2$, що призводить до ~X1A1 стану [33, 34]. Нижча зайнята МО (НЗМО) $5a_1$ є сильно зв'язуючою σ-орбіталлю: основний внесок до зв'язування вносить взаємодія 3*s*-АО сульфуру із симетричними σ-орбіталями лігандів. Наступна за енергією МО $3b_1$ в основному π-типу, причому зв'язок здійснюється цілком за рахунок 3*p*-АО сульфуру. Орбіталь $6a_1$ головним чином σ-типу, $1a_2$ та $4b_2$ - чистого π-типу, $7a_1$ і $8a_1$ - змішаного σ- і π-типу. В утворенні σ-зв'язку беруть участь лише 3s- та 3p-АО сульфуру. Енергію зв'язування майже повністю компенсує sσ-розпушення МО $3b_2$ та $8a_1$. π-Зв'язування здійснюється за участю 3p- і 3d-АО сульфуру. Модель відштовхування електронних пар валентної оболонки [35], з позицій якої геометрія сполук неперехідних елементів є результатом мінімізації електростатичних взаємодій локалізованих на центральному атомі електронних пар, передбачає тригональну координацію AX_2E двох атомів кисню і неподіленої електронної пари у атома сульфуру. Судячи з результатів напівемпіричних (метод PM3) [36] і неемпіричних розрахунків [37], на атомі сульфуру локалізується значний ефективний позитивний заряд (+1,3 [36], +1,1 [37, 38]) і цим зумовлена активність оксиду сульфуру (IV) в реакціях з нуклеофільними реагентами. Згідно [39], маллікенівска заселеність атома сульфуру в SO_2 становить +1,5 і +1,25 при розрахунках в *sp*- і *spd*-базисах відповідно; відзначена суттєва роль 3*d*-АО S у зв'язуванні.

Молекула SO_2 може реагувати як слабка кислота Льюїса, використовуючи локалізовану в основному на атомі сульфуру нижню вільну МО (**НВМО**) – симетрія

$3b_1$, або як основа Льюїса, використовуючи або верхню зайняту МО (**ВЗМО**) – $1a_2$, локалізовану на атомах кисню, або орбіталь $8a_1$, локалізовану на атомі сульфуру [40, 41].

В рамках концепції Пірсона «жорстких» і «м'яких» кислот та основ (ЖМКО) [42] оксид сульфуру (IV) зазвичай розглядається як кислота Льюїса, погранична за своїми властивостями між «жорсткими» і «м'якими» кислотами. Однак слід зазначити, що відомі дані про відносну стійкість комплексів SO_2 з основами Льюїса різної природи [39] свідчать швидше на користь «жорстких» властивостей оксиду сульфуру (IV), що якоюсь мірою підтверджується результатами кількісної оцінки Льюїсовської кислотності SO_2 у газовій фазі по відношенню до фторид- і хлорид-іонів методом іон-циклотронного резонансу [43]. За даними [43], значення спорідненості $D(SO_2–F^-) > D(SO_2–Cl^-)$ (183,3 та 87,4 кДж·моль$^{-1}$ відповідно), що, загалом, характерно для "жорстких" кислот Льюїса. Судячи з наведених вище величин D, SO_2 є помітно слабшою кислотою Льюїса порівняно, наприклад, з такими акцепторами, як BF_3 і SiF_4.

Спорідненість до електрона для SO_2 дорівнює 1,107 eV [44]. Існує кілька шкал Льюїсівської кислотності (основності) [45]. В рамках ЖМКО використовуються шкали електронегативності (χ = 6,7 eV) і жорсткості (η = 5,6eV) [45]; в рівнянні Драго оперують електростатичною (E_A = 1,04) і ковалентною (C_A = 3,19) складовими [46]; в методі принципового компонентного аналізу використовують хемометричну (θ = -45) і ковалентно-електростатичну (C_A/E_A = 3,1) характеристики [45].

Необхідно відзначити, що незважаючи на чисельні дослідження, інтерес вчених до електронної будови SO_2 і його кислотно-основних властивостей, безсумнівно, буде мати довготривалу перспективу через важливість практичних аспектів. Крім того, SO_2 є дуже цікавим об'єктом з теоретичної точки зору через його здатність виступати як кислота або основа Льюїса.

1.2. Хемосорбція оксиду сульфуру (IV) водою і аміаком

Важлива роль оксиду сульфуру (IV) як поллютанта атмосфери стимулювала розвиток досліджень поглинання цього газу різноманітними системами. В даний час поряд з іншими виділяють абсорбційні методи десульфуризації промислових газів [47] з переважанням водних хемосорбційних систем.

Взаємодія оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами була предметом аналізу численних публікацій. Процес розчинення SO_2 у воді може бути представлений такими стадіями [48]:

1) фізичне розчинення;
2) гідратація з утворенням “сірчистої” кислоти з її подальшою дисоціацією;
3) взаємодія “сірчистої” кислоти з компонентами рідкої фази.

Автори роботи [48] припускають, що при концентраціях SO_2 у газовій фазі вище 4% (об.) загальна швидкість процесу лімітується швидкістю процесу гідратації SO_2.

1.2.1. Процеси гідратації SO_2

Розчинність оксиду сульфуру (IV) у воді за стандартних умов становить близько 40 об’ємів SO_2 на один об’єм H_2O [49] та її залежність від температури описується рівнянням з величиною достовірності апроксимації $r^2 = 0,99$:

$$P(T) = 7\cdot10^{27}\cdot T^{-10,64}, \qquad (1.1)$$

де P(T) – розчинність SO_2 у воді, л/л; T – температура, К.

Водний розчин оксиду сульфуру (IV) називається “сірчистою” кислотою. Ця кислота у вигляді сполуки H_2SO_3 не існує: більш коректна форма запису – $SO_2\cdot H_2O$. Основна маса розчиненого оксиду сульфуру (IV) знаходиться у розчині в гідратованій формі $mSO_2\cdot nH_2O$.

У молекулярному комплексі $SO_2 \cdot H_2O$, судячи за даними мікрохвильової спектроскопії [50], довжина зв'язку S-O становить 2,824 Å, що набагато довше, ніж відповідний одинарний S-O-зв'язок в диметоксисульфані MeO-S-OMe (1,625 Å [51]), але коротше, ніж сума ван-дер-ваальсових радіусів (3,15 Å [52]), що свідчить про "часткове зв'язування". Кут між площинами молекул SO_2 та H_2O становить від 45° (за даними мікрохвильової спектроскопії [50]) до 14° (відповідно до квантово-хімічних розрахунків [52]).

Згідно розрахункам [53] з використанням пакету програм Gaussian 94, довжина зв'язку S-O в $SO_2 \cdot H_2O$ становить 2,818 Å, кут S-O-H дорівнює 97,5 º (MP2/6-31G(d)) та енергія утворення $SO_2 \cdot H_2O$ (симетрія C_1) становить 0,84 кДж·моль$^{-1}$ (ΔH^0_{298}). Відповідно до [53], енергія утворення дигідрату оксиду сульфуру (IV) $SO_2 \cdot 2H_2O$ на 1,72 кДж·моль$^{-1}$ менша, ніж моногідрату, бо дві молекули води можуть одночасно брати участь у двох H-зв'язках, що забезпечує додаткову стабілізацію комплексу.

Автори [54] з використанням методу низькотемпературної матричної ізоляції стабілізували в аргонових матрицях та ідентифікували ІЧ-спектроскопічно продукт взаємодії SO_2 і H_2O складу $SO_2 \cdot 3H_2O$ в доповнення до $SO_2 \cdot H_2O$ та $SO_2 \cdot 2H_2O$.

У роботі [55] наведені результати розрахунків стабільності водного кластера $(H_2O)_4H_2SO_3$ з урахуванням утворення O–H та S–H ізомерів. Відповідно до розрахунків у базисі B3LYP/B3LYP ймовірність утворення першого ізомеру вища, ніж другого (різниця у значеннях ізобарно-ізотермічного потенціалу становить 64,0 кДж·моль$^{-1}$).

Слід зазначити, що газова фаза понад водно-сольовими розчинами оксиду сульфуру (IV) складається не тільки з SO_2, але й з гідрату $SO_2 \cdot H_2O$, а коефіцієнт активності недисоційованої частини $\gamma_н \neq 1$ [56].

1.2.2. Йон-молекулярні реакції у водних розчинах SO_2

Механізм взаємодії SO_2 з водними розчинами можна представити у такому вигляді [2, 57–59]:

$$SO_2^{г} \rightleftarrows SO_2^{р} \tag{1.2}$$

$$SO_2^{р} + H_2O \rightleftarrows SO_2{\cdot}H_2O \tag{1.3}$$

$$SO_2{\cdot}H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HOSO_2^- \tag{1.4}$$

$$2\,HOSO_2^- \overset{K^*}{\rightleftarrows} S_2O_5^{2-} + H_2O \tag{1.5}$$

$$HOSO_2^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} H^+ + SO_3^{2-}, \tag{1.6}$$

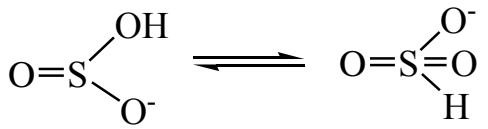
де $SO_2^{г}$, $SO_2^{р}$ – оксид сульфуру (IV) у газовій фазі та розчинений у воді відповідно.

Відповідно до розрахунків [60], енергія активації утворення гідросульфіт-іону із $SO_2{\cdot}H_2O$ (рівняння 1.5) становить 71,1 кДж·моль$^{-1}$.

Гідросульфіт–сульфонатна таутомерія

Судячи з даних, приведених в огляді [61] та в роботі [62], хімізм взаємодії в системі SO_2 – H_2O включає стадію рівноваги «гідросульфіт» ⇆ «сульфіт» (рівняння 1.6).

Особливості хімічної поведінки $HOSO_2^-$ призвели до припущення про існування гідросульфітного аніону в двох ізомерних формах [63, 64]:



(1.7)

гідросульфіт сульфонат

Зокрема, результати досліджень кислих розчинів і твердих солей S(IV) [65] із застосуванням спектроскопії КР вказують на існування H-S-зв’язку. Згідно [66] у солях з великими катіонами (Rb^+, Cs^+, R_4N^+) переважно стабілізуються сульфонат-

аніони, а катіони порівняно малих розмірів (Na^+, Li^+) схильні до утворення сульфітів- та піросульфітів.

У роботі [57] за допомогою методу спектроскопії ЯМР ^{17}O було встановлено, що рівновага (1.7) зміщена в бік утворення гідросульфіту. Згідно з даними [57], у спектрі ЯМР ^{17}O водного розчину гідросульфіту натрію (C = 0,1 ÷ 0,5 M; pH = 2,5 ÷ 5,0) присутні три сигнали із хім. зсувами 195, 175 та 0 м.ч., які відповідають оксигену $H\text{-}SO_3^-$, $HOSO_2^-$ та H_2O, відповідно.

Іонна рівновага гідросульфіт-піросульфіт

Питання про реалізацію реакції димеризації HSO_3-аніонів (1.5) виникає в зв'язку з тим, що домінуючою формою у водних розчинах оксиду сульфуру(IV) (область pH 3÷6) відповідно до першої константи дисоціації "сірчистої" кислоти, повинні бути гідросульфіт-іони [67]. Однак методом перекристалізації не вдалося отримати натрієву, калієву або амонійну сіль гідросульфіту з сульфітних розчинів: до твердої фази переходила сіль складу $M_2S_2O_5$. З іншого боку, фізико-хімічні властивості водних розчинів піросульфіту і гідросульфітів ідентичні. У зв'язку з цим передбачається існування у водних розчинах гідросульфітів іонної рівноваги (1.5).

Характер взаємозв'язку між гідросульфіт- і піросульфіт-іонами у водних розчинах оксиду сульфуру (IV) і в солях у кристалічному стані вивчався методами ІЧ і КР-спектроскопії [62, 68]. Аналіз ІЧ-спектрів твердих солей і розчинів піросульфіту та гідросульфітів свідчить про те, що у кристалічному стані аніони HSO_3^- і $S_2O_5^{2-}$ мають суттєво різні спектральні характеристики, тоді як у водних розчинах солей реєструються смуги поглинання як гідросульфіт-, так само і піросульфіт-іонів. Дані коливальної спектроскопії підтверджують результати досліджень, отриманих з використанням методів УФ-спектроскопії та потенціометрії, щодо існування рівноваги у водних розчинах між піросульфіт- і гідросульфіт-іонами та дозволяють судити про вміст даних форм при певній концентрації розчиненої солі. Згідно з результатами [69], значення констант димеризації гідросульфіт-іонів становлять 0,132, 0,126,

0,117 і 0,111 при 298, 308, 318 і 328 К відповідно при іонній силі 2,1 М в 1% розчині в етанолі. Величини ентропії і ентальпії реакції димеризації становлять -0,26 Дж і -8 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ відповідно при 298 К.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопічних та калориметричних досліджень ln $K_{1.5}$ = -10,226 + 2123,6/T, ΔG^0_{298} = (7,69 ± 0,33) кДж·моль$^{-1}$, ΔH^0_{298} = (-17,7 ± 0,5) кДж·моль$^{-1}$ [68].

Присутність у розчині іонів з валентністю сульфуру 4 (сульфіт- і гідросульфіт-іони) та 6 (піросульфіт-іони) призводить до виникнення окисно-відновних систем, тобто, у водних розчинах SO_2 можливе існування таких редокс-систем: $S_2O_5^{2-}/HOSO_2^-$ та $S_2O_5^{2-}/SO_3^{2-}$, утворених рівноважними формами оксианіонів сульфуру [69]. Потенціал-визначальною редокс-системою є гідросульфіт-піросульфітна, електродний потенціал якої дорівнює 234 мВ [67].

Автор роботи [69] з використанням даних спектрофотометрії та потенціометрії визначив концентраційні константи дисоціації “сірчистої” кислоти та концентраційні константи димеризації гідросульфіт-іонів у широкому діапазоні концентрацій та йонних сил від 0,5 до 1,5. Чисельні значення термодинамічних констант дисоціації “сірчистої” кислоти відповідно до даних [69] становлять K_1 = (9,8 ± 1,5) · 10^{-3}, K^* = (7,08 ± 0,68) · 10^{-8}; значення констант димеризації гідросульфіт-іонів, отримані спектрофотометричним та потенціометричним методами, становлять (6,02 ± 0,59)·10^{-3} і (7,94 ± 1,48)·10^{-3}, відповідно. У роботах [67, 70] наведені значення цих концентраційних констант при 273–303 К.

Для аналізу рівноваг у системі SO_2 – H_2O, поряд із згадуваними вище фізико-хімічними методами, використовуються електронні спектри поглинання. Відомо, що електронні спектри поглинання водних розчинів SO_2 мають три максимуми поглинання при 276, 256 і 210 нм [65, 69, 70]. Так, пік при 276 нм відповідає гідрату оксиду сульфуру (IV) [71], поглинання близько 256 нм – піросульфіт-іону [65, 69, 71], а пік в області 210 нм – гідросульфіт-іону [69, 71]. При цьому слід відмітити, що, незважаючи на великий обсяг робіт по вивченню рівноважних процесів у системі SO_2

– H_2O серед них дуже рідко зустрічаються роботи, присвячені кондуктометричним дослідженням, окрім [10].

Авторами [72-74] запропоноване рівняння:

$$H^*_{S(IV)} = H_{SO_2}\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right), \quad (1.8)$$

яке поєднує константу Генрі H_{SO_2}, ефективну константу Генрі $H^*_{S(IV)}$, кислотність середовища і константи дисоціації так званої “сульфітної кислоти” по першій і другій стадії K_1 і K_2. Згідно з роботою [73] коефіцієнт масопередачі α SO_2 у воді при 291 К дорівнює 0,175 ± 0,015, а його температурна залежність може бути представлена у вигляді рівняння:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{obs}}{RT}\right) \quad (1.9)$$

з ΔH = -1,81 ± 0,14 кДж·моль$^{-1}$ і ΔS = -6,98 ± 0,50 Дж·моль$^{-1}$ · К$^{-1}$. Однак, при розрахунку газорідинної рівноваги у системі оксиду сульфуру (IV) – вода дослідники [72-74] не враховували внесок піросульфіт-іонів.

Велика кількість публікацій присвячена окисно-відновним процесам за участю SO_2 у водних середовищах. В їх числі необхідно відзначити оглядові роботи [13, 61].

Опрацювання великої кількості експериментального та теоретичного матеріалу, присвяченого процесам хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водою, показує, що цей процес має достатньо складний механізм, що потребує додаткових досліджень.

1.2.3. Процеси взаємодії SO_2 з NH_3

Особливості взаємодії оксиду сульфуру (IV) і аміаку – найпростішого молекулярного N-донора, були предметом ряду публікацій. Зокрема, автори [75] з використанням методу низькотемпературної матричної ізоляції стабілізували в азотних і аргонових матрицях та ідентифікували ІЧ-спектроскопічно продукти взаємодії SO_2 і

NH_3 складу $SO_2 \cdot NH_3$ та $SO_2 \cdot 2NH_3$. Виявлено, що коливання ν_3, яке фіксується у спектрі вільного SO_2 біля 1350 $см^{-1}$, у спектрі комплексу $SO_2 \cdot NH_3$ зазнає низькохвильового зміщення до 1338 $см^{-1}$. У цілому характер зміни спектральних характеристик фрагменту SO_2 при комплексоутворенні дозволяє розглядати його як π^*-акцептор.

Згідно з даними роботи [76], комплекси $SO_2 \cdot nNH_3$ (n = 1, 2) можуть бути синтезовані шляхом взаємодії компонентів при температурі ~10 ° С; в умовах надлишку SO_2 утворюється комплекс 1 : 1, надлишку NH_3 – комплекс 1 : 2. Обидві реакції зворотні та тверді комплекси $SO_2 \cdot nNH_3$ при зменшенні тиску сублімуються з утворенням SO_2 та NH_3. Визначені експериментально [76] термодинамічні параметри реакцій (1.10, 1.11):

$$SO_2 \cdot 2NH_{3\,(тв)} \leftrightarrows SO_{2\,(г)} + 2NH_{3\,(г)}, \tag{1.10}$$

$$SO_2 \cdot NH_{3\,(тв)} \leftrightarrows SO_{2\,(г)} + NH_{3\,(г)} \tag{1.11}$$

становлять $\Delta H^0_{298} \approx 138{,}1$; 77,0 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta S_{298} \approx 364{,}0$; 188,7 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, відповідно.

Відповідно до даних [77], взаємодія SO_2 з аміаком в атмосфері вологого повітря при надлишку парів води і кисню призводить до сульфату амонію; у разі близьких концентрацій SO_2, NH_3 і води основними продуктами взаємодії є комплекси $SO_2 \cdot nNH_3$ (n = 1, 2) з домішками NH_3SO_2, $(NH_4)_2S_2O_7$, NH_4N_3 та $N_3H_7SO_4$. У свою чергу результати експериментальних і теоретичних досліджень [78] взаємодії в системі SO_2 – NH_3 у присутності слідів води вказують на утворення трьох основних продуктів – NH_3SO_2, $(NH_3)_2SO_2$ та піросульфіту амонію $(NH_4)_2S_2O_5$. Піросульфіт амонію виявлений також серед продуктів реакції оксиду сульфуру (IV) з аміаком у водних розчинах [58, 79].

1.3. Молекулярні комплекси оксиду сульфуру (IV) з N,O-вмісними органічними основами

1.3.1. Методи синтезу молекулярних комплексів SO_2

Три- та тетракоординаційні комплекси оксиду сульфуру (IV) з органічними основами (лігандами – **L**)найбільш часто синтезують за загальною схемою (1.12) такими шляхами [12]:

$$SO_2 + n\mathrm{L} \rightarrow SO_2 \cdot n\mathrm{L} \qquad (1.12)$$

а) сорбцією SO_2 органічним розчинником (як розчинник виступає сама основа) [80-87];

б) розчиненням органічної основи у рідкому SO_2 з (як розчинник виступає сам оксид сульфуру (IV);

в) насиченням розчинника газоподібним оксидом сульфуру (IV), а потім додаванням до отриманого розчину органічної основи [8, 9, 88];

г) пропусканням газоподібного SO_2 крізь розчин, що містить органічну основу [8, 9, 71, 87-94];

д) вивченням перетворень у матрицях N_2 або благородних газів [3, 37, 95-97].

На вихід продуктів реакції оксиду сульфуру (IV) з амінами істотно впливає природа розчинника, температура синтезу і співвідношення SO_2 : L у реакційному середовищі. Так, у ряді розчинників бензол – толуол – хлороформ – ацетонітрил – пропанол зменшується вихід продукту реакції оксиду сульфуру (IV) з гексаметилентетраміном (**HMTA**) складу $2SO_2 \cdot C_6H_{12}N_4$ [9]. Це може бути пояснено тим, що у зазначеному ряді збільшується донорне число за Гутманом (D_N) [98, 99], тобто з підвищенням основності розчинника знижується вихід цільового продукту за рахунок конкурентної реакції:

$$SO_2 + n\mathrm{Solv} \rightarrow SO_2 \cdot n\mathrm{Solv} \qquad (1.13)$$

де Solv – розчинник. Згідно [9], практичний вихід продуктів взаємодії аліфатичних амінів з оксидом сульфуру (IV) з толуолу на 7% вищий, ніж з менш полярного бензолу.

Згідно [9, 90], при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з BzA, DBzA і TBzA у бензольних розчинах при молярному співвідношенні у реакційному середовищі SO_2 : L = 1 : 6 утворюються дрібнокристалічні осади складу SO_2·L. Збільшення часу пропускання оксиду сульфуру (IV) крізь насичений розчин аміну в розчиннику значно підвищує вихід кінцевого продукту.

Вихід сполуки SO_2·*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ з таких розчинників, як ацетон і етанол, значно нижчий, ніж при синтезі у середовищі апротонних розчинників. Вихід комплексу SO_2·*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ знижується у ряді розчинників толуол – бензол – хлороформ – гексан – ацетон – етанол [8, 12], що також може бути зумовлено конкуруючою реакцією (1.13), оскільки у зазначеному ряді розчинників збільшується значення (D_N) [98, 99].

Значне збільшення виходу адукту оксиду сульфуру (IV) з анізідіном (SO_2·*o*-$CH_3OC_6H_4NH_2$) у роботі [8] було досягнуто при зниженні температури синтезу аж до -9 ^{0}C. Збільшення часу пропускання оксиду сульфуру (IV) крізь толуольний розчин *n*-толуїдину призводить спочатку до збільшення виходу адукту (SO_2·*n*-$CH_3C_6H_4NH_2$) (до ~63% при часі пропускання 90 хв.), а потім до деякого зниження, що в роботі [8] пов’язують з розчинністю продукту в реакційному розчині.

1.3.2. Стехіометрія молекулярних комплексів і типи координації лігандів у них

Судячи з даних, наданих у роботах [8, 9, 12, 86, 90, 100], моноаміни та гідразини (1,1-диметилгідразин, N-амінопіперидин, N-аміногомопіперидин та N-аміноморфолін) незалежно від положення і розміру замісників у неводних розчинах утворюють з оксидом сульфуру (IV) продукти типу SO_2·L. Для імідазолу та його похідних характерно утворення продуктів складу SO_2·L [101]. Слід зазначити, що анілін, *o*- та *n*-толуїдини, *n*-анізідін [11, 12], подібно до аміаку [102], утворюють також продукти складу SO_2·2L. Для гексаметилендіаміну (**HMDA**), 4,4’-біпіріділу, 1,4-

діазобіцикло[2.2.2]октану (**DABCO**) та N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендіаміну (**TMPDA**) виділені сполуки складу $2SO_2 \cdot L$, що пов'язано з наявністю двох електронодонорних атомів N у молекулах лігандів [9, 12, 103-105].

Для системи "оксид сульфуру (IV) – N-метил-2-піролідон" максимуми на діаграмі "склад – температура замерзання" спостерігаються при співвідношенні компонентів 1:1 (+2,6 ^{0}C) та 1:2 (-14,0 ^{0}C) [12], що є непрямим підтвердженням складу сполук, що утворюються. Приготовлені еквімолярні системи оксид сульфуру (IV) – N,N'-(диметилпропілен)карбамід і оксид сульфуру (IV) – N-метил-2-піролідон є індивідуальними сполуками [12, 106].

В системі оксид сульфуру (IV) – N-формілморфолін зафіксовано дві сполуки: $SO_2 \cdot L$ та $2SO_2 \cdot L$ [81]; оксид сульфуру (IV) – диметилформамід – три ($2SO_2 \cdot L$, $SO_2 \cdot L$ і $2SO_2 \cdot L$) [12]. З етанольних розчинів у разі амбідентантного карбаміду (**Ur**) виділені продукти складу $SO_2 \cdot L$ та $3SO_2 \cdot 2L$ [12, 107].

Застосування можливостей УФ-спектрофотометрії (метод ізомолярних серій) і потенціометрії (метод насичення) дозволило встановити співвідношення оксиду сульфуру (IV) та амідів в утворених у воді сполуках [67, 88, 89, 91-93].

ГМТА з оксидом сульфуру (IV) у неводних середовищах утворює лише сполуки складу $2SO_2 \cdot L$ [12]. З розчинів у хлороформі тетрадентантні *мезо*-тетрафенілпорфірин та його *n*-Cl-феніл, *n*-CH_3-феніл і *n*-CH_3O-феніл похідні дають лише комплекси складу $2SO_2 \cdot L$ [94].

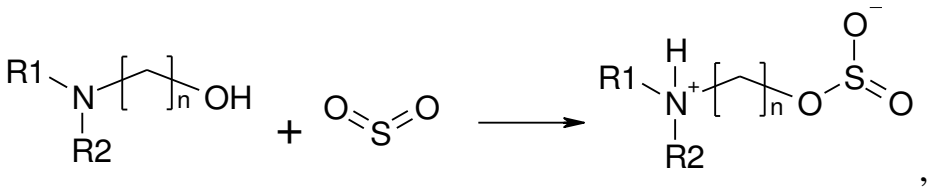
З бензолу, толуолу, хлороформу виділено продукт з моноетаноламіном (**MEA**) білого кольору складу $SO_2 \cdot 2L$ [12]. Для DEA і TEA отримані важкі в'язкі рідкі продукти яскраво-жовтого кольору складу $SO_2 \cdot L$. З еквімолярної рідкої системи оксид сульфуру (IV) – N-метилдіетаноламін (**MDEA**) виділено кристалічний продукт складу $SO_2 \cdot CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$ [80]. Взаємодію SO_2 з MDEA автори [108] описують рівняннями:

$$CH_3N(C_2H_4OH)_2 + SO_2 \rightarrow CH_3N(C_2H_4O)_2SO + H_2O \quad (1.14)$$

$$CH_3N(C_2H_4OH)_2 + 2SO_2 \rightarrow CH_3N(C_2H_4SO_3H)_2 \quad (1.15)$$

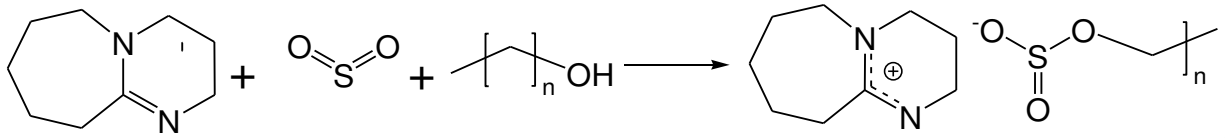
Згідно з результатами термодинамічних розрахунків [108], ймовірність перебігу реакцій (1.14, 1.15) досить велика, причому схема (1.15) переважно реалізується при збільшенні температури і вмісту SO_2 у газовій суміші.

Судячи з даних ^1H, ^{13}C ЯМР спектрометрії та ІЧ-спектроскопії [84], при взаємодії N,N-дибутилундеканолу з оксидом сульфуру (IV) утворюється іонна рідина, що являє собою сполуку складу SO_2: L = 1:1:

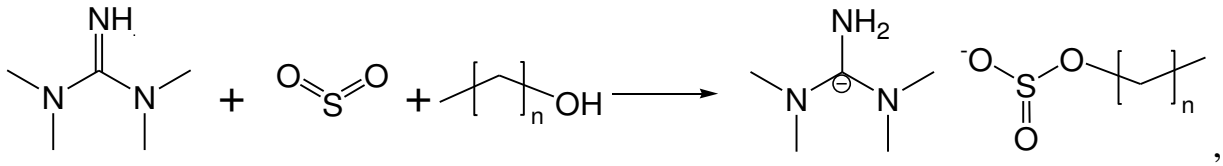


(1.16)

де R1, R2 = $-C_4H_9$; n = 11. У разі 1,2-аміноспиртів за даними ^1H, ^{13}C ЯМР спектрометрії та ІЧ-спектроскопії [109, 110] також відзначено утворення продуктів не молекулярної, а цвіттер-іонної будови. Очевидно, це властиво і для інших аміноспиртів при утворенні сполук 1:1. Підтвердженням цього є реакції 1,8-діазобіцикло[5.4.0]ундека-7-єну і тетраметилгуанідину з SO_2 у присутності гексанолу-1 [83]:



(1.17)



(1.18)

де n = 5.

Згідно з квантово-хімічними розрахунками, у молекулярних комплексах оксиду сульфуру (IV) з H_2O, NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ і PH_3 відбувається взаємодія неподіленої електронної пари ліганду, що перебуває на електронегативному атомі (O, S, N), з π * МО SO_2 таким чином, що π-дативний зв'язок знаходиться ортогонально до площини SO_2 [12, 111, 112]. У амінокомплексах площина молекули SO_2 є приблизно перпендикулярною до S←N зв'язку [100, 113], який перебуває у колінеарному положенні до осі C_3 аміну, що виявлено у твердому і газоподібному станах [12]. Даний факт не свідчить про диполярну взаємодію, але сприяє при врахуванні електроста-

тичних членів вищого порядку при проведенні квантово-хімічних розрахунків. При взаємодії оксиду сульфуру (IV) з гідразинами (R_2NNH_2) π-дативне S←N зв'язування відбувається за рахунок π-електронів атомів нітрогену R_2N груп; з імідазолом та його похідними – π-електронів імідазольного атому N; з *мезо*-тетрафенілпорфіринами – π-електронів пірольного нітрогену [12].

Дані мікрохвильової спектроскопії матрично ізольованого ван-дер-ваальсового комплексу $SO_2 \cdot C_6H_6$ показали, що молекула SO_2 перебуває паралельно до бензольного кільця [114]. При цьому π-електронна густина ароматичного кільця взаємодіє з π*-орбіталлю SO_2. У комплексі $SO_2 \cdot C_6H_5N$ реалізуються S←N і *орто* O···H зв'язування [100]; піридин повернутий на 70-80° так, що він перебуває майже перпендикулярно до площини SO_2 [12]. Подібне спостерігається при Se←N зв'язуванні в молекулярних комплексах SeO_2 с піридином і триметиламіном [115].

При теоретичних розрахунках комплексів з ароматичними амінами враховується, що π-неподілена електронна пара атому N перебуває у взаємодії з ароматичною π-системою кільця [12, 116]. Однак дані ^{13}C ЯМР спектрометрії вказують на те, що комплексоутворення ариламінів з оксидом сульфуру (IV) включає в себе перенесення заряду з молекулярної орбіталі, локалізованої в основному на атомі нітрогену, тобто утворені при цьому молекулярні комплекси переважно мають *n*-характер [12].

Зміцнення структури молекулярних комплексів SO_2 з амінами, гідразинами, *мезо*-тетрафенілпорфіринами відбувається за рахунок водневих зв'язків між амінними, гідразинними, піррольними і т.д. протонами та закомплексованим SO_2 [12].

У молекулярному комплексі $SO_2 \cdot (NH_2CONH_2)_2 \cdot (H_2O)_2$, судячи з даних ІЧ-спектроскопії, ^{13}C і ^{1}H ЯМР спектрометрії, реалізується S←O=C координація, а додаткова стабілізація відбувається за рахунок H-зв'язків за участю карбамідних протонів та молекул води [67]. У сполуках складу $SO_2 \cdot L$ з амідами (N-метил-2-пірролідиноном та N,N-диметилформамідом (**DMFA**)) за даними ІЧ- і КР-спектроскопії, ^{17}O, ^{13}C и ^{1}H ЯМР спектрометрії, а також квантово-хімічних розраху-

нків S←O=C зв'язування відбувається за рахунок π-електронів –N-C=O системи [12, 106, 117].

Згідно з даними, наведеними у табл. 1.1, у комплексах довжини зв'язків S←N є проміжними між сумою ван-дер-ваальсових радіусів атомів N і S (≈3,25 Å) [118] і розрахованої довжини одинарного зв'язку S←N, як суми ковалентних радіусів (1,76 Å) [119], що свідчить про "часткове зв'язування" [12]. У сполуках $SO_3{\cdot}(CH_3)_nNH_{3-n}$ ($n = 0 \div 3$) S←N зв'язок ($d_{S\leftarrow N}$ = 1,771 – 1,844 Å [120]) має більш ковалентний характер, ніж у молекулярних комплексах SO_2 (табл. 1.1). Для "слабких" комплексів міжмолекулярні відстані становлять 2,51–3,06 Å, тоді як для сильно взаємодіючих димерів – 1,68–1,95 Å [121]. Відстані S-O (1,433–1,461 Å) за величиною приблизно такі ж самі, як і у твердому (1,430 Å) та газоподібному (1,431 Å) SO_2 [12]. З іншого боку, кути O-S-O значно скорочені (112,3 - 116,9°), порівняно з тими, що характерні для твердого та газоподібного SO_2 (119,5 і 119,3°). Згідно з розрахунковими даними [100], зі збільшенням *p*-характеру атома N (в ряду $sp > sp^2 > sp^3$) і ступеня метилювання атома N за рахунок позитивного +I-ефекту CH_3-груп (в ряді NH_3 – CH_3NH_2 – $(CH_3)_2NH$ – $(CH_3)_3N$) відбувається посилення зміщення π-електронної густини від N на π*-МО орбіталі SO_2, про що свідчить зменшення довжини зв'язку S←N (табл. 1.1). Як зазначено в [113], енергія зв'язку S←N корелює з основністю аміну або його D_N, а стеричний ефект замісника зменшує енергію зв'язку зі збільшенням величини відстаней $d_{S\leftarrow N}$.

Авторами [122] для врахування відмінностей у розмірах гетероатомів, що утворюють полярний донорно-акцепторний зв'язок, введена характеристична величина Δr_{DA}:

$$\Delta r_{AD} = r_{AD} - a_1(r_A + r_D), \qquad (1.19)$$

де r_{AD} – довжина донорно-акцепторного зв'язку; r_A та r_D – значення гомополярних ковалентних радіусів гетероатомів, що утворюють цей зв'язок; емпіричний коефіцієнт a_1 = 0,901 ± 0,007. При $\Delta r_{AD} > 1$ міцність комплексів визначається ван-дер-ваальсовими взаємодіями між компонентами. При збільшенні міцності зв'язування

Таблиця 1.1

Довжини зв'язків та валентні кути у молекулярних комплексах SO_2 [12]

Ліганд	pK_a	*PA*, кДж·моль$^{-1}$	Комплекс	Розрахункові дані	Дані мікрохвильової спектроскопії для газової фази			Кристалографічні дані		
				$d_{S\leftarrow N}$ (Δr_{SN}), Å	$d_{S\leftarrow N}$ (Δr_{SN}), Å	α_{OSO}	d_{S-O}	$d_{S\leftarrow N}$ (Δr_{SN}), Å	α_{OSO}	d_{S-O}
$(CH_3)_3N$	9,8	948,9	SO_2·L	2,241 (0,673)	2,262 (0,694)	116,9	1,444-1,444	2,046 (0,478)	113,7	1,433-1,441
$(CH_3)_2NH$	10,68	929,5	SO_2·L	2,308 (0,740)	2,341 (0,773)	115,8	1,440-1,452	2,003 (0,435)	112,8	1,458-1,461
CH_3NH_2	10,63	899,0	SO_2·L	2,408 (0,840)						
$(CH_2)_5NH$	11,22	954,0	SO_2·L					2,036 (0,468)	112,3	1,440-1,447
$(CH_3)_2NC_6H_5$	5,15	853,6	SO_2·L	2,601(1,033)						
4-$CH_3C_6H_5N$	6,02	947,2	SO_2·L	2,409 (0,841)						
C_6H_5N	5,25	930,0	SO_2·L	2,437 (0,869)	2,615 (1,047)					
$H_3CC{\equiv}N$		779,2	SO_2·L	2,893 (1,478)						
$HC{\equiv}N$	4,79	772,3	SO_2·L	2,957 (1,542)	2,981 (1,413)					
DABCO	8,82	963,4	$2SO_2$·L					2,096-2,173		
TMPDA			$2SO_2$·L					2,337-2,340	113,5-115,0	1,434

довжина донорно-акцепторного зв'язку наближається до суми іонних ковалентних радіусів атомів, що утворюють цей зв'язок, і величина Δr_{AD} прямує до нуля. При цьому за своїм фізичним змістом добуток $a_1(r_A + r_D)$ є сумою ковалентних радіусів для іонних зв'язків.

Зі збільшенням величини спорідненості до протону (***PA***) основи спостерігається зменшення значень Δr_{SN} (табл. 1.1). При цьому внесок сил переносу заряду зростає, а ван-дер-ваальсових падає [122].

Дані КР та ІЧ спектроскопії показали, що для N-метиланіліну, N,N-диметиланіліну та N,N-діетиланіліну взаємодії з оксидом сульфуру (IV) слабші, ніж для аліфатичних амінів, тоді як для *n*-фенілендіаміну та TMPDA взаємодії порівняні з триметиламіном. Разом з тим, спектральні дані для комплексу $C_6H_5NH_2 \cdot SO_2$ свідчать про наявність міцних водневих зв'язків NH_2-груп аніліну з оксидом сульфуру (IV) [12].

У спектрах ^{13}C ЯМР продуктів взаємодії ариламінів з оксидом сульфуру (IV) не спостерігається кореляцій між значеннями хімічних зсувів ($\Delta\delta$) сигналів атомів карбону і основністю амінів (pK_b) [12]. У той же час кореляцій також не було знайдено між зміщенням частот SO_2 (ν_s и ν_{as}), в його комплексі з переносом заряду з ароматичними амінами та їх pK_b. Спостережувані невідповідності можна пояснити таким чином. З одного боку, значення pK_b є мірою протонодонорної здатності – ситуація, в якій ефекти стеричної перешкоди мають другорядне значення; з іншого боку, розміри молекули оксиду сульфуру (IV) такі, що ефекти стеричних перешкод можуть змінювати очікувану тенденцію у положенні $\nu_s(SO_2)$, $\nu_{as}(SO_2)$ та $\delta(^{13}C)$ на основі значень pK_b.

Зі збільшенням ступеня метилювання атома N в ряду NH_3 – CH_3NH_2 – $(CH_3)_2NH$ – $(CH_3)_3N$ зростають абсолютні значення $\Delta\nu_{as}(SO_2)$ та $\Delta\delta(SO_2)$ [12]. В огляді [3] для матрично ізольованих комплексів відзначені залежності $\nu_{as}(SO_2)$ від *PA*.

1.3.3. Відносна стійкість молекулярних комплексів

Однією з найважливіших характеристик молекулярних комплексів є ентальпія реакції комплексоутворення (ΔH_{AD}), що характеризує міцність донорно-акцепторного зв'язку. ΔH_{AD}, на відміну від ентальпії утворення ковалентного зв'язку, змінюється у досить широкому діапазоні – від кількох одиниць до ста і більше Дж [122]. Для розуміння природи донорно-акцепторної взаємодії неодноразово робилися спроби встановити взаємозв'язок ΔH_{AD} з іншими характеристиками молекулярних комплексів, наприклад, з положенням смуг переносу заряду в ЕСП, дипольними моментами комплексів, зміною ентропії реакцій комплексоутворення, хімічним зсувом в спектрах ЯМР при координації тощо.

Згідно [8, 9], чим сильніші електронодонорні властивості N-лігандів, тим вище ентальпія утворення їхніх комплексів з оксидом сульфуру (IV). Залежність ентальпії утворення комплексів з алкіламінами та бензиламінами складу $SO_2 \cdot L$ від основності ліганду за даними [9] має вигляд:

$$-\Delta H^0 = 15{,}693 + 11{,}723 \cdot pK_a;\ r^2 = 0{,}9893 \qquad n = 6 \qquad (1.20)$$

Зростання електронодонорної здатності ариламіну супроводжується збільшенням значення ентальпії розкладання відповідного комплексу в такому порядку: $SO_2 \cdot o\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2$ < $SO_2 \cdot o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ < $SO_2 \cdot м\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2$ ≈ $SO_2 \cdot м\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ < $SO_2 \cdot C_6H_5NH_2$ < $SO_2 \cdot n\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2$ < $SO_2 \cdot n\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ [8]. У той же час за даними [8] значення ΔH^0 комплексів з ариламінами лінійно корелюють з величинами зсувів $\Delta\nu_{CN}$ в ІЧ-спектрах цих сполук:

$$-\Delta H^0 = 40{,}952 + 1{,}969 \cdot \Delta\nu_{CN};\ r^2 = 0{,}9592 \qquad n = 6 \qquad (1.21)$$

У монографії [123] лише для сполук I_2, $SnCl_4$, $TiCl_4$ з N-лігандами наведена залежність ΔH_{AD} від ступеня переносу заряду від донора (D) до акцептора (A) $\mu_{AD}/(e \cdot r_{DA})$:

$$-\Delta H_{AD} = 35{,}5\mu_{AD}/(e \cdot r_{AD}), \qquad (1.22)$$

де μ_{AD} – дипольний момент, r_{AD} – довжина донорно-акцепторного зв'язку, e – заряд електрону. Однак, зроблена спроба [12] отримати залежність ΔH^0 від ступеня пере-

носу заряду від N до S у молекулярних комплексах SO_2·L із залученням даних квантово-хімічних розрахунків [100] позитивних результатів не дала.

Як і для багатьох інших фізико-хімічних процесів [124], у разі утворення вищевказаних молекулярних комплексів I_2, $SnCl_4$, $TiCl_4$ [122] відмічена ентальпійного-ентропійна компенсація, яка полягає в тому, що посилення міжмолекулярної взаємодії призводить до зниження конфігураційної свободи системи, отже, до зниження ентропії. Компенсаційний ефект виражається рівнянням (1.23), в якому ізотермодинамічна температура ($\boldsymbol{T_{iso}}$) дорівнює 337 К, а вільний член (α_i) – 3100 Дж·моль$^{-1}$. У монографії [42] відзначені кореляції між значеннями ΔH_{AD} та ΔG_{AD} для молекулярних комплексів $SbCl_5$, I_2 і комплексів з водневими зв'язками.

$$\Delta H_{AD} = \alpha_i + T_{iso}\cdot\Delta S_{AD} \qquad (1.23)$$

У випадку комплексоутворення оксиду сульфуру (IV) з різноманітними основами Льюїса за даними також виявлена ентальпійно-ентропійна компенсація [12]. При цьому коефіцієнти у рівнянні (1.23) становлять $T_{iso\ S\leftarrow N}$ = 292 К, $\alpha_{S\leftarrow N}$ = 650 Дж·моль$^{-1}$ (при n = 19; r^2 = 0,967), $T_{iso\ S\leftarrow O}$ = 284 К, $\alpha_{S\leftarrow O}$ = 440 Дж·моль$^{-1}$ (при n = 10; r^2 = 0,959) та відрізняються від таких для комплексів I_2, $SnCl_4$ та $TiCl_4$.

У результаті аналізу даних, що відносяться до структури та термодинаміки утворення молекулярних комплексів [122], відмічено взаємозв'язок між ΔH_{AD} та характеристичною величиною Δr_{AD}:

$$-\Delta H_{AD} = a_2\cdot(\Delta r_{AD})^{-k}, \qquad (1.24)$$

де емпіричний коефіцієнт a_2 = 21,6 ± 1,6 кДж·Å·моль$^{-1}$; k = 1. При Δr_{AD} > 1 ΔH_{AD} прагне до нуля.

Однак, в обробленому масиві даних (80 молекулярних комплексів) авторами [122] оксид сульфуру (IV) згаданий лише одиничним прикладом, у вигляді комплексу SO_2·$(CH_3)_3N$. Очевидно, це пов'язано з обмеженістю експериментальних даних щодо термодинаміки комплексоутворення і довжин донорно-акцепторних зв'язків для тих самих сполук. У роботі [12] встановлено взаємозв'язок ΔH_{DA} та $r_{DA}(\Delta r_{DA})$ із залученням даних квантово-хімічних розрахунків [100]. Отримана залежність ΔH^0 =

$f(\Delta r_{SN})$ описується рівнянням (1.25), з величиною достовірності апроксимації r^2 = 0,9841.

$$-\Delta H^0 = 27{,}2\cdot(\Delta r_{SN})^{-1{,}95}, \qquad n = 7 \qquad (1.25)$$

Згідно з отриманими даними, з врахуванням ідентичності рівнянь (1.24) та (1.25), у випадку з молекулярними комплексами SO_2·L емпіричний коефіцієнт a_2 (27,2) набуває значення, приблизно рівного величині, обчисленій у [122] (21,6); показник ступеня $k \approx 2$, відмінний від 1. Останнє свідчить про непридатність для молекулярних комплексів SO_2 моделі [122], яка не враховує вплив додаткових взаємодій.

Відомо [42], що константа ($K_к$) і ентальпія комплексоутворення (ΔH^0), залежать від міжмолекулярних взаємодій SO_2, L і SO_2·L з розчинником. “Слабкі” комплекси зазвичай мають константи комплексоутворення у газовій фазі більші, ніж у розчині, тоді як зворотне часто спостерігається для “сильних” комплексів (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Константи ($K_к$, л·моль$^{-1}$) та ентальпії (ΔH^0, кДж·моль$^{-1}$) комплексоутворення Льюїсівських комплексів кислота-основа [12]

Кислота	Основа	Газова фаза		Розчин		
		$K_к$, л·моль$^{-1}$	$-\Delta H^0$, кДж·моль$^{-1}$	Розчинник	$K_к$, л·моль$^{-1}$	$-\Delta H^0$, кДж·моль$^{-1}$
Комплекси стабільніші у газовій фазі, ніж у розчині						
SO_2	*транс*-2-бутен	3,1		C_6H_{14}	0,08	
I_2	C_6H_6	4,5	8,4	C_7H_{16}	0,24	6,8
I_2	$(C_2H_5)_2O$	6,4	18,8	C_7H_{16}	0,9	17,6
I_2	$(C_2H_5)_2S$	226	35,1	C_7H_{16}	195	35,2
CH_3OH	$(CH_3)_3N$	20,8	28,9	C_2Cl_4	4,6	23,7
CF_3CH_2OH	$CH_3C(O)CH_3$	47,3	30,9	CCl_4	7,3	21,1
Комплекси стабільніші у розчині, ніж у газовій фазі						
SO_2	$(CH_3)_3N$	340	40,6	C_7H_{16}	2550	46,1
SO_2	$(CH_3)_3N$	340	40,6	CH_2Cl_2	63500	63,6
SO_2	$(CH_3)_3N$	340	40,6	$CHCl_3$	36100	59,5
BF_3	$(CH_3)_3N$		11,3	CH_2Cl_2		129,5
BF_3	$(CH_3)_3P$		79,1	CH_2Cl_2		87,4

Крім того, електростатичні сили у комплексах менш міцні у середовищі розчинника, що робить електростатично зв'язані молекулярні комплекси стабільнішими у газовій фазі, ніж у розчині [125]. Тобто, якщо комплекси стабільніші у газовій фазі, ніж у розчині, то електростатична складова (ван-дер-ваальсові сили) переважає над ковалентною (сили переносу заряду) і навпаки.

$$SO_2 + nL \overset{K_к}{\rightleftarrows} SO_2 \cdot nL \qquad (1.26)$$

За даними УФ-спектроскопії [12], в етанольних розчинах етаноламінів реалізуються комплекси складу $SO_2 \cdot H_{3-n}N(CH_2CH_2OH)_n$. Константи стійкості цих сполук становлять $(2{,}10 \pm 0{,}30) \cdot 10^{-3}$, $(2{,}34 \pm 0{,}60) \cdot 10^{-3}$ та $(0{,}78 \pm 0{,}13) \cdot 10^{-3}$ для МЕА, діетаноламіну (**DEA**) та триетаноламіну (**TEA**), відповідно. Розраховані значення констант стійкості корелюють з pK_a етаноламінів у етанолі [12].

1.4. Взаємодія SO_2 з N,O-вмісними органічними основами у водних розчинах

Взаємодія оксиду сульфуру (IV) з N-вмісними сполуками була предметом аналізу численних публікацій. В огляді [18] обговорюються відомі приклади здійснення процесів хемосорбції оксиду сульфуру (IV) органічними основами і їх полімерними формами, шляхи регенерації хемосорбентів і утилізації продуктів сорбції.

Згідно з даними, наведеними в [10, 11], склад та стійкість сполук SO_2 з N,O-вмісними основами суттєво залежать від природи реагуючих речовин, їхньої концентрацій та умов експерименту.

Авторами [126] вивчені фізико-хімічні властивості системи МЕА – H_2O – $C_3H_5(OH)_3$, як хемосорбенту SO_2, визначені залежності температури замерзання, густини, в'язкості та поглинальної ємності щодо оксиду сульфуру (IV) від складу сорбційної системи. Температурна та концентраційна залежність поглинальної ємності водних розчинів етаноламінів щодо оксиду сульфуру (IV) має такий вид:

$$P(T, \omega) = A \cdot \omega + B \cdot T + D, \qquad (1.27)$$

де (у позначеннях авторів роботи [127]) P – розчинність оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах MEA, г/л; T – температура розчину, K; ω – концентрація водних розчинів, мас. %; *A*, *B*, *D* – сталі коефіцієнти, рівні відповідно 8,5; 1,055; 452,9.

Поряд з цим експериментально визначена [128] повна сорбційна ємність щодо SO_2 водних розчинів MEA, DEA, Ur та HMTA. Сорбційна ємність (χ, г/г) щодо SO_2 серед розглянутих водних розчинів нітрогенвмісних сполук в області концентрацій ω ≥ 2 % зменшується у такій послідовності: χ(HMTA) > χ(DEA) > χ(Ur) > χ(MEA). Залежність $\chi = f(\omega)$ авторами [128] представлена у вигляді рівнянь з величинами достовірної апроксимації r^2:

для MEA $\chi=0{,}1581+0{,}0074\omega$, $r^2=0{,}9932$; (1.28)

для DEA $\chi=0{,}2103+0{,}0068\omega$, $r^2=0{,}9966$; (1.29)

для Ur $\chi=0{,}1827+0{,}0076\omega$, $r^2=0{,}9850$; (1.30)

для HMTA $\chi=0{,}18\ 51\omega^{0{,}25}$, $r^2=0{,}9845$. (1.31)

Був проведений аналіз можливості регенерації вивчених розчинів після хемосорбції ними SO_2 і подальшого використання їх як сорбентів оксиду сульфуру (IV) [128]. Для цього були використані іоніти АН-2ФН та АВ-16. Відновлення сорбційної ємності водних розчинів HMTA, Ur, DEA, MEA щодо SO_2 залежно від природи АМ, його концентрації та аніоніту відбувалося на 63 ÷ 100 %.

Для макропористих аніонітів з різними функціональними групами сорбційна здатність щодо оксиду сульфуру (IV) змінюється у такій послідовності:

$$RNH(CH_2)_2NH_2 > RNH(CH_2)_6NH_2 > RNH(CH_2)_2OH > RNH_2,$$

яку автор [14] пов’язує з основністю функціональних груп. При цьому термічна регенерація аніоніту $RNH(CH_2)_2NH_2$ утруднена, а у випадку $RNH(CH_2)_2OH$ при взаємодії з SO_2 утворюється слабший зв’язок, що забезпечує для практики легкість термічної регенерації. Нажаль, природа утворених при цьому сполук не була описана.

Для привитих на целюлозу амінів сорбційна ємність (χ, г/г) щодо SO_2 зменшується у такій послідовності: χ(целюлоза-TEPA) > χ(целюлоза-TETA) > χ(целюлоза-EDA) > χ(целюлоза-CHA) ≈ χ(целюлоза-MEA) [129], де TEPA – тетраетиленпентамін, TETA – триетилентетрамін, EDA – етилендіамін і CHA – циклогексиламін.

З систем “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O” (при 10 та 20 ^{0}C), “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O – $C_3H_7(OH)_3$” (при 20 ^{0}C) виділено сполуку складу $C_6H_{12}N_4{\cdot}2SO_2$, яку ідентифіковано методами елементного аналізу (**ЕА**), РФА, термогравіметрії (**ТГ**) та ІЧ спектроскопії [130, 131]. Додатково з системи “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O” (при 5 ^{0}C) виділено сполуку складу $3C_6H_{12}N_4{\cdot}2SO_2$, яку охарактеризовано лише методом елементного аналізу [131, 132]. Автори [7, 133] на основі результатів вивчення взаємодії в системі “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O” (при 20 ^{0}C) встановили утворення сполук складу $2C_6H_{12}N_4{\cdot}H_2SO_3{\cdot}6H_2O$ і $C_6H_{12}N_4{\cdot}H_2SO_3{\cdot}8H_2O$ – гідратних форм сульфіту і гідросульфіту гексаметилентетрамонію відповідно. Однак, при взаємодії у системах “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O” та “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – NH_4Cl – H_2O” при 75 – 80 ^{0}C утворюється AMSA, яку охарактеризовано лише методом елементного аналізу [134]. Незважаючи на вищезгадані дослідження, питання про продукти взаємодії в системі “SO_2 – $C_6H_{12}N_4$ – H_2O” залишається відкритим.

Аніон-молекулярні асоціати та амонієві солі сульфурвмісних оксианіонів

У системах “оксид сульфуру (IV) – амід – вода” окрім молекулярних сполук, описаних вище, методами pH- та редокс-метрії зафіксовано утворення продуктів аніонного типу $(R_1CONR_2)_n{\cdot}(HSO_3^-)_m{\cdot}(H_2O)_h$ або $(R_1CONR_2)_n{\cdot}(S_2O_5^{2-})_m{\cdot}(H_2O)_k$ [67]. Виявлено спосіб зв’язування у цих сполуках та зроблено оцінку констант утворення асоціатів. На основі зіставлення закономірностей, які випливають із аналізу результатів експериментальних та квантово-хімічних методів дослідження, запропоновано науково обґрунтований підхід до оцінки реакційної спроможності амідів щодо сульфуристих сполук у водних розчинах.

Із водно-ацетонових розчинів автором [8] були синтезовані сульфіти піридину, 2-, 3-, 4-піколінів, аніліну, *о*-, *м*-, *п*- толуїдину та анізидину. На основі ЕА, даних ІЧ-спектроскопічних та термогравіметричних досліджень показано, що склад останніх відповідає загальній формулі $(AmH)_2SO_3$ (де AmH – протонована форма N-вмісної основи) і вони мають іонний характер.

Іммобілізовані на целюлозу аміни (EDA, MEA, TETA, TEPA і CHA) при поглинанні оксиду сульфуру (IV) із газової суміші SO_2 – N_2 в присутності води за даними [129] утворюють гідросульфіти.

В результаті додавання рідкого SO_2 до 40 %-вих водних розчинів тетра-*n*-алкіламонієвих гідроксидів ($[(C_2H_5)_4N]OH$, $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]OH$ та $[(n\text{-}C_5H_{11})_4N]OH$) та подальшого вакуумування досуха утворюються тверді сульфонати виду $[(n\text{-}Alk)_4N](H\text{-}SO_3)$; з $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]OH$ утворюється піросульфіт типу $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]_2(S_2O_5)$ [135]. Отримані продукти ідентифіковані за допомогою елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

При насичені оксидом сульфуру (IV) водного розчину карбонату гуанідінію при кімнатній температурі (до pH 2-3) утворюється жовтий розчин, в результаті ліофілізації якого утворюється безбарвний гідросульфіт гуанідінію, охарактеризований методами елементного аналізу, ^1H та ^{13}C ЯМР [136].

При взаємодії тетраметилгуанідину (**TMG**) з оксидом сульфуру (IV) у воді утворюється кристалічний продукт жовтого кольору – $[TMGH](HSO_3)$ [83]. За даними РСА у оксианіоні присутній центральний атом S, сполучений подвійним зв'язком з одним атомом O ($d_{S=O}$ = 1,365 Å), та два еквівалентні поодинокі атоми O ($d_{S\text{-}O}$ становить 1,474 Å 1,475 Å). Як відзначено вище, гідросульфіт–сульфонатна таутомерія обумовлена тим, що атом гідрогену може бути зв'язаний або з атомом S ($H\text{-}SO_3^-$), або з атомом O ($HOSO_2^-$). Однак, положення атома гідрогену в структурі, визначити неможливо.

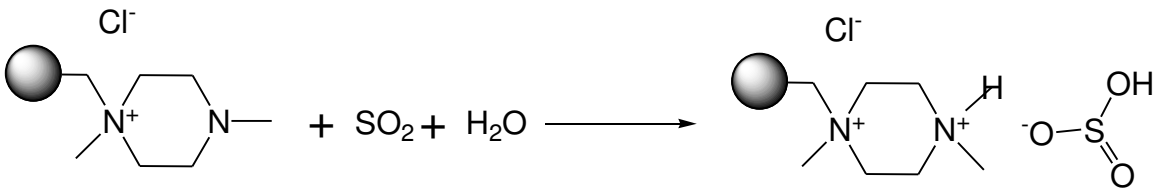
У результаті взаємодії моногідробромідної солі діетилентриаміну (**DETA**) ([DETAH]Br) з оксидом сульфуру (IV) у воді утворюється змішана сульфітно-гідробромідна сіль виду $[DETAH_3](SO_3)Br$ [137]. Реакція DETA з SO_2 у хлориді тетрадецил(тригексил)фосфонія ($[P_{66614}]Cl$) у присутності повітря супроводжується утворенням змішаної сульфітно-гідрохлоридної солі виду $[DETAH_3](SO_3)Cl$, а в етанолі – моногідрату сульфіту виду $[DETAH_2](SO_3)\cdot H_2O$, в якому термінальні атоми N протоновані [138].

Середні міжатомна відстань S-O (1,5220 Å) та кут O-S-O (104,621°) у солі $[DETAH_2](SO_3)H_2O$, судячи за даними РСА [138] та за величинами приблизно ж та-

кі, як і в $[NH_4]_2[SO_3]H_2O$ (1,529 Å та 104,81°, відповідно) [139]. Середні довжини зв'язків і кути, знайдені для $[DETAH_3](SO_3)Cl$, становлять 1,541 Å та $103{,}21^0$ [138] і трохи відрізняються від наведених вище прикладів.

Авторами [138] відзначене повільне окиснення сульфіту в сульфат, що має негативні наслідки в мембранній технології та може призвести до небажаного йонного обміну.

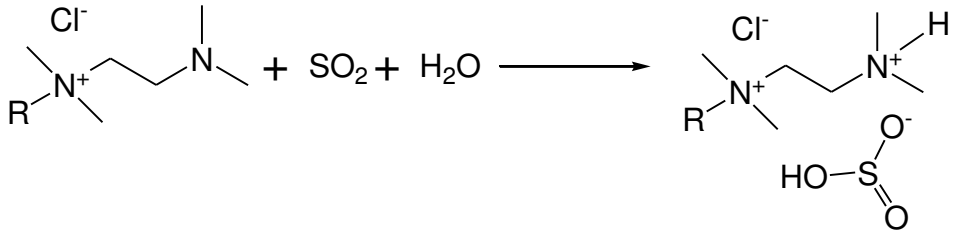
Під час взаємодії діамінів (N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну (**TMEDA**), DABCO та 1,4-диметилпіперазин), іммобілізованих на полістирольну матрицю, з оксидом сульфуру (IV) у присутності води, судячи з даних ІЧ-спектроскопії, утворюються гідросульфіти за схемою [140]:



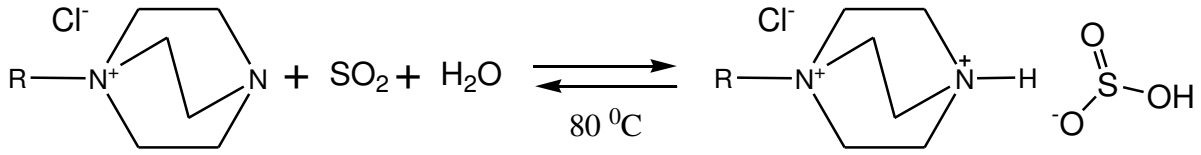
(1.32)

Діамонієвий гідросульфіт-гідрохлорид полістирол-DABCO при 80 ^{0}C розкладається з виділенням SO_2, на відміну від сполук із полістирол-TMEDA і полістирол-1,4-диметилпіперазином.

При поглинанні оксиду сульфуру (IV) із газоповітряної суміші (**ГПС**) в присутності кисню водними розчинами моногідрохлоридних солей N-бутил-TMEDA (pK_b = 8,2) та 1-бутил-DABCO (pK_b = 11,2) утворюється змішані гідросульфітні-гідрохлоридні солі [141]:



(1.33)



(1.34)

R = *н*-бутил.

Причому, основніша сіль на основі TMEDA зв'язує SO_2 незворотньо. Гідросульфітно-гідрохлоридна діамонієва сіль 1-бутил-DABCO розкладається при нагріванні до 80 ^{0}C.

За даними РСА, за подібних умов моногідрохлорид 1-метил-DABCO утворює замість очікуваного гідросульфіту виду [MDABCO](HSO_3) дигідрат гідросульфату виду [MDABCO](HSO_4)(H_2O)$_2$ [141]. При цьому перебігає сульфокиснення HSO_3^- до HSO_4^- з подальшим заміщенням хлорид-іонів біля катіону [MDABCO]$^+$.

При адсорбції оксиду сульфуру (IV) із зволоженої безкисневої газової суміші третинними амінами (N,N-диметилпропіламіном та пропілендіетаноламіном), привитими на поверхню кремнезему, утворюються амонієві гідросульфіти [110, 142, 143]:

$$R_3N + SO_2 + H_2O \leftrightarrows [R_3NH](HOSO_2) \qquad (1.35)$$

Відзначена у роботі [142] поступова втрата поглинальної ємності модифікованого N,N-диметилпропіламіном кремнезему при циклічній сорбції–десорбції SO_2 в присутності O_2 із зволоженої газової суміші зумовлена, на думку [110], незворотнім утворенням сульфатної солі.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії [144] при взаємодії іммобілізованого на SiO_2 *м*-фенилендіаміну з оксидом сульфуру (IV) при 50 ^{0}C утворюються амонієві сульфіти і сульфати. При цьому, судячи з наведених рівнянь реакцій, автори ігнорують присутність води. Утворення амонієвих сульфіту та сульфату при дослідженні поглинання оксиду сульфуру (IV) кремнеземом, модифікованим амінопропілом у присутності H_2O і O_2 [145], реєструється лише за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Процес хемосорбції оксиду сульфуру (IV) розчинами EDA – H_3PO_4 – H_2O описується авторами [146] такою схемою:

$$NH_2CH_2CH_2NH_2 + H_3PO_4 \rightarrow NH_2CH_2CH_2NH_3^+ + H_2PO_4^- \qquad (1.36)$$

$$NH_2CH_2CH_2NH_3^+ + SO_2 + H_2O \rightarrow {}^+NH_3CH_2CH_2NH_3^+ + HOSO_2^- \qquad (1.37)$$

За даними [147], ступінь конверсії сульфіт/сульфат сягає 68-80 % та 73-82 % у водних розчинах амінів (8,2 М МЕА та 4,9 М диглікольаміну, відповідно) в присутності кисню (2,5 – 10 %). Відзначене авторами [148] зниження поглинальної ємності

водних розчинів N-(2-гідроксиетил)етилендіаміну (**HEEDA**) щодо CO_2 за рахунок присутності SO_2 у ГПС в огляді [149] пояснюють нічим не підтвердженим утворенням амонієвого сульфату.

Інгібування сульфоокиснення S(IV) → S(VI)

В процесах десульфурізації відхідних (димових) газів для інгібування сульфоокснення S(IV) → S(VI) застосовують аміновмісні органічні сполуки: *n*-фенилендіамін [150, 151], EDTA [151], аміноспирти, ароматичні аміни [152].

Аміноспирти є інгібіторами сульфоокиснення [153, 154]. У поглинальній системі на основі MEA знайдено лише сліди продуктів сульфоокиснення [156]. Присутність фосфат-іонів пригнічує сульфокиснення SO_2 до SO_4^{2-} в присутності кисню повітря під час процесу десульфурізації ГПС поглинальною системою на основі EDA [146].

При вивченні впливу добавок АМ (C_{AM} = 0,05 ÷ 0,20 М; pH 10,5) на стабільність 0,05 М розчинів SO_3^{2-}, які зберігалися при 298 К у присутності та відсутності повітря, встановлено, що інгібуюча дія АМ на процес сульфоокиснення S(IV) знижується в рядах [156]:

EDA(0,1 M) > MEA(0,1 M) > TEA(0,1 M) > Tris(0,1 M);

MEA(0,05 M) > EDA (0,05 M) > Tris(0,05 M),

де Tris – трис(гідроксиметил)амінометан

Методом іонної хроматографії зафіксовано утворення тіосульфату у відсутності повітря та АМ за рахунок диспропорціювання SO_3^{2-}. Показано [156], що в присутності O_2 та відсутності АМ утворюються дитіонат-іони.

При $C_{S(IV)}$ = 0,02 М, pH = 6,5 $C_{Am} \leq 5 \cdot 10^{-5}$ М, DEA та Pz прискорюють процес окиснення S(IV) у водних розчинах; TEA індиферентний; EDA та поліетиленполіамін (**PEPA**) йому запобігають [157]. EDA та MEA частково пригнічують каталітичне окиснення сульфіту натрію під дією 3d-металів (Mn^{2+}, Fe^{2+} та Cu^{2+}) [153].

Слід відзначити, що реакції “некаталітичного” автоокиснення сульфітних сполук, головним чином оксиду сульфуру (IV), представляють очевидний інтерес з точ-

ки зору теорії і практики різних технологічних процесів [13, 14, 158-160]. Згідно з літературними даними, наведеними вище, процеси уловлювання SO_2 із ГПС хемосорбентами на основі N-вмісних органічних основ в присутності O_2 може супроводжуватися сульфоокисленням S(IV) → S(VI). Утворені при цьому продукти реакцій залежно від умов проведення процесу хемосорбції можуть призводити до втрати поглинальної ємності при циклічній сорбції-десорбції оксиду сульфуру(IV) і ускладнювати їх термічну регенерацію. Істотний вплив сульфоокислення може чинити також на ефективність проведення процесів іонного обміну. Однак існуючі в літературі відомості про процеси взаємодії в системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2, склад і природу продуктів реакцій є несистематичними, що робить проблематичним встановлення зв'язку склад – структура – властивість у вказаних системах і потребує вирішення.

1.5. Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних джерел, присвячених взаємодії водних розчинів алкіламінів з оксидом сульфуру (IV) (модельних систем для вивчення хемосорбції SO_2 різними формами N-вмісних органічних основ), показує, що незважаючи на значний об'єм наявних даних, повністю відсутні систематичні дослідження, спрямовані на з'ясування хімізму утворення різноманітних продуктів взаємодії в системах SO_2 – АМ – H_2O та SO_2 – АМ – H_2O – O_2, впливу на їхню будову природи аміну, температури розчинів та ролі розчинника у процесах. Досі систематично не досліджено фізико-хімічні характеристики та біологічна активність вказаних продуктів, що необхідно для розробки способів їх утилізації.
2. З вище вказаного випливає необхідність прослідкувати закономірності, що спостерігаються при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів та їхніми похідними в залежності від фізико-хімічних властивостей N-вмісних органічних основ (основності та ліпофільності), а також вплив температури, присутність кисню та ролі води на перебіг хемосорбції. Отримані результати та набуті уявлення при вивченні взаємодій у модельних системах оксид суль-

фуру (IV) – алкіламіни – вода будуть використані при розробці імпортозамінюючих хемосорбентів респіраторного призначення. Значна увага приділяється дослідженню фізико-хімічних характеристик та біологічної активності синтезованих за оригінальними методиками нових N,S-вмісних сполук для подальшого їх використання як прекурсорів для фармацевтичних препаратів та компонентів буферних систем.

РОЗДІЛ 2
ВИКОРИСТОВУВАНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

2.1. Вихідні речовини та матеріали

Для проведення досліджень та синтезу сполук використовували оксид сульфуру (IV) з балону після очищення та висушування згідно з методикою [161].

Ацетамід (**AA**) і тіокарбамід (**ThioUr**) (марки “ч”) очищали методом подвійної перекристалізації та сушили у вакуум-ексикаторі при кімнатній температурі [162]. *н*-Пропіламін (***n*-PrA**), *н*-бутиламін (***n*-BuA**), *н*-гептиламін (***n*-HpA**), *н*-октиламін (***n*-OcA**), MEA, DEA, TEA, N-метилмоноетаноламін (**MMEA**), MDEA, N,N-диметилмоноетаноламін (**DMMEA**), N,N-діетилмоноетаноламін (**DEMEA**), N-(2-гідроксиетил)етилендіамін (**HEEDA**), N-(3-амінопропіл)моноетаноламін (**APMEA**), 2,2’-дипіридил (**bipy**), EDA, TMEDA, октагідрат піперазину (**Pz**), DABCO, DETA, тіоацетамід (**ThioAA**), TRIS, морфолін (**Mf**), анілін (**PhA**), пропіламід, капролактам, малондіамід, N,N'-диметилмалондіамід, 2-імідазолідинон, біурет (**biu**), гідрокарбонат аміногуанідінію (**AG**) (“for synthesis”); HMDA “чда”; HMTA “фармакопейний”; PEPA (CAS 29320-38-5); 40 % водний розчин метиламіну (**MeA**); бензиламін (**BzA**), α-фенилетиламін (**α-PhEA**), N,N-диметилбензиламін (**DMBzA**), трибензиламін (**TBzA**), дибензиламін (**DBzA**), *трет*-бутиламін (***t*-BuA**) та параформ класифікації “ч” використовували без попереднього очищення. Будова та фізико-хімічні властивості вихідних АМ наведені в Додатку Г (табл. Г.1) [163–169].

Для приготування розчинів використовували дистильовану воду. Для руйнування органічних домішок та зв’язування присутніх у дистильованій воді йонів NH_4^+ та Cl^- використовували методику [170].

Водні розчини оксиду сульфуру (IV) отримували пропусканням крізь підготовлений дистилят газоподібного SO_2.

Для отримування водних розчинів, що не містять розчиненого молекулярного кисню та оксиду карбону (IV), при підготовці дистиляту крізь нього продували азот

(попередньо очищений пропусканням крізь лужний розчин пірогаллолу та прожарений хлорид кальцію) або попередньо воду кип'ятили протягом кількох годин [170].

Для дослідження в якості волокнистих носіїв (**ВН**) використовували зразки нетканих матеріалів, що випускаються промисловістю [171–173]. Методики приготування розчинів для просочування та імпрегнування ними ВН детально наведені в [173–190].

2.2. Методики синтезу амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів та ван-дер-ваальсових клатратів

Сульфат метиламонію (1) був синтезований за наступною методикою [191]. У термостатовану комірку заливали 20 мл 40% водного розчину MeA і пропускали крізь нього газоподібний SO_2 при 0 ºС зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до pH < 1,0. Отриманий жовтий маслоподібний продукт витримували при t < 15 ^{0}C на повітрі до випаровування води. Виділений безбарвний кристалічний продукт **1** при температурі вище 20 ^{0}C перетворюється на іонну рідину.

Сульфат *н*-пропіламонію (2) синтезовано за аналогічної послідовності процедур до **1** з використанням водного розчину з *n*-PrA (0,10 моль аміну в 25 мл H_2O). Отримано кристалічний продукт (**2**) білого кольору без додаткового очищення.

Сульфат *н*-бутиламонію (3). Аналогічна послідовність процедур у разі водного розчину *n*-BuA (0,1 моль аміну в 25 мл H_2O) приводила до желатиноподібного продукту **3** блідо-жовтого кольору.

Сульфат *трет*-бутиламонію (4) був синтезований з використанням аналогічних послідовності процедур до (**1**) у разі водного розчину з *t*-BuA (0,068 моль), розчинений в 35 мл H_2O; отримали кристалічний продукт (**4**) білого кольору.

Сульфат-гідросульфат *н*-гептиламонію (5). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у разі суміші *n*-HpA (0,05 моль) та 25 мл H_2O отримали воскоподібний продукт **5** білого кольору.

Сульфат-гідросульфат *н*-октиламонію (6). Аналогічна послідовність процедур у разі суміші *n*-ОсА (0,05 моль) та 25 мл H_2O призвела до отримання воскоподібного продукту **6** сіро-жовтого кольору.

Сульфат анілінію (7). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у разі суміші PhA (0,05 моль) та 25 мл H_2O отримали безбарвний кристалічний продукт **7**.

Склад сполук **1**–**7** встановлено за даними елементного аналізу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Виходи та дані елементного аналізу продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами у водних розчинах

Сполука	Формула	Вихід, %	Знайдено/Розраховано			
			C	N	S	H
1	$[CH_3NH_3]_2SO_4$	83,4	14,81	17,24	19,73	7,62
			15,00	17,49	20,03	7,55
2	$[C_3H_7NH_3]_2SO_4$	95,0	33,89	12,42	15,31	9,54
			33,32	12,95	14,82	9,32
3	$[C_4H_9NH_3]_2SO_4$	97,8	39,82	11,78	12,80	9,38
			39,32	11,46	13,12	9,90
4	$[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$	99,7	40,21	11,52	12,93	9,72
			39,32	11,46	13,12	9,90
5	$[C_7H_{15}NH_3]_3SO_4(HSO_4)$	96,8	45,74	7,68	12,32	10,11
			46,55	7,76	11,84	10,23
6	$[C_8H_{17}NH_3]_3SO_4(HSO_4)$	97,3	49,12	7,66	11,78	10,68
			49,37	7,20	10,98	10,53
7	$[C_6H_5NH_3]_2SO_4$	93,6	51,27	9,27	11,76	5,48
			50,69	9,85	11,28	5,67

Для визначення природи оксисульфурвмісного аніону було проведено дослідження дії водного розчину $BaCl_2$ на водні розчини утворених продуктів **1**-**7**. Не залежно від сполуки отримано білий кристалічний осад, що не зникав при дії соляної кислоти. При цьому виділення газоподібних продуктів реакції не спостерігалося. Все це свідчить про наявність сульфатів та відсутність сульфітів (гідросульфітів, піросульфітів) та дитіонатів в утворених продуктах реакції [192].

Сульфат бензиламонію (**8**) був синтезований за наступною методикою [193]. Суміш BzA у кількості 10 мл і води (20 мл) поміщали до реактору, охолоджували до 0 ºС, і через отриманий розчин пропускали газоподібний SO_2 зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до pH <1,0. Реакційну суміш піддавали ізотермічному випаровуванню при кімнатній температурі на повітрі до повного видалення води. Утворений твердий продукт промивали C_6H_6 і перекристалізовували з води. У результаті було отримано 14,30 г кристалічного продукту білого кольору зі специфічним запахом, $t_{пл.}$ = 105–107 °С.

Сульфат α-фенилетиламонію (**9**) синтезовано за аналогічної послідовності процедур до (**9**) з α-PhEA (10 мл аміну в 50 мл H_2O) призводила до кристалічного продукту **9** білого кольору (без додаткового очищення), $t_{пл.}$ = 195 – 200 °С (виділено 13,37 г).

Сульфат N,N-диметилбензиламонію (**10** був синтезований з використанням аналогічних послідовності процедур до (**8**) у разі суміші DMBzA (10 мл) та 50 мл H_2O призводила до маслоподібної жовтої рідини **10** (виділено 10,51 г).

Сульфат дибензиламонію (**11**). Аналогічна послідовність процедур у разі суміші DBzA (10 мл) та 50 мл H_2O призводила до кристалічного продукту **11** білого кольору, $t_{пл.}$ = 93 °С (виділено 8,07 г).

Склад сполук **8**–**11** встановлено за даними елементного аналізу (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Виходи та дані елементного аналізу продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з бензиламінами у водних розчинах

Сполука	Формула	М, г/моль	Вихід, %	Знайдено/Розраховано			
				C	N	S	H
8	$[C_6H_5CH_2NH_3]_2SO_4$	312,38	82,3	53,49	8,64	9,84	6,24
				53,83	8,97	10,26	6,45
9	$[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$	340,44	89,1	56,89	8,51	9,77	7,39
				56,45	8,23	9,42	7,11
10	$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2H]SO_4$	368,49	92,8	59,13	7,39	9,05	7,41
				58,67	7,60	8,70	7,66
11	$[(C_6H_5CH_2)_2NH]_2SO_4$	492,63	91,4	67,73	5,83	6,35	6,81
				68,27	5,69	6,51	6,55

Слід відзначити, що при спробі виділити продукти взаємодії з систем SO_2 – TBzA – H_2O та SO_2 – TBzA – H_2O – O_2 за подібних умов отримано вихідний порівняно низькоосновний (pK_a = 3,64) трибензиламін [194].

Методики синтезу **етаноламонійних солей оксисульфур(IV)вмісних аніонів** (**12** – **19**) детально описані в [195, 196]. Суміш етаноламіну і води поміщали у реактор, охолоджували і витримували при температурі 0 ºС протягом 30 хв, потім крізь цей розчин пропускали газоподібний SO_2 зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до насичення. Утворену гомогенну реакційну суміш жовтуватого кольору утримували в ексикаторі над хлоридом кальцію при кімнатній температурі до припинення зменшення маси: в разі системи з MEA утворювався білий аморфний гігроскопічний ("пливе" на повітрі) продукт **12**, у разі систем з MMEA, DEA, MDEA, TEA, DMEA та DEMEA – продукти **13**–**18** жовтого кольору з консистенцією олії, а APMEA – білий клейковинний продукт **19**.

Синтез **моногідрату сульфіту аміногуанідинію (20)** здійснювали згідно [197]. У термостатовану комірку заливали суспензію гідрокарбонату аміногуанідинію (0,05 моль) в 20 мл води і пропускали крізь неї газоподібний SO_2 при 0 ºС зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до pH < 1,0. Розчин з осадом витримували при кімнатній температурі на повітрі до випаровування води. Виділений безбарвний кристалічний продукт **20** (13,50 г, вихід 98,5 %) не піддавали додатковому очищенню, $t_{пл.}$ = 122 – 123 ºС.

Моногідрат сульфіту N-(2-гідроксиетил)етилендіамонію (**21**) був синтезований [198] з використанням аналогічних послідовності процедур до (**20**) у разі розчину HEEDA (0,05 моль) в 20 мл води. Розчин витримували при температурі < 15 ^{0}C на повітрі до випаровування води. Виділений безбарвний кристалічний продукт **21** (10,04 г, вихід 98,3 %) не піддавали додатковому очищенню.

Синтез **сульфату трис(гідроксиметил)метиламоніуму (22)** здійснювали згідно [199]. До термостатованої комірки заливали розчин TRIS (0,05 моль) в 10 мл води і в режимі барботування пропускали крізь нього газоподібний SO_2 при 0 ºС зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до pH < 1,0. Розчин з осадом витримували при кімнатній тем-

пературі на повітрі до випаровування води. Виділений кристалічний продукт **22** білого кольору (8,33 г, вихід 97,9%) не піддавали додатковому очищенню.

Сульфіт трис(гідроксиметил)метиламоніуму (23) був синтезований за наступною методикою [200]. До термостатованої комірки заливали розчин TRIS (0,05 моль) в 30 мл попередньо знегазованої води. Знегажування води здійснювали шляхом кип'ятіння протягом 10 хв. з подальшим продуванням і охолодженням у середовищі аргону. Комірку вакуумували протягом 10 хвилин при залишковому тиску 10^{-1} мм рт.ст.; заповнювали аргоном і в режимі барботування пропускали крізь розчин газоподібний SO_2 при 20 ºС зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ протягом 3 год. Отриманий розчин витримували протягом 1 доби при кімнатній температурі у герметично закритій комірці; продували аргоном і вакуумували до повного видалення води. Виділений кристалічний продукт **23** білого кольору не піддавали додатковому очищенню.

Склад сполук **12**–**23**, встановлений за даними елементного аналізу, представлений у табл. 2.3.

Сульфат етилендіамонію (24). До термостатованої комірки заливали розчин моногідрату EDA (0,10 моль) в 10 мл води і у режимі барботування пропускали крізь нього газоподібний SO_2 при 0 ºС зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до pH < 1,0 [201]. Розчин з осадом піддавали ізотермічному випаровуванню при кімнатній температурі на повітрі до повного видалення води. Виділений кристалічний продукт **24** білого кольору (15,61 г, вихід за EDA 98,7%) додатковій очистці не піддавали, $t_{пл.}$ = 225-227 ° С.

Суміш дигідрату сульфату N,N,N',N'-тетраметилетилендіамонію (25a) та моногідрату дитіонату N,N,N',N'-тетраметилетилендіамонію (25b). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у випадку водного розчину з TMEDA (0,05 моль аміну в 10 мл H_2O) було одержано жовто-коричневу суміш кристалічних продуктів **25a** і **25b** (виділено 6,43 г).

Таблиця 2.3

Дані елементного аналізу для продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з етаноламінами та аміногуанідіном у водних розчинах

Сполука	Формула	Знайдено/Розраховано			
		C	N	S	H
12	$[HOCH_2CH_2NH_3](HSO_3)$	15,43	9,82	21,50	6,23
		16,78	9,78	22,40	6,34
13	$[HOCH_2CH_2N(CH_3)H_2]_2(SO_3)$	31,30	11,42	13,21	9,70
		30,76	11,96	13,68	9,46
14	$[(HOCH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3)$	24,56	8,44	16,95	6,58
		25,66	7,48	17,13	7,00
15	$[(HOCH_2CH_2)_2N(CH_3)H](HSO_3)$	28,96	7,25	16,35	7,62
		29,84	6,96	15,93	7,51
16	$[(HOCH_2CH_2)_3NH](HSO_3)$	30,78	5,78	12,45	7,02
		31,16	6,06	13,86	7,41
17	$[HO(CH_2)_2N(CH_3)_2H](HSO_3)\cdot 2H_2O$	23,12	7,38	15,10	8,03
		23,18	6,76	15,47	8,27
18	$[HO(CH_2)_2N(C_2H_5)_2H]HSO_3\cdot 2H_2O$	30,25	6,08	13,54	8,88
		30,63	5,95	13,63	9,00
19	$[HO(CH_2)_2NH_2(CH_2)_3NH_3](HSO_3)_2\cdot 2H_2O$	18,23	8,77	19,28	6,83
		18,86	8,80	20,14	6,97
20	$(CN_4H_7)_2SO_3\cdot H_2O$	9,91	6,32	45,78	12,52
		9,68	6,50	45,13	12,92
21	$(HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3)SO_3\cdot H_2O$	25,81	14,57	16,89	8,68
		25,52	14,88	17,03	8,57
22	$[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_4$	28,91	8,45	9,38	7,25
		28,23	8,23	9,42	7,11
23	$[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_3$	29,83	8,58	9,81	7,54
		29,62	8,64	9,89	7,46

Напівгідрат сульфату триетилендіамонію (27). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у випадку водного розчину з DABCO (0,013 моль аміну в 20 мл H_2O) після перекристалізації із водного розчину отримали прозорий кристалічний продукт **27** (виділено 2,84 г, вихід 99,4 % за DABCO). *M* 219,07.

Дигідрат сульфату гексаметилендіамонію (28). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у випадку водного розчину з HMDA (0,043 моль аміну в 10 мл H_2O) після перекристалізації із водного розчину отримали білий кристалічний продукт **28** (виділено 10,35 г, вихід 96,1 % за HMDA) [202]. M 250,33.

Суміш біс(сульфіто)-дитіонату діетилентриамонію (29a) та тригідрату біс(сульфіто)-сульфату діетилентриамонію (29b). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у випадку водного розчину з DETA (0,05 моль аміну в 15 мл H_2O) було одержано суміш кристалічних продуктів **29a** та **29b** білого кольору (виділено 13,24 г).

Моногідрат сульфату морфолінію (30). У результаті виконання аналогічної послідовності процедур у випадку водного розчину з Mf (0,10 моль аміну в 10 мл H_2O) отримали кристалічний продукт **30** білого кольору (виділено 12,62 г, вихід 87,0 % за Mf) [201], $t_{пл.}$ = 20-22 °C. M 290,34.

Склад сполук **24**–**30**, встановлений за даними елементного аналізу, представлений у табл. 2.4.

Оксид сульфуру (IV) – 2,2′-дипіридил – вода (1/3/1) (**31**). Суспензію 0,05 моль (7,81 г) bipy в 25,0 мл води поміщали в реактор об’ємом 100 мл [203]. Крізь охолоджену до 0 ºC систему барботували газоподібний SO_2 зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ при 0 ºC до pH < 1,0. При цьому відбувалося розчинення bipy. Отриманий розчин піддавали ізотермічному випаровуванню при 25^{0}C на повітрі до повного видалення води. Виділений кристалічний продукт **31** світло-рожевого кольору додатковій очистці не піддавали. Отримана сполука сублімувалася при кімнатній температурі, тому температуру плавлення не визначалась. Встановлено, що вихід продукту істотно залежав від атмосферного тиску і вологості повітря.

Таблиця 2.4

Дані елементного аналізу для продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з діамінами (триаміном, морфоліном) у водних розчинах

Сполука	Формула	Знайдено/Розраховано			
		C	N	S	H
24	$[H_3NCH_2CH_2NH_3]SO_4$	15,07	17,12	20,64	6,23
		15,19	17,71	20,27	6,37
25a+25b		25,74	9,88	16,85	7,97
		25,62	9,96	16,91	7,88
26a+26b+26c		24,98	14,43	17,67	7,38
		24,90	14,51	17,75	7,24
27	$[HN(C_2H_4)_3NH]SO_4{\cdot}0,5H_2O$	31,95	12,49	14,42	7,02
		32,87	12,78	14,62	6,90
28	$[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4{\cdot}2H_2O$	28,91	11,33	12,92	8,95
		28,79	11,19	12,81	8,86
29a+29b		18,72	15,57	22,84	6,59
		18,11	15,84	23,03	6,30
30	$[O(C_2H_4)_2NH_2]_2SO_4{\cdot}H_2O$	29,76	9,53	11,35	7,51
		33,10	9,65	11,04	7,64

Оксид сульфуру (IV) – 2,2′-дипіридил – вода (1/2/2) (**32**). Аналогічна послідовність процедур. Ізотермічне випаровування проводили при 15^0C на повітрі.

Оксид сульфуру (IV) – трибензиламін (1/3) (**33**). Розчин 0,01 моль (2,87 г) TBzA в 20,0 мл бензолу поміщали до реактору об’ємом 100 мл, добавляли 20 мл води [193]. Крізь охолоджену до 0 ºC систему барботували газоподібний SO_2 зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ при 0 ºC до pH < 1,0. Отриману реакційну систему піддавали ізотермічному випаровуванню при 25 ^{0}C на повітрі до повного видалення бензолу та води. Виділено 3,02 г кристалічного продукту 33 білого кольору (вихід 99,67 % за TBzA).

Склад сполук **31**–**33**, встановлений за даними елементного аналізу, представлений у табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Дані елементного аналізу для продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з 2,2′-дипіридилом та трибензиламіном у водних розчинах

Сполука	Формула	Знайдено/Розраховано			
		C	N	S	H
31	$(SO_2)\cdot(C_{10}H_8N_2)_3\cdot(H_2O)$	65,27	15,09	5,62	4,58
		65,44	15,26	5,82	4,76
32	$(SO_2)\cdot(C_{10}H_8N_2)_2\cdot(H_2O)_2$	58,02	13,17	7,85	4,78
		58,24	13,58	7,77	4,89
33	$(SO_2)\cdot[(C_6H_5CH_2)_3N]_3$	79,82	4,73	3,52	7,21
		81,69	4,54	3,46	6,86

2.3. Методи дослідження

Як методи дослідження взаємодії водних розчинів АМ з SO_2 використані методи pH і редокс-метричного титрування, які раніше [204, 205] успішно застосовувалися для встановлення компонентного складу систем “оксид сульфуру (IV) – амід – вода” і розрахунку констант утворення слабодисоційованих сполук. У роботі поряд з потенціометричними методами дослідження для встановлення компонентного складу досліджуваних систем також була застосована кондуктометрія, що широко використовується при дослідженні рівноважних процесів у водних розчинах [206].

Методика потенціометричного і хронокондуктометричного титрування детально описана в роботах [204, 207]. Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою іономіру універсального ЭВ-74 та pH-метра pH-150M з точністю вимірювання pH ± 0,05 (ЭВ-74) та ± 0,02 (pH-150M) та редокс потенціалу ± 1 мВ (ЭВ-74). Кондуктометричні вимірювання виконували на кондуктометрі Експерт-002 (віднос-

на похибка становила ≤ 0,5%) та N5721, датчиком котрого служив електрод 5981 (відносна похибка становила ≤ 2,0%).

Потенціометричне дослідження хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водою та водними розчинами АМ при різних парціальних тисках за статичних умов проводилась згідно до [208]. Кожен дослід проводили не менше трьох разів. Статистична помилка експерименту складала не більше 2,3% при $Q_{SO_2} \geq 0{,}001$ М у всіх випадках.

Для визначення констант рівноваг за методиками, які наведені в розділах 3 та 4 необхідно перейти від pH до концентрацій протону $[H^+]$ у розчині.

Оцінити з достатнім ступенем ймовірності коефіцієнти активності протона у водних розчинах SO_2 можливо лише при врахуванні аналогічних величин для всіх рівноважних форм оксианіонів сульфуру, які присутні у розчині. Оскільки у літературних джерелах відсутні коефіцієнти активності для більшості з них, то це робить неможливим просте рішення поставленої задачі. Тому з метою отримання величин $[H^+]$ використовували експериментальний підхід, який передбачає отримання допоміжної шкали pH = $f(\lg[H^+])$ для електродної пари (наприклад, ЭСЛ 43-07 та ЭВЛ ІМЗ). Для цього проводили потенціометричне титрування води. Згідно з отриманими даними рівняння регресії pH = $A_0 + A_1 \cdot \lg[H^+]$ (при 293 К в області pH 1,00 ÷ 4,00) має вигляд pH = 0,068 – 0,992 · $\lg[H^+]$, при $\Delta A_0 = \pm 0{,}06$; $\Delta A_1 = \pm 0{,}041$; дисперсії $S^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$; відносній похибці ε = 1,1 %.

Використовуючи вище наведене рівняння функціональної залежності та інструментальні значення pH, проводили оцінку похибки визначення концентрацій протона у водних розчинах SO_2 Для цього використовували значення коефіцієнтів активності протона (f_{H^+}) з роботи [209]. Значення $[H^+]$ розраховували як $[H^+] = 10^{-pH} / f_{H^+}$ та порівнювали з концентраціями протона, що були визначені за вказаною методикою. Середня відносна похибка складала ±3,1 %.

Для вивчення хемосорбційних процесів досліди проводились до досягнення сталості pH системи, що була досліджена, оскільки подальше поглинання SO_2 зумовлене лише фізичною сорбцією [204].

Побудова гіпотези про механізми перебігу хімічних реакцій та подальшого отримання кінетичної моделі процесу у вигляді кінетичних рівнянь неможливо без врахування дифузійних факторів. Процес хемосорбції проводився таким чином, щоб він перебігав у чисто кінетичній області [210]. Таким чином, в експерименті були усунуті внутрішньо- та зовнішньодифузійні критерії гальмування.

Усунення внутрішньодифузійного гальмування забезпечувалось диспергуванням газової фази у вигляді дрібних бульбашок, які практично миттєво взаємодіяли з рідинною фазою [210]. Під час експерименту це досягалось зміною конструкційних розмірів пристрою для барботування у вимірювальній комірці.

Для усунення впливу зовнішньодифузійних факторів на швидкість процесу використовувалось перемішування. Інтенсивність перемішування підбиралась таким чином, щоб подальше збільшення числа обертів мішалки не впливало на швидкість процесу. Раніше [205] нами було показано, що для досліджуваної системи при швидкості мішалки >50 об·хв$^{-1}$ досягається практично повне перемішування реакційного середовища. Крім того у вимірювальній комірці поряд з механічним перемішуванням використовувалось пневматичнешяхом барботуванням газу крізь розчин.

Дослідження сорбційних характеристик ВН, іонообмінних волокнистих матеріалів (**ІВМ**) та ІВХС проводили в статичних і динамічних умовах сухими та зволоженими зразками.

У статичних умовах сорбцію пари води та оксиду сульфуру (IV) вивчали у термостатованій вакуумній сорбційній установці з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена-Бакра [211]. Вакуумування здійснювали до постійної маси за допомогою форвакуумного насоса. Залишковий тиск (0,013 Па) контролювали іонізаційно-термопарним вакуумметром ВИТ-2М. Тиск газу-сорбату реєстрували за допомогою U-подібного манометра за показаннями катетометру КМ-6. Похибка вимірювань не перевищувала ±2%.

У динамічних умовах дослідження сорбції SO_2 проводили за допомогою спеціальної газодинамічної установки, принципова схема якої приведена в [172].

Кондиціювання зразків – зволоження до відповідного умовам експерименту влаговмісту – здійснювали безпосередньо у вакуумній установці до досягнення ста-

ну сорбційної рівноваги при різних значеннях відносного тиску парів води (P/P_S). Для дослідів, проведених в динамічних умовах, використовували зразки, кондиційовані згідно [172]. Концентрацію SO_2 в ГПС визначали за допомогою електрохімічного газоаналізатора марки 667ЭХ10 (“Украналіт” м. Київ).

У динамічних умовах випробування здійснювали в умовах реального використання респіраторів: концентрація SO_2 у ГПС – 150мг/м^3 (15 ГДК), відносна вологість ГПС – 90÷95 %; швидкість потоку ГПС – 2,0 см/с. Час захисної дії ($\tau_{з.д.}$, хв) фіксували від часу появи SO_2 в очищеній ГПС за шаром ІВХС на рівні 1−3 мг/м^3 для SO_2 (ГДК = 10 мг/м^3). Про захисну ефективність адсорбенту судили за часом захисної дії та динамічною активністю (**ДА**, мг/г). ДА визначали за формулою:

$$ДА = \frac{C \cdot V \cdot \tau_{з.д.}}{m}, \qquad (2.1)$$

де C – концентрація адсорбтиву, мг/м^3; V – об’ємна швидкість ГПС, м^3/хв; m – маса досліджуваного адсорбенту, г.

Визначення вмісту всього SO_2 в системах, що вивчалися, проводилось паралельно йодометрично [212] та за Шенігером [213]. Іони амонію – за допомогою реактиву Несслера [214], піросульфіт-іони – за допомогою 1 % розчину нітрату срібла [170]. Аналітичну реакцію в отриманих зразках на наявність сульфат-, дитіонат, і сульфіт-іонів проводили згідно [192].

Всі синтезовані сполуки аналізували на вміст нітрогену за методом Дюма, сульфуру – за Шенігером з наважки у вигляді сульфату барію [213]. Як індикатор в останньому випадку використовували 0,2 % водний розчин хлорфосфоназо III [215]. Вміст нітрогену, карбону та гідрогену проводили на елементному аналізаторі Carlo Erba Elemental Analyzer Model 1106.

Для встановлення будови синтезованих сполук використано методи коливальної (ІЧ та КР) спектроскопії. **ІЧ-спектри** вихідних органічних основ і відповідних продуктів взаємодій з оксидом сульфуру (IV) реєстрували на приладі Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer). Зразки готували у вигляді таблеток з KBr та рідких плівок, оптика KRS-5 (діапазон 4000 – 350 см$^{-1}$) або в рідинній кюветі з BaF_2 (діапазон 4000 – 650 см$^{-1}$).

Спектри КР записувались на лазерному спектрометрі ДФС-24 зі збудженням від напівпровідникового лазера (довжина хвилі випромінювання 532 нм, інтерференційний монохроматор); використовувалася схема освітлення 90^0, зразки готувалися у вигляді таблеток без наповнювача.

Мас-спектрометрію, як правило, використовують для встановлення молекулярних іонів і характеру фрагментації неорганічних і органічних сполук [216]. **Мас-спектри EI** записані на приладі MX-1321, пряме введення зразка в джерело, енергія іонізуючих електронів 70 еВ. **Мас-спектри FAB** записані на приладі VG 7070, десорбцію іонів з рідкої матриці здійснювали пучком атомів аргону з енергією 8кеВ; як матрицю використовували *м*-нітробензиловий спирт.

Гетероядерну спектроскопію ЯМР $^1H/^{13}C$ застосовували для встановлення характеру зв'язування у ґратчастих клатратах рентгеноаморфних гостьових молекул з хазяйськими каркасами, а також будови синтезованого сульфамінату метиламонію [193, 203, 217]. **Спектри ЯМР** отриманих продуктів записані на приладах Bruker WM 400 та Mercury 400 (Varian) у розчиннику DMSO-d_6. Як внутрішній стандарт використовували ТМС.

РСА $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3\cdot H_2O$, $[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3\cdot H_2O$, $[(HOCH_2)_3CNH_3]SO_4$, $[CH_3NH_3]_2SO_4$, $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$, $[NH_3CH_2CH_2NH_3]SO_4$, $[O(C_2H_4)_2NH_2]_2SO_4\cdot H_2O$, $[NH_3(CH_2)_6NH_3]SO_4\cdot 2H_2O$, $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]\cdot SO_4\cdot 2H_2O$, $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]S_2O_6\cdot H_2O$, $[C_4H_8N_2H_4]SO_3\cdot H_2O$, $[C_4H_8N_2H_4]\cdot S_2O_6$, $[C_4H_8N_2H_4]SO_4\cdot H_2O$, $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH]_2(SO_3)_2S_2O_6$, $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH]_2\cdot (SO_3)_2SO_4\cdot 3H_2O$, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA, BzAMSA та TRISH-HMS, а також клатратів оксид сульфуру (IV) – 2,2'-дипіридил – вода (1/3/1), оксид сульфуру (IV) – 2,2'-дипіридил – вода (1/2/2) та оксид сульфуру (IV) – трибензиламін (1/3) виконано на дифрактометрі "Xcalibur-3" (Oxford Diffraction Ltd.), (MoKα-випромінювання, графітовий монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3). Розшифрування та уточнення структур виконані з використанням комплексу програм SHELX-97 [218]. Атоми водню знайдені з субтрактивного синтезу та уточнені за моделлю "наїзника", крім атомів водню, які беруть участь в утворенні Н-зв'язків, які уточнені в ізотропному наближенні із загальною тепловою поправкою.

Розшифрування, уточнення та аналіз структур $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH]_2(SO_3)_2S_2O_6$, $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA та *n*-HpAMSA виконано з використанням програм SHELX-97 та WinGX [218, 219]. Атоми водню знайдені з субтрактивного синтезу та уточнені за моделлю "наїзника", крім Н-атомів молекул води, які уточнені в ізотропному наближенні з накладенням геометричних обмежень. Основні кристалографічні дані, результати уточнення структур, координати атомів, основні геометричні характеристики і параметри водневих зв'язків структур наведені в Додатку Д (табл. Д.1 – Д.48).

РФА суміші $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH]_2(SO_3)_2S_2O_6$ з $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$, а також AMSA, *n*-PrAMSA та TRISH-HMS виконано на автоматизованому порошковому дифрактометрі Siemens D500 (геометрія Брегга-Брентано, випромінювання CuKa, графітовий монохроматор на вторинному пучку). **РФА** сумішей ($[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]SO_4{\cdot}2H_2O$ з $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]S_2O_6{\cdot}H_2O$), ($[C_4H_8N_2H_4]SO_3{\cdot}H_2O$, $[C_4H_8N_2H_4]S_2O_6$ та $[C_4H_8N_2H_4]SO_4{\cdot}H_2O$) виконано на автоматизованому порошковому діфрактометрі Siemens D500 (геометрія Брегга-Брентано, випромінювання CuKα, Ni-фільтр). Аналіз порошкових рентгенограм виконано за методом Ритвельда (програма FullProf [220]).

Термогравіметричний аналіз для визначення термічної стійкості синтезованих солей та етапів їх фрагментації проводили на дериватографі QD-102 системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey в атмосфері повітря (платинові тиглі, еталон Al_2O_3, швидкість нагрівання зразка 10 град/хв, чутливість ДТА і ДТГ – 1/10 від максимальної, наважка зразку – 100 ÷ 500 мг).

Електропровідність розчинів речовин в абсолютованих CH_3OH, $(CH_3)_2SO$, C_2H_5OH, CH_3CN і дистильованій воді вимірювали кондуктометром Експерт-002.

Квантово-хімічні розрахунки проводили за допомогою програми HyperChem 8.01 [221].

Антиоксидантну активність (АОА) 10^{-3} М водних розчинів AMSA та її N-похідних, а також типових антиоксидантів Qu та аскорбінової кислоти [222] визначали *in vitro* потенціометрично з використанням в якості медіаторної системи

Fe^{3+}/Fe^{2+} [223] при 293 К. Межа визначення АОА вказаним методом складала $3{,}5\cdot10^{-3}$ М [224].

При виконанні **вірусологічних досліджень** використовували віруси грипу штамів А/Гонконг/1/68 (H3N2) та A/PR8/34(H1N1). Для оцінки ефективних противірусних доз досліджуваних сполук по відношенню до вірусу грипу попередньо визначали рівень їх токсичності на культурі тканини хоріоналантоїсних оболонок (ХАО) 11-14-добових куриних ембріонів стандартним методом [225]. Мінімальною токсичною дозою ($МТД_{50}$, М) була концентрація сполуки, яка викликала загибель 50 і більше відсотків фрагментів ХАО. Дослідження протигрипозної активності сполук *in vitro* проводили за методикою на тканинній культурі ХАО [225, 226], яка в даний час офіційно рекомендована для вивчення антивірусної активності. Ця культуру вважається найбільш наближеною до рівня цілого організму, яким є курячий ембріон.

Розрахунок lg $ТІД_{50}$ (дози, що викликає інфікування 50% і більше фрагментів тканини ХАО) в експериментах *in vitro* проводили за методом Б.А. Кербера в модифікації І.П. Ашмаріна [227]:

$$\lg ТІД_{50} = D - d\cdot(S\text{-}0{,}5), \qquad (2.2)$$

де D – початкове розведення у досліді; d – різниця між послідовними lg розведень; S – сума пропорцій тест-об’єктів, що доли позитивний результат. Розрахунок $ТІД_{50}$ в експериментах *in vitro* проводили як у дослідних зразках з сполуками, так і в контрольних. Показником противірусної активності вважали різницю між $ТІД_{50}$ в контрольному і дослідному зразках (Δ lg$ТІД_{50}$).

Статистичну значимість антивірусної активності сполук визначали за непараметричним критерієм знаків для зв’язаних вибірок [228].

Як референс-препарат використовували “Таміфлю” (озельтамівір), порошок для приготування суспензії для прийому всередину по 12 мг в 1 мл у флаконі по 30 мл фірми “F. Hoffmann La-Roche” (Швейцарія) в концентрації 410 мкг/мл, що відповідає $1\cdot10^{-3}$ М.

Для дослідження рівня **протимікробної активності** [229] використовували *Staphylococcus aureus ATCC 25923, Staphylococcus aureus 2781, Staphylococcus aureus*

Кунда. Штам *Staphylococcus aureus 2781* виділений від хворої на кон'юнктивіт та є помірно стійким до антибіотиків. Штам *Staphylococcus aureus Кунда*, виділений від хворого на післятравмовий остеомієліт та є мультирезистентним.

При проведенні досліджень використовували метод серійних розведень на рідкому середовищі [230]. Для цього спочатку розчиняли хімічні сполуки у DMSO (кінцева концентрація якого складала 1%), а потім готували розведення препаратів на бульйоні Мюлера-Хінтона у кінцевій концентрації 5 ммоль/л, 10 ммоль/л. До 2,0 мл кожного розведення того чи іншого препарату додавали 0,1 мл добової культури мікроорганізмів у концентрації 10^9 мікробних клітин/мл (КУО/мл) згідно наказу МОЗ України № 167 від 05.04.2007. При проведенні досліджень ставили два контролі: препарату та досліджуваного штаму. Облік результатів проводили через 18-20 годин інкубації при 37°C за допомогою приладу Densi-La-Meter.

Розраховували середні показники оптичної густини дослідних та контрольних зразків, а також показник пригнічення росту у дослідних зразках у порівнянні з контрольними у одиницях оптичної густини за шкалою McFarland (ООГ). За середніми показниками ООГ розраховували показники пригнічення росту кількості мікроорганізмів в одиницях об'єму (колоній-утворюючих одиниць у 1 мл середовища – КУО/мл) у дослідних зразках порівняно з контрольними, а також % відносного пригнічення росту. Як референс-препарат використовували сульфаніламід.

2.4. Висновки до розділу 2

1. На основі реакцій взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами N-вмісних органічних основ запропоновано методики синтезу, що дозволили отримати **двадцять** нових амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів та **три** ван-дер-ваальсові клатрати. Для наступного визначення їхньої будови використані такі фізико-хімічні методи дослідження: елементний аналіз, ядерний магнітний резонанс на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ІЧ- та КР-спектроскопія, мас-спектрометрія, термічний, рентгеноструктурний та ренгенофазовий аналіз.

2. Розроблено методики pH-, редокс- і кондуктометричного дослідження рідинної та газорідинної рівноваг у системах оксид сульфуру (IV) – алкіламін – вода; методи дослідження сорбційних характеристик волокнистих носіїв, іонобмінних волокнистих матеріалів та імпрегнованих волокнистих хемосорбентів.

РОЗДІЛ 3
АМОНІЄВІ СОЛІ СУЛЬФУРВМІСНИХ ОКСИАНІОНІВ ТА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВІ КЛАТРАТИ – ПРОДУКТИ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ (IV) З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ N,O-ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ

Згідно з даними, наведеними у розділі 1, основними продуктами взаємодії у системах оксид сульфуру (IV) – аміни – вода є амонієві сульфіти, гідросульфіти і піросульфіти, а також продукти м'якого окислення S(IV) → S(VI), зокрема амонієві сульфати. Однак у літературі практично відсутні дані щодо впливу будови N,O-вмісної органічної основи на склад амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів. У даному розділі наведені результати дослідження спектральних характеристик та будови продуктів взаємодії SO_2 з водними розчинами алкіламінів, етаноламінів, AG, EDA, його похідних. Для порівняння було проаналізовано продукти взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами PhA та bipy.

3.1. Системи оксид сульфуру (IV) – алкіламіни (анілін) – вода

Типовими представниками алкіламінів є MeA, *n*-PrA, *n*-BuA, *t*-BuA, *n*-HpA та *n*-OcA. Відповідні амонієві солі оксисульфур(VI)вмісних аніонів синтезовано за методиками, наведеними у розділі 2.2.

Характеристики продуктів фрагментації MeA у мас-спектрі **1** та табульованому мас-спектрі MeA [231] знаходяться у хорошій відповідності (табл. 3.1). У мас-спектрі сполуки **1** спостерігається характерна для *н*-алкіламінів дефрагментація [216] з утворенням іону $[CH_2{=}NH_2]^{+\cdot}$, пік якого має максимальну інтенсивність. У мас-спектрах *н*-алкіламонійних солей **2**, **3**, **5** і **6** фіксується інтенсивний пік іонів $[M_L{+}H]^{+\cdot}$ (для сполуки **3** з максимальною інтенсивністю). Характеристики продуктів фрагментації *t*-BuA у мас-спектрі його амонієвої солі **4** і табульованому мас-спектрі *t*-BuA [232] знаходяться в хорошій відповідності, як і в разі ані-

ліну [233] та його амонієвої солі **7**. У мас-спектрі сполуки **7** спостерігається характерна для ариламінів дефрагментація [216] іону $[M_{PhA}]^{+\cdot}$, пов'язана з викидом HCN і H_2CN.

Таблиця 3.1

Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами у водних розчинах

Сполука	Тип	Спектр
1	EI	$[M_{MeA}+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 32, *I*, 15 %); $[M_{MeA}]^{+\cdot}$ (*m/z* 32, *I*, 75 %); $[CH_2{=}NH_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 30, *I*, 100 %).
2	FAB	$[M_{n\text{-PrA}}+H]^+$ (*m/z* 60, *I*, 100 %); $[M_{n\text{-PrA}}–H]^+$ (*m/z* 58, *I,* 5 %); *m/z* 43, *I*, 13 %; $[M_{n\text{-PrA}}–NH_3]^+$ (*m/z* 42, *I*, 96 %); $[M_{n\text{-PrA}}–NH_3+H]^+$ (*m/z* 41, *I,* 15 %).
3	FAB	*m/z* 245, *I*, 27 %; *m/z* 194, *I,* 7 %; *m/z* 75, *I*, 7 %; $[M_{n\text{-BuA}}+H]^+$ (*m/z* 74, *I*, 100 %); *m/z* 69, *I,* 6 %; $[M_{n\text{-BuA}}–NH_3+H]^+$ (*m/z* 57, *I*, 9 %); *m/z* 55, *I,* 9 %.
4	EI	$[SO_3]^{+\cdot}$ (*m/z* 80, *I*, 32 %); $[SO_2]^{+\cdot}$ або $[S_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I,* 13 %); $[M_{t\text{-BuA}}–NH_3+2H]^{+\cdot}$ (*m/z* 58, *I,* 100 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I,* 10 %); *m/z* 43, *I,* 10 %; *m/z* 41, *I*, 22 %; *m/z* 40, *I*, 12 %; $[S]^{+\cdot}$ (*m/z* 32, *I*, 10 %).
5	FAB	$[M_{n\text{-HpA}}+H]^+$ (*m/z* 116, *I,* 79 %); *m/z* 57, *I,* 38 %; *m/z* 56, *I,* 8 %; *m/z* 55, *I,* 49 %; *m/z* 53, *I,* 8 %; *m/z,* 43, *I,* 16 %; *m/z* 42, *I,* 100 %; *m/z* 41, *I,* 14 %.
6	FAB	$[M_{n\text{-OcA}} + H]^+$ (*m/z* 130, *I,* 32 %); *m/z* 56, *I,* 16 %; *m/z* 55, *I,* 36 %; *m/z* 53, *I*, 8 %; *m/z* 42, *I,* 100 %; *m/z* 41, *I,* 8 %.
7	EI	$[M_{PhA}]^{+\cdot}$ (*m/z* 93, *I,* 100 %); $[SO_3]^{+\cdot}$ (*m/z* 80, *I*, 46 %); $[M_{PhA}–HCN]^{+\cdot}$ (*m/z* 66, *I*, 16 %); $[M_{PhA}–HCN–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 65, *I*, 10 %); $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 15 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 24 %); $[S]^{+\cdot}$ (*m/z* 32, *I*, 10 %).

Хоча сульфат метиламонію є комерційним продуктом (CAS 33689-83-7), його кристалічна будова раніше не була вивчена. Автори [234] привели лише крис-

талографічні параметри зазначеної солі, віднесеної до просторової групи симетрії $P\,2_1/c$.

Структура $[CH_3NH_3]_2SO_4$ нами була встановлена метод прямого РСА [235]. Координати атомів і еквівалентні теплові поправки у структурі **1** дано у Додатку Д (табл. Д.2). Довжини зв'язків і валентні кути, утворені негідрогеновими атомами у структурі, наведені у Додатку Д (табл. Д.3). На рис. 3.1 показана схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань в незалежній частині комірки. Як видно з рис. 3.1, у незалежній частині комірки знаходяться чотири катіони $[CH_3NH_3]^+$ та два іона SO_4^{2-}. При упаковці цих базисних одиниць у кристалічній структурі утворюються водневі зв'язки, характеристики яких наведено у Додатку Д (табл. Д.4). Всі гідрогенові атоми амонійних груп беруть участь в утворенні водневих зв'язків з оксигеновими атомами сульфат-іонів. Кожна з амонійних груп атомів N(1), N(2), N(3), N(4) утворює водневі зв'язки з трьома найближчими сульфат-іонами, при цьому один з таких зв'язків, утворених амонійною групою атома N(3), є "вилочним" (Додаток Д, табл. Д.4). Система водневих зв'язків, що спостерігається в структурі **1**, є тримірною (рис. 3.2).

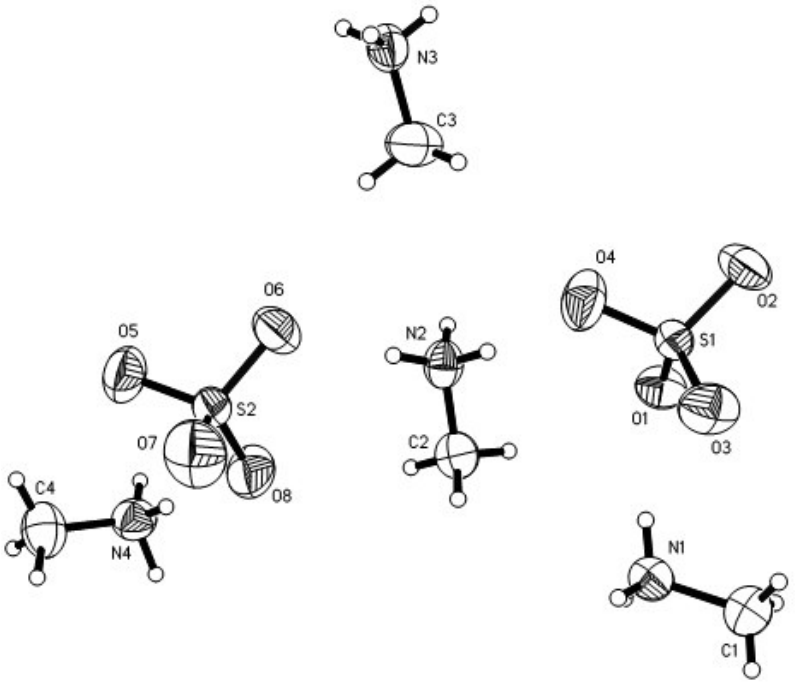


Рис. 3.1. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[CH_3NH_3]_2SO_4$ (рівень ймовірності 50%).

Згідно з даними РСА, сполуки **4** та **7** є сульфатами *трет*-бутиламонію [202] (рис. 3.3) та анілінію відповідно, структура яких охарактеризована раніше [236, 237].

Результати аналізу ІЧ-спектру **1** наведені в табл. 3.2. Віднесення частот коливань метиламонію проведено з використанням даних [238–243]. Широка смуга в ІЧ-діапазоні з чітко вираженими трьома максимумами в області 3380–3000 см$^{-1}$ пов'язана з коливаннями ν($\overset{+}{N}H_3$) катіону метиламонію. Походження мультиплетної смуги з максимумами при 2597, 2506, 2360 і 2342 см$^{-1}$ пояснюється, мабуть, також наявністю коливань ν($\overset{+}{N}H_3$) (3000–2000 см$^{-1}$), що обумовлено наявністю по різному орієнтованих $\overset{+}{N}H_3$-груп у молекулі **1**. Підтвердженням цього є наявність в ІЧ-спектрі двох інтенсивних смуг при 1635 і 1521 см$^{-1}$, які, ймовірно, відносяться до характерних для цієї області асиметричних та симетричних ножничних коливань $\overset{+}{N}H_3$-груп. Крутильні коливання амонійних груп τ($\overset{+}{N}H_3$) проявляються у вигляді малоінтенсивних смуг при 1276 і 1239 см$^{-1}$.

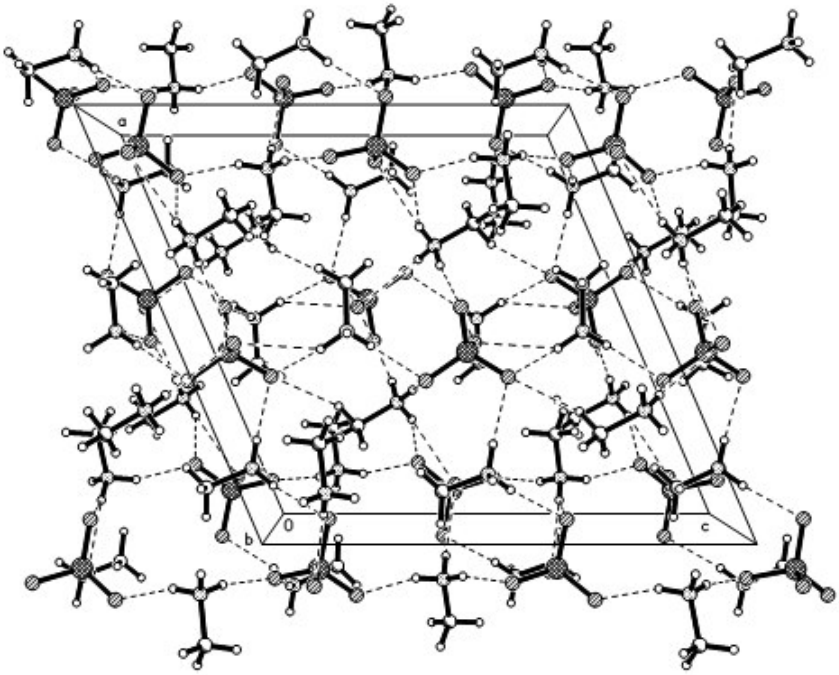


Рис. 3.2. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків в структурі $[CH_3NH_3]_2SO_4$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Валентні коливання зв'язку N-CH_3 спостерігаються при 2879 і 2783 $см^{-1}$, а ножничні $\delta(N\text{-}CH_3)$ – при 1466 та 1424 $см^{-1}$.

Смуга при 969 $см^{-1}$ може бути віднесена до змішаних валентно-деформаційних коливань сульфат-аніону $\nu_s(SO_4^{2-})$, $\tau(\overset{+}{N}H_3)$ і $\rho(CH_3)$. Смуги деформаційних коливань $\delta_{as}(SO_4^{2-})$ в ІЧ-спектрі **1** реєструються у вигляді інтенсивної смуги при 668 $см^{-1}$.

У табл. 3.3–3.5 наведені результати аналізу ІЧ-спектрів сполук **2**–**7**. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах сульфатів **2**, **3** і **7**, а також змішаних солей сульфатів-гідросульфатів **4** і **6** проведено з використанням даних [236 – 238, 243–246], при віднесенні смуг поглинання в ІЧ- і КР-спектрах солі **4** враховувалися відомі експериментальні та розрахункові дані [246].

В ІЧ-спектрах **2**–**7** смуги валентних коливань катіонів $\nu_{as,s}(\overset{+}{N}H_3)$ проявляються в області 3550 – 3400 $см^{-1}$ та 3050 – 3020 $см^{-1}$ відповідно, смуги поглинання деформаційних коливань $\delta_{as,s}(\overset{+}{N}H_3)$ – при 1690–1500 $см^{-1}$. Хоча лінії в КР спектрах, що стосуються $\nu_{as,s}(\overset{+}{N}H_3)$ координованих (протонованих) аміногруп, характеризуються слабкою інтенсивністю, все ж вони практично

Таблиця 3.2

Основні смуги поглинання ($см^{-1}$) у ІЧ-спектрі $[CH_3NH_3]_2SO_4$

ІЧ спектр	Віднесення*
3372 сер. 3263 сер. 3023 с.	$\nu_{as,s}(NH_3^+)$
2879 с. 2783 с.	$\nu_{as,s}(N\text{-}CH_3)$, $\nu(NH_3^+)$
2597 сер. 2506 сл. 2360 сер. 2342 сл.	$\nu(\overset{+}{N}H_3)$
1635 с.	$\delta_{as}(\overset{+}{N}H_3)$
1521 с.	$\delta_s(NH_3^+)$
1466 с.	$\delta_{as}(N\text{-}CH_3)$
1424 сл.	$\delta_s(N\text{-}CH_3)$
1276 сл.	$\tau(NH_3^+)$
1239 сл.	
1057 д.с.	$\nu_{as}(SO_4^{2-})$, $\nu(CN)$
969 с.	$\nu_s(SO_4^{2-})$, $\rho(CH_3)$
668 с.	$\delta_{as}(SO_4^{2-})$

*деформаційні: δ – ножничні, τ – крутильні; ρ – маятникові

Таблиця 3.3

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ та КР спектрах

$(CH_3)_3CNH_2$ та $[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$*

$(CH_3)_3CNH_2$		Віднесення**	$[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$	
ІЧ [204, 230]	КР [227]		ІЧ	КР
1	2	3	4	5
			3540 пл. 3483 сер. 3421 сер.	
3361 сер. 3281 сер.	3350 сер. 3000 сер.	$\nu(NH_2)$, $\nu(NH_3^+)$	3180 пл.	3230 сл. 3159 сер.
2960 с. 2906 с.	2964 с. 2916 с.	$\nu_{as}(CH_3)$, $\nu(NH_2)$, $\nu(\overset{+}{N}H_3)$,	2981 сер.	2988 с. 2900 сер.
2860 с. 2720 сл.	2865 с. 2715 сл.	$\nu_s(CH_3)$, $\nu(NH_2)$, $\nu(\overset{+}{N}H_3)$	2870 сер. 2775 сл. 2715 сл. 2580 сл.	2885 сер. 2775 сл. 2745 сл. 2650 сл.
1604 сер.		$\delta_{as,s}(NH_2)$, $\delta_{as,s}(\overset{+}{N}H_3)$,	1690 сер. 1615 пл. 1565 пл. 1510 сер.	
1470 сер.	1450 сер.	δ_{as} (CH_3)	1465 сл.	1476 сер. 1460 сер.
1369 сер. 1364 с.		δ_s (CH_3)	1360 сер.	
1318 сл.	1320 сл.	$\nu(CN)$, $\nu(CC)$	1305 сер.	1316 сл.
1245 сер.	1240 сл.	$\delta(C\text{-}CH_3)$		1235 сл.
1221 сер.	1220 сл.	$\nu(CN)$		1220 сл.
		$\mathbf{\nu_3} \equiv \nu_{as}(SO)$	1118 д.с.	1125 сер.
1037 сер.		$\omega(NH_2)$, $\omega(\overset{+}{N}H_3)$		1082 сл.
1002 сл. 946 сер.	 950 сл. 920 сер.	$\rho(NH_2)$, $\rho(CH_3)$, $\rho(\overset{+}{N}H_3)$ $\nu(CC) + \rho(CH_3)$, $\mathbf{\nu_1} \equiv \nu_s(SO)$	 980 сер.	1010 сер. 975 с. 941 сер.
848 сл. 744 сер.	748 с.	$r(NH_2)$, $r(\overset{+}{N}H_3)$	740 сер.	898 сер. 741 с. 737 сер.
			690 пл. 617 с. 605 пл.	

Продовження табл. 3.3

1	2	3	4	5
515 сл. 458 сл.		δ(NCC), δ(CCC), $\mathbf{\nu_2} \equiv \delta_s$(OSO) δ(NCC), δ(CCC)	510 сл. 455 сер. 425 сл.	

* Реєстрація спектра КР в області нижче 700 $см^{-1}$ неможлива внаслідок сильної люмінесценції аналізованого зразка.

** деформаційні: δ – ножничні, ω – віяльні, τ (t) – крутильні, ρ (r) – маятникові

завжди ідентифікуються (табл. 3.3). Валентні коливання зв'язків NH спостерігаються у вигляді широких смуг середньої (ІЧ) і ліній слабкої (КР) інтенсивностей в області 3200–2580 $см^{-1}$.

Слід зазначити, що аналіз КР спектрів вихідного аміну і солі **4** дозволив виділити в області 3200–2580 $см^{-1}$ частоти з переважним внеском валентних коливань метильних груп, які є характеристичними за формою та положенням і проявляються у вигляді високоінтенсивних ліній (табл. 3.3).

Факт перенесення протонів з утворенням амонійних груп в $[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$ підтверджується появою в ІЧ-діапазоні досить інтенсивних смуг асиметричних і симетричних деформаційних коливань фрагментів HNH при 1690–1615 $см^{-1}$ та 1565–1510 $см^{-1}$, відповідно. У КР спектрах ці коливання малоактивні.

В ІЧ-спектрах солей **2** та **3** (табл. 3.4; рис. 3.4) смуги поглинання з максимумами при 3433 $см^{-1}$ та 3550-3400 $см^{-1}$ відносяться до валентних асиметричних коливань $\nu(NH_3^+)$, а при 3031 $см^{-1}$ та 3020 $см^{-1}$ – до симетричних коливань ν(N-H). Смуги при 1509 $см^{-1}$ та 1590 $см^{-1}$ можуть бути віднесені до асиметричних ножничних коливань $\delta(\overset{+}{N}H_3)$, а при 1504 $см^{-1}$ та 1505 $см^{-1}$ – до симетричних коливань $\delta(\overset{+}{N}H_3)$.

В ІЧ-спектрах продуктів **5** та **6** (табл. 3.4; рис. 3.4) деформаційні асиметричні коливання $\delta(\overset{+}{N}H_3)$ проявляються у вигляді дублетів (при 1613 $см^{-1}$ та 1531 $см^{-1}$; 1612 $см^{-1}$ та 1525 $см^{-1}$), а симетричні коливання $\delta(\overset{+}{N}H_3)$ – фіксуються як синглети при 1506 $см^{-1}$ та 1507 $см^{-1}$, відповідно.

Таблиця 3.4

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) у ІЧ-спектрах $[C_3H_7NH_3]_2SO_4$, $[C_4H_9NH_3]_2SO_4$, $[C_7H_{15}NH_3]_3SO_4(HSO_4)$ та $[C_8H_{17}NH_3]_3SO_4(HSO_4)$

Віднесення*	Сполука			
	2	**3**	**5**	**6**
1	2	3	4	5
$\nu_{as}(\overset{+}{N}H_3)$	3433 сер.	3550-3400 сер.ш.		
$\nu_s(\overset{+}{N}H_3)$	3031 д.с.	3020 д.с.		
$\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$	2972 пл.			
$\nu(CH_3)$, $\nu(CH_2)$		2963 д.с.		
$\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$	2957 д.с.	2933 д.с.	2959 д.с.	2959 д.с.
$\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$	2904 пл.	2909 пл.	2929 д.с.	2926 д.с.
$\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$		2875 с.	2873 с. 2858 с.	2872 пл. 2857 с.
$\delta_{as}(\overset{+}{N}H_3)$	1569 с.	1590 с.	1613 сл. 1531 сер.	1612 сл. 1525 с.
$\delta_s(\overset{+}{N}H_3)$	1504 с.	1505 с.	1506 пл.	1507 сл.
$\delta_{as}(CH_3)$, $\delta(CH_2)$	1475 сер.	1469 с.	1469 сер.	1470 сер.
$\delta_s(CH_3)$, $\omega(CH_2)$		1398 сер.	1399 сер.	1399 сер.
$\delta_s(CH_3)$, $\tau(CH_2)$		1330 д.сл.	1331 д. сл.	1331 д. сл.
δ(H-C-H), $\tau(CH_2)$	1322 сл.		1317 д. сл.	1317 д. сл.
$\omega(CH_2)$, $\omega(CH_3)$, $r(CH_3)$	1296 д.сл. 1244 сер.	1282 пл. 1243 пл.		1294 д.сл.
$\mathbf{\nu_3}\,(HSO_4^-) \equiv \nu_{as}(SO) + \delta(OH)$			1209 сл. 1197 пл.	1210 сер. 1197 пл.
$\omega(CH_2)$, $r(\overset{+}{N}H_3)$	1180 пл.		1174 пл.	1174 пл.
$\mathbf{\nu_3}\,(SO_4^{2-}) \equiv \nu_{as}(SO)$	1120 д.с.	1119 д.с.	1117 д.с.	1115 д.с.
$\mathbf{\nu_1}\,(HSO_4^-) \equiv \nu_s(SO)$			1048 с.	1046 с.
$\nu_{as}(CC)$		1037 сер.	1038 пл.	1038 пл.
$\nu_{as}(CN)$	1031 сер.	1012 сер.	1013 пл.	1013 сл.
$\nu_s(CN)$	990 сер.	988 пл.	986 сер.	
$\mathbf{\nu_1}(SO_4^{2-}) \equiv \nu_s(SO)$	954 сл.	965 пл.	966 пл.	965 сл.
$\omega(CH_2$, $\omega(NH)$, $\nu_{as}(CC)$		910 сер.	908 сл.	905 сл.

Продовження табл. 3.4

1	2	3	4	5
ν_4 (HSO_4^-)≡ ν_s(SO) + γ(OH)			882 сл.	880 сл.
$\omega(\overset{+}{N}H_3))$, ν_s(CC)	861 сер.	870 сл.	870 сл.	870 сл.
$r(NH_3^+)$	755 сер.	749 пл. 739 сер.	771 сл.	
$\mathbf{\nu_4}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_{as}$(OSO)	669 сл. 660 сл. 618 д.с.	683 сл. 671 сл. 618 с.	683 сл. 671 сл. 617 с.	683 сл. 671 сл. 618 с.
δ_{as}(NCC), δ_{as}(CNC)	583 сл.	578 сер. 560 пл. 545 сл. 532 сл.	577 сер. 556 сл. 532 сл.	577 сер. 553 сл. 532 сл.
δ(NCC), δ(CCC)	522 сл.	510 пл.	510 сл.	510 сл.
ν_2 (HSO_4^-) ≡ δ(S-OH)			463 сл.	463 сл.
$\mathbf{\nu_2}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_s$(OSO) ν_2 (HSO_4^-) ≡ γ(S-OH)	448 сер.	440 сл.	442 сл.	441 сл.
δ_s(NCC), δ_s(CNC)		421 пл.	416 сл.	

* деформаційні: δ – ножничні, ω – віяльні, τ (t) – крутильні, ρ (r) – маятникові, γ – позаплощинні (лібраційні)

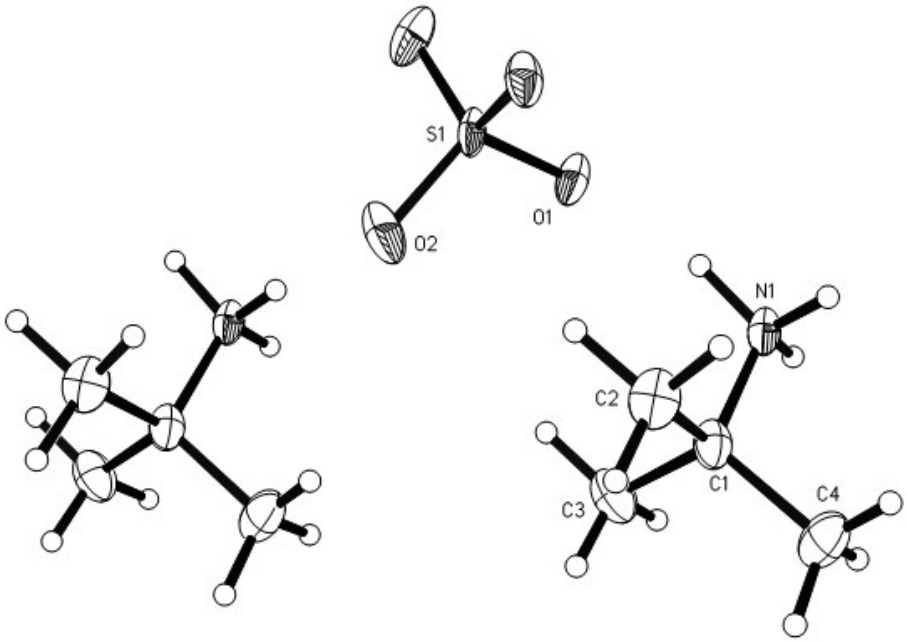


Рис. 3.3. Кристалічна структура $[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$.

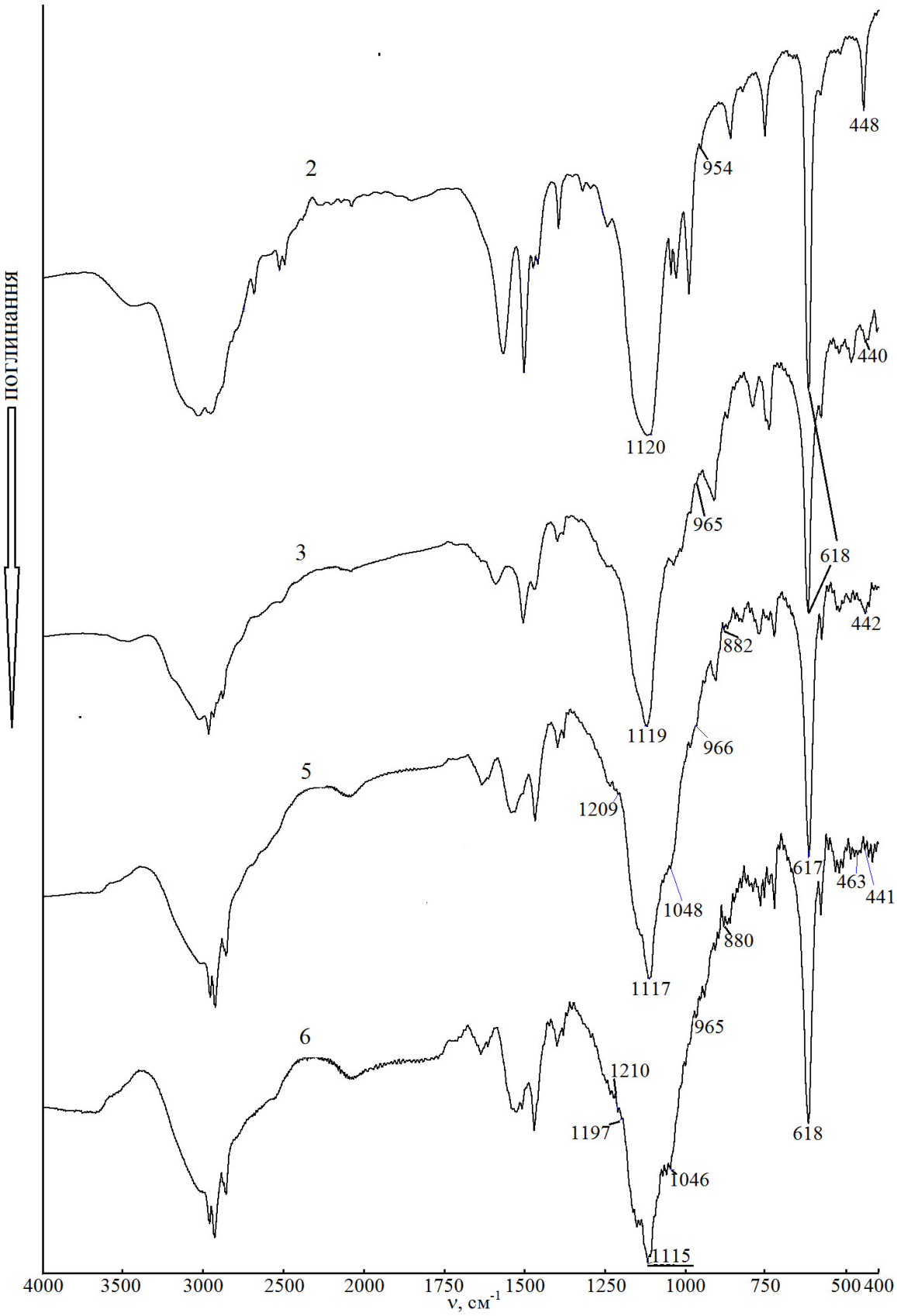


Рис. 3.4. ІЧ-спектри поглинання амонієвих сульфатів

Характерні деформаційні коливання $\delta(\overset{+}{N}H_3)$ в ІЧ-спектрі синтезованого сульфату **7** (табл. 3.5) проявляються в області 1680-1530 см$^{-1}$ у вигляді двох смуг середньої інтенсивності (1608 см$^{-1}$ і 1587 см$^{-1}$) і плеча (1572 см$^{-1}$). Смуги в області 1610-1590 см$^{-1}$ та 1500-1330 см$^{-1}$ можуть бути віднесені до валентних коливань СС бензольного кільця. Деформаційні коливання метинових груп бензольного кільця спостерігаються в інтервалі 1220-1120 см$^{-1}$. Позаплощинні коливання (Ph (11)) проявляються в області 800-735 см$^{-1}$. Смуги нижче 720 см$^{-1}$ можуть бути віднесені до позаплощинних коливань ССС-групи бензольного кільця.

Як відомо з [239], у коливальних спектрах ізольованого аніону симетрії T_d проявляються чотири нормальних коливання при 983

Таблиця 3.5

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ-спектрі $[C_6H_5NH_3]_2SO_4$

Віднесення	ІЧ спектр
ν(N-H···O)	3421 сер.ш.
ν(CH), ν(N-H···O)	3061 сл. 3050 с.
ν(N-H···O), ν(O-H···O)	2936 с., 2877 с., 2592 с., 2099 с., 1747 с.
$\delta_s(\overset{+}{N}H_3)$, ν(Ph)	1608 сер., 1587 сер.
$\delta(\overset{+}{N}H_3)$	1572 пл.
ν(Ph)	1497 с., 1462 сл.
δ(CH), δ(CCN)	1328 д.сл. 1292 сл.
ν(CN)	1215 пл.
δ(CH), δ(S-OH)	1192 пл.
ν(CN), δ(CH), $\mathbf{\nu_3}(SO_4^{2-}) \equiv \nu_{as}(SO)$	1133 д.с.
$\mathbf{\nu_3}(SO_4^{2-}) \equiv \nu_{as}(SO)$	1115 пл.
ν(Ph), $\mathbf{\nu_3}(SO_4^{2-}) \equiv \nu_{as}(SO)$	1088 с.
ν(CH), $\gamma(NH_3^+)$	1069 пл.
ν(Ph), $\mathbf{\nu_3}(SO_4^{2-}) \equiv \nu_{as}(SO)$	1058 с.
ν(CH), γ(O-H···O)	1024 д.с.
ν(Ph), $\mathbf{\nu_1}(SO_4^{2-}) \equiv \nu_s(SO)$	972 пл.
γ(CH)	905 сл., 744 с., 735 с.
γ(Ph)	688 с.
γ(Ph)	640 сер.
$\mathbf{\nu_4}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_{as}(OSO)$	617 сер.
δ(Ph), $\omega(\overset{+}{N}H_3)$, $\mathbf{\nu_4}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_{as}(OSO)$	606 пл.
δ(SO)	533 сл.
γ(Ph), $\mathbf{\nu_2}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_s(OSO)$	490 сл.
γ(Ph), $\rho(NH_3^+)$, $\mathbf{\nu_2}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_s(OSO)$	477 сл.
γ(Ph), $\mathbf{\nu_2}(SO_4^{2-}) \equiv \delta_s(OSO)$	444 сл.
γ(Ph)	418 сер.

см$^{-1}$ (ν_1, КР-активне), 450 см$^{-1}$ (ν_2, КР-активне), 1105 см$^{-1}$ (ν_3, ІЧ-, КР-активне) та 611 см$^{-1}$ (ν_4, ІЧ-, КР-активне). В ІЧ-спектрах **2** і **3** (рис. 3.4) активні всі вказані коливання, які можуть бути віднесені наступним чином: ν_3, ν_1 валентні коливання $\nu_{as,s}(SO_4^{2-})$ представлені смугами при 1120, 954 см$^{-1}$ та 1119, 965 см$^{-1}$ відповідно, ν_4, ν_2 деформаційні коливання $\delta_{as,s}(SO_4^{2-})$ – при 669, 660, 618, 448 см$^{-1}$ і 683, 671, 618, 440 см$^{-1}$ відповідно. Відмінності, що спостерігаються в спектрах аніону SO_4^{2-} сполук **2**, **3** і табульованого в [239] (зокрема, положення коливань ν_1 та ν_2), свідчать про зниження симетрії сульфат-аніону в солях **2** і **3** внаслідок збуреного ефекту Н-зв'язків NH···O.

Аналогічна тенденція простежується в спектрах сульфатів **4** та **7** (табл. 3.3 і 3.5). Так, в ІЧ-спектрі солі **4**, симетрія аніону якої за даними РСА [236] відповідає групі C_2, валентні коливання ν_1 фіксуються при 980 см$^{-1}$ (у спектрі КР ν_1 = 975 см$^{-1}$), коливання ν_3 – при 1118 см$^{-1}$ (ІЧ-спектр) та 1125 см$^{-1}$ (спектр КР). У свою чергу, деформаційні коливання аніону SO_4^{2-} ν_4 проявляються у вигляді триплетів при 617 см$^{-1}$ (сильна смуга), 690, 605 см$^{-1}$ (плечі). У цілому число і положення смуг ідентифікованих коливань аніону в складі солей **2**, **3**, **4** і **7** вказують на зниження його симетрії порівняно з ідеалізованою T_d-структурою, що узгоджується з даними РСА [236].

Порівняно з сульфат-аніоном, ізольований гідросульфат-аніон має додатковий протон, котрий зв'язаний з одним із атомів оксигену; при переході від SO_4^{2-} до HSO_4^- симетрія змінюється від T_d до C_{3v} [244], як і у випадку ізольованих PO_4^{3-} та HPO_4^{2-} аніонів [247]. Згідно з даними [245] поширене у спектрохімічний літературі віднесення частот у діапазоні понад 1200 см$^{-1}$ до деформаційних коливань ОН-груп не цілком коректно. Скоріше за все це змішані коливання, до потенційної і кінетичної енергії яких вносить внесок зміна як ОН-, так і S-O-зв'язків. Також не цілком обґрунтованим, на наш погляд, є таке, що часто приводиться в літературі віднесення смуг поглинання в діапазоні 900-800 см$^{-1}$ до валентних коливань S-OH. Це також змішані коливання, що відповідають різни за кратністю та

довжиною валентним зв'язкам S-O і позаплощинному коливанню групи OH. Для спектрів гідросульфат-іонів характерна наявність інтенсивних смуг у діапазонах вище 1200 см$^{-1}$ і нижче 900 см$^{-1}$, що свідчить про ступінь викривлення тетраедрів SO_4^{2-} і відмінності довжин зв'язків S-O.

Валентні коливання ν_1 в ІЧ-спектрах **5** і **6** (табл. 3.5; рис. 3.4) проявляється у вигляді сильних розщеплених дублетів (1048 і 966 см$^{-1}$; 1046 і 965 см$^{-1}$), розщеплення становить 82 см$^{-1}$ та 81 см$^{-1}$ відповідно. Це можна розглядати як спектроскопічне зазначення асиметричного водневого зв'язку, в той час одинарний зв'язок можна було б очікувати для центросиметричного $(SO_4HSO_4)^{3-}$ димеру [248]. Таким чином SO_4^{2-} та HSO_4^{-} можуть відрізнятись. За аналогією зі спектрами $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $K_3H(SO_4)_2$ та $Rb_3H(SO_4)_2$ більш низькохвильова компонента ν_1 відповідає гідросульфат-аніону [248, 249].

Отже, сполуки **5** та **6** характеризуються сильними водневими зв'язками між двома SO_4^{2-}-іонами, що утворюють $[(SO_4)H(SO_4)]^{3-}$, подібно трис(2,6-діамінопіридиніум)гідрогендисульфату – $(C_5H_8N_3)_3H(SO_4)_2$ [246].

Результати термогравіметричного аналізу сполук **2** – **7** наведено у табл. 3.6. Згідно з даними табл. 3.6, відносна термічна стійкість синтезованих сульфатних солей зменшується у ряді залежно від природи амонієвого катіону:

$$н\text{-}C_8H_{17}NH_3^+\ (10{,}65 + 3{,}09) \approx н\text{-}C_7H_{15}NH_3^+\ (10{,}67 + 2{,}57) > (CH_3)_3CNH_3^+\ (10{,}68 + 0{,}40) > н\text{-}C_4H_9NH_3^+\ (10{,}77 + 0{,}86) > н\text{-}C_3H_7NH_3^+\ (10{,}60 + 0{,}48) > C_6H_5NH_3^+\ (4{,}63 + 0{,}90).$$

Представлений вище порядок амонієвих катіонів корелює з функцією їхньої основності та ліпофільності (у дужках – $pK_a + \lg P_{ow}$ (Додаток Г, табл. Г.1)). Відзначимо, що раніше авторами [250] робилася спроба пов'язати розчинність і температуру плавлення сполук з їхньою ліпофільністю ($\lg P_{ow}$) і pK_a.

Судячи з даних термогравіметрії, термоліз кристалічної сполуки **2** супроводжується фазовим переходом (ендоефект при 125–140 °C, втрата маси не відбувається) [236] з наступним елімінуванням у газову фазу 1 моль $(CH_3)_3CNH_2$ (проду-

ктів його розкладу), 1 моль SO_3 (100 % H_2SO_4 кипить з розкладанням при 275 °С [49]) та продуктів окиснювальної деструкції *t*-BuA (екзоефект при 500 – 570 °С).

Таблиця 3.6

Термічна стійкість алкіламонійних та анілінієвого сульфатів

Сполука	Стадія процесу розкладу	Температура, °С			Втрата маси, %
		$t_п$	$t_к$	t_{max}	
$[C_3H_7NH_3]_2SO_4$	Перша (ендо)	260	320	300	71,2
	Друга (ендо)	320	350	330	
	Третя (екзо)	500	560	540	4,0
$[C_4H_9NH_3]_2SO_4$	Перша (ендо)	270	340	330	75,6
	Друга (екзо)	480	580	550	7,4
$[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$	Перша (ендо)	125	140	130	0
	Друга (ендо)	275	340	310	31,1
	Третя (ендо)	340	400	370	33,3
	Четверта (екзо)	500	570	520	6,7
$[C_7H_{15}NH_3]_3SO_4(HSO_4)$	Перша (ендо)	290	350	330	78,7
	Друга (екзо)	480	620	530	9,3
$[C_8H_{17}NH_3]_3SO_4(HSO_4)$	Перша (ендо)	290	330	320	76,6
	Друга (екзо)	470	550	510	13,2
	Третя (екзо)	550	630	610	
$[C_6H_5NH_3]_2SO_4$	Перша (ендо)	210	260	250	32,2
	Друга (ендо)	380	415	410	34,6
	Третя (екзо)	510	650	600	29,7

Спільною рисою термолізу всіх синтезованих солей є дуже різка (> 65 %) втрата маси при перших ендоефектах на термогравіграмі. Ендоефекти для солей **2**, **3**, **5** – **7** (перший та другий для сульфатів **2** та **7**; перші – для сульфату **3**, гідродисульфатів **5** і **6**) відповідають елімінуванню у газову фазу $[AMH]HSO_4$ (продуктів їх розкладу; 1 моль у випадку сульфатів та 2 моль у випадку гідродисульфатів), що характерно для сульфату амонію [251]. Екзоефекти при t ~ 500 ^{0}С на тер-

мограві грамах солей **2-7** відповідають горінню 1 моль амінів (продуктів їх деструкції). За даними [237] $[C_6H_5NH_3]_2SO_4$ стабільний при нагріванні на повітрі до температури плавлення (176 ^{0}C), гідросульфат анілінію при нагріванні в області 154-266 ^{0}C перетворюється на амінобензолсульфокислоту з елімінуванням у газову фазу води [252].

Таким чином, продуктами взаємодії в розчинах SO_2 – RNH_2 – H_2O – O_2 (R = CH_3- [235], $(HOCH_2)_3C$- [199], $C_6H_5CH_2$- [193], $C_6H_5C(CH_3)H$- [193], $(CH_3)_3C$- [202] та C_6H_5- [191]) є відповідні амонієві сульфати, структури яких, згідно з даними РСА, стабілізовані системою Н-зв'язків типу NH···O [191, 193, 199, 235–237, 253]. Очевидно, що аналогічну будову мають і синтезовані нами амонієві сульфати $[н\text{-}C_3H_7NH_3]_2SO_4$, $[н\text{-}C_4H_9NH_3]_2SO_4$.

Отже, взаємодія у вивчених реакційних системах може бути представлена загальною схемою:

$$2SO_2 + 4RNH_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2[RNH_3]_2SO_4, \quad (3.1)$$

причому реалізація зазначеного редокс-перетворення здійснюється, очевидно, у процесі витримування продуктів реакції у незахищеній атмосфері.

Очевидно, на першій стадії при поглинанні оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів та аніліну, аналогічно етаноламінам [розділ 4.2; 253]), утворюються амонієві сульфіти (3.2), які потім перетворюються у гідросульфіти (3.3) та піросульфіти (3.4):

$$SO_2 + H_2O + 2RNH_2 \rightarrow [RNH_3]_2SO_3 \quad (3.2)$$

$$SO_2 + [RNH_3]_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows 2[RNH_3]HSO_3 \quad (3.3)$$

$$SO_2 + [RNH_3]_2SO_3 \rightleftarrows [RNH_3]_2S_2O_5 \quad (3.4)$$

При pH ≤ 2,1 (SO_2 : АМ ≥ 1,1 : 1,0) зв'язування SO_2 зумовлене лише його гідратацією (3.5) та реакцією (3.6) [253].

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows SO_2{\cdot}H_2O \quad (3.5)$$

$$SO_2{\cdot}H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H^+ \quad (3.6)$$

Ймовірно, у процесі витримування реакційної суміші SO_2 – АМ – H_2O на

повітрі відбувається випаровування води, що супроводжується зміщенням рівноваг (3.5) та (3.6) вбік вихідних реагентів. При цьому амонієві сульфіти окислюються до сульфатів:

$$2[RNH_3]_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2[RNH_3]_2SO_4 \quad (3.7)$$

Для гідросульфітів (піросульфатів) метиламонію, *н*-пропіламонію, *н*-бутиламонію, *трет*-бутиламонію та анілінію вказані процеси описуються рівняннями (3.8) і (3.9):

$$4[RNH_3]HSO_3 + O_2 \rightarrow 2[RNH_3]_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O \quad (3.8)$$

$$2[RNH_3]_2S_2O_5 + O_2 \rightarrow 2[RNH_3]_2SO_4 + 2SO_2\uparrow \quad (3.9)$$

Слід відзначити, що ступінь насичення оксидом сульфуру (IV) (контролювалась за допомогою pH; pH = 1,0 ÷ 9,0) водного розчину *t*-BuA практично не впливає на склад кінцевого продукту; виділено $[(CH_3)_3CNH_3]_2SO_4$.

У випадку реакційних систем SO_2 – RNH_2 – H_2O – O_2 за участю більш ліпофільних порівняно з іншими алкіламінами (Додаток Г, табл. Г.1), *n*-HpA та *n*-OcA, за однакових умов частково перешкоджають гідролізу гідросульфітів, тим самим сприяючи їх автоокисненню до гідросульфатів:

$$3[RNH_3]HSO_3 + O_2 \rightarrow [RNH_3]_3SO_4(HSO_4) + SO_2\uparrow + H_2O\uparrow \quad (3.10)$$

Тобто катіони *н*-гептиламонію та *н*-октиламонію стабілізують аніони гідродисульфатів $[(SO_4)H(SO_4)]^{3-}$ і цим самим сприяють перебігу реакції (3.10), а не (3.8) та (3.9).

3.2. Системи оксид сульфуру (IV) – бензиламіни – вода

У даному розділі наведено результати вивчення будови та спектральних характеристик продуктів взаємодії SO_2 з водними розчинами бензиламінів (BzA, α-PhEA, DMBzA та DBzA) [193]. Бензиламонієві сульфати синтезовано за методиками, наведеними у розділі 2.2. Будову сполук **8** – **11** встановлено методами ІЧ-, КР-спектроскопією, РСА та мас-спектрометрією.

Для сполук **8**, **10** і **11** у мас-спектрах (табл. 3.7; рис. 3.5) спостерігається характерний процес так званого “бензильного розриву” [216] з утворенням іону $[C_7H_7]^{+\cdot}$, пік якого у спектрі **11** відрізняється максимальною інтенсивністю.

Таблиця 3.7

Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з бензиламінами у водних розчинах

Сполука	Тип	Спектр
8	EI	$[M_{BzA}]^{+\cdot}$ (*m/z* 107, *I*, 69 %); $[M_{BzA}\text{-H}]^{+\cdot}$ (*m/z* 106, *I*, 100 %); $[C_7H_7]^{+\cdot}$ (*m/z* 91, *I*, 13 %); *m/z* 78, *I*, 15 %; $[C_6H_5]^{+\cdot}$ (*m/z* 77, *I*, 22 %); *m/z* 52, *I*, 8 %; *m/z* 51, *I*, 15 %; *m/z* 39, *I*, 7 %.
9	EI	$[M_{\alpha\text{-PhEA}}\text{-H}]^{+\cdot}$ (*m/z* 120, *I*, 8 %); *m/z* 107, *I*, 8 %; $[M_{\alpha\text{-PhEA}}\text{-CH}_3]^{+\cdot}$ (*m/z* 106, *I*, 100 %); *m/z* 79, *I*, 24 %; $[C_6H_5]^{+\cdot}$ (*m/z* 77, *I*, 13 %); *m/z* 53, *I*, 9 %; *m/z* 51, *I*, 10 %; *m/z* 44, *I*, 18 %; *m/z* 43, *I*, 7%; *m/z* 42, *I*, 13 %.
10	EI	$[M_{DMBzA}]^{+\cdot}$ (*m/z* 135, *I*, 40 %); $[M_{DMBzA}\text{ - H}]^{+\cdot}$ (*m/z* 134, *I*, 30 %); *m/z* 92, *I*, 5 %; $[C_7H_7]^{+\cdot}$ (*m/z* 91, *I*, 40 %); *m/z* 65, *I*, 13 %; *m/z* 58, *I*, 100 %; *m/z* 44, *I*, 10 %; *m/z* 42, *I*, 17 %.
11	EI	$[M_{DBzA}\text{ + H}]^{+\cdot}$ (*m/z* 198, *I* , 14 %); $[M_{DBzA}\text{ -H}]^{+\cdot}$ (*m/z* 196, *I*, 14 %); *m/z* 120, *I*, 10 %; *m/z* 106, *I*, 85 %; *m/z* 105, *I*, 26 %; *m/z* 92, *I*, 26%; $[C_7H_7]^{+\cdot}$ (*m/z* 91, *I*, 100 %); $[C_6H_5]^{+\cdot}$ (m/z 77, I, 31 %); *m/z* 65, I, 14 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 17 %); *m/z* 51, *I*, 14 %.

Було отримано монокристали сполук **8** та **9**, які охарактеризовано методом РСА. Згідно з даними РСА сполука **8** є сульфатом бензиламонію, структурно охарактеризованого раніше [254].

В структурі **9** координати атомів і еквівалентні теплові поправки наведені у Додатку Д (табл. Д.5). Аніон SO_4^{2-} знаходиться в частковому положенні на осі другого порядку, і у незалежній частині комірки знаходиться один катіон $C_8H_{12}N^+$ і половина сульфат-іону (рис. 3.6). Довжини зв’язків і валентні кути, утворені негідрогеновими атомами в структурі, наведені у Додатку Д (табл. Д.6).

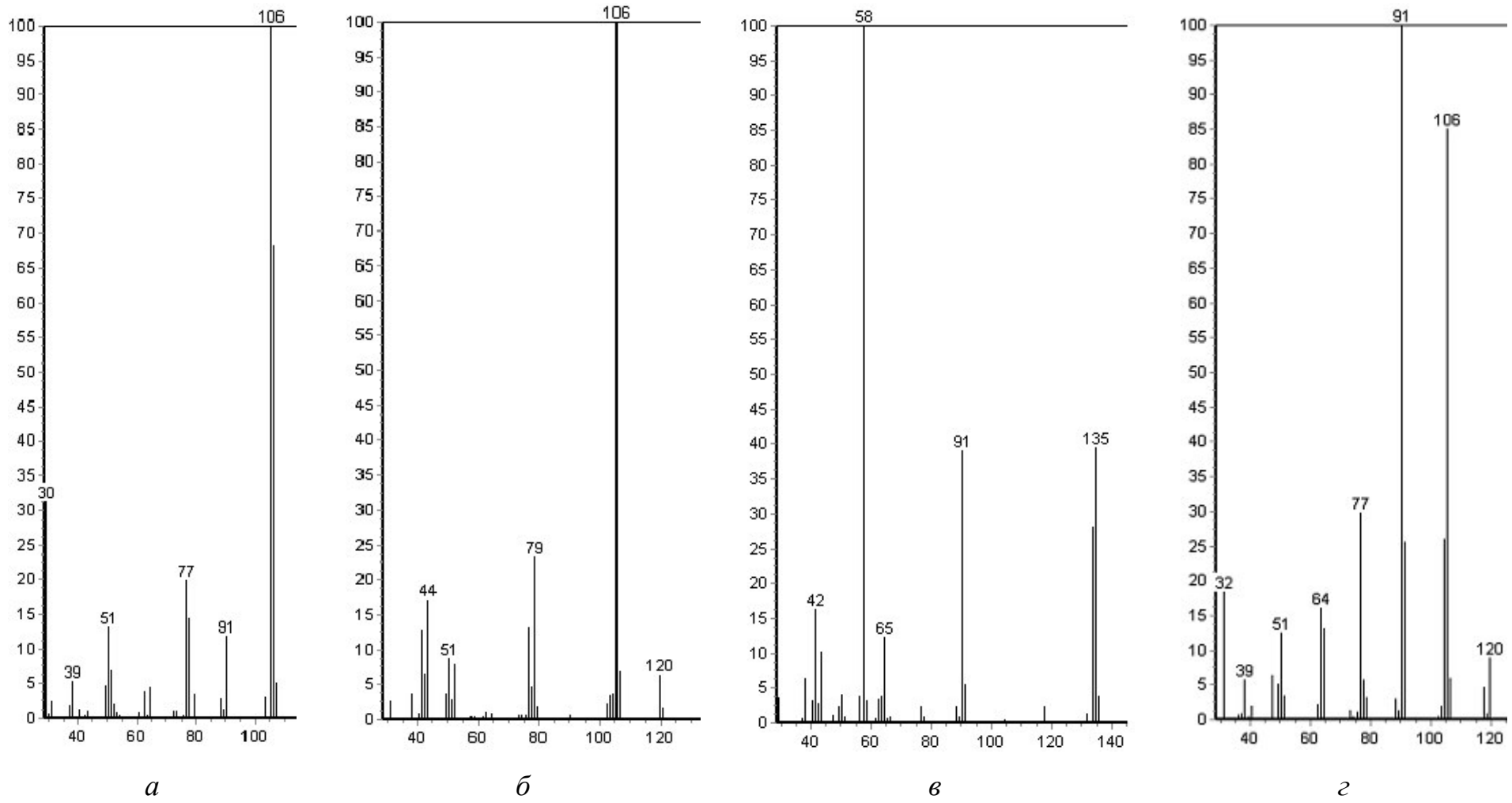


Рис. 3.5. Мас-спектри EI сполук **8** (а), **9** (б), **10** (в) і **11** (*г*).

При упаковці базисних одиниць $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$ у кристалічній структурі утворюється система водневих зв'язків (Додатку Д; табл. Д.7). Водневі зв'язки утворюються між амонійною групою катіону $C_8H_{12}N^+$ і оксигеновими атомами сульфат-іону і розташовуються поблизу площини z = 1/2, утворюючи шар, що знаходиться в межах 0 < z < 1. При цьому між двома сусідніми шарами спостерігається відсутність водневих зв'язків (рис. 3.7). Ця особливість структури призводить до того, що кристали сполуки **9** є шаруватими, мають низьку якість і схильні до двійникування, утворюючи місткові зв'язки через атоми оксисену сусідніх (розташованих в одній площині) аніонів SO_4^{2-}.

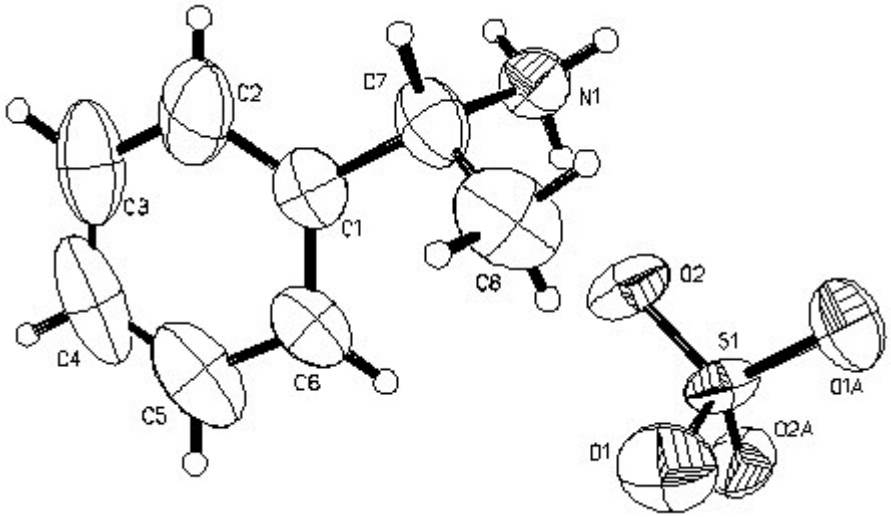


Рис. 3.6. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$ (рівень ймовірності 50%).
Симетрично еквівалентні атоми позначені літерою А.

Оскільки рентгеноструктурно було охарактеризовано тільки сполуки **8** та **9**, то для встановлення будови інших бензиламонійних сульфатів (**10** і **11**) було записано їх ІЧ- та КР-спектри, дані яких порівняно з положенням характеристичних смуг коливання в спектрах **8** та **9** (табл. 3.8).

Віднесення коливальних частот аніону SO_4^{2-} в ІЧ-спектрі **8** проводилося шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного BzA, сульфату **8** та відповідних спектрів КР з урахуванням даних [239].

КР-лінії у спектрі BzA (см$^{-1}$): 3380 сер., 3320 сер., 3050 сер., 2940 сер., 2850 сер., 1610 с., 1580 сл., 1460 сл., 1220 с., 1185 сер., 1050 сер., 1003 д.с., 780 сер., 740 сер., 480 сл.

КР-лінії у спектрі **8** (см$^{-1}$): 3280 сер., 3176 сер., 3067 с., 3016 сер., 2977 с., 2530 сл., 1607 с., 1587 сер., 1466 сл., 1217 с., 1196 сер., 1165 сер., 1093 сл., 1033 с., 1003 д.с., 966 с., 792 с., 751 сер., 711 сл., 623 сер., 590 сер., 488 ср ., 446 сл.

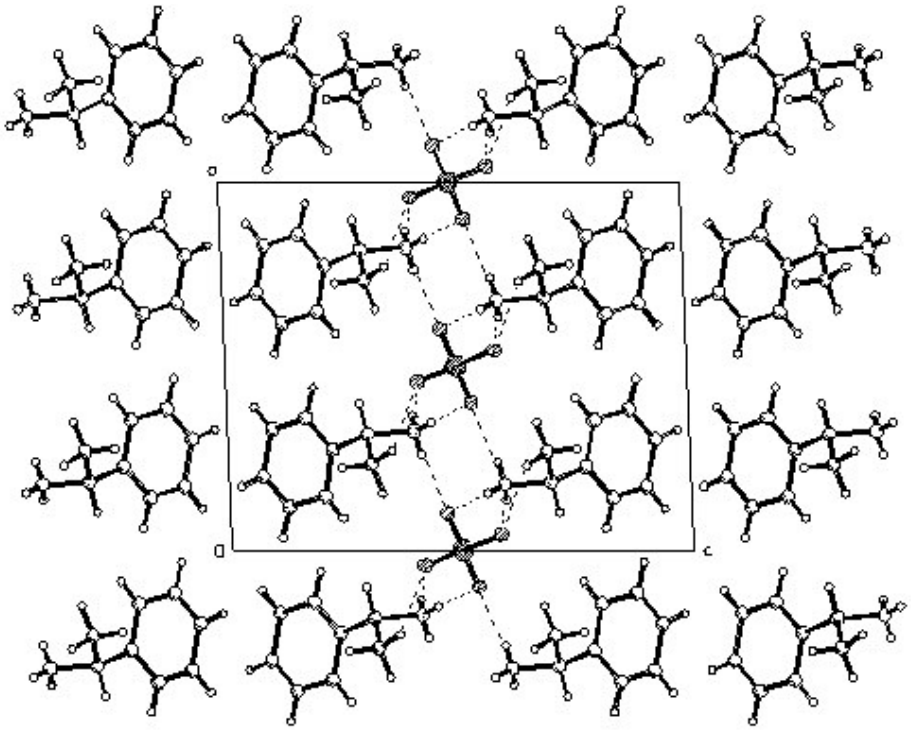


Рис. 3.7. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків в структурі $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Коректна ідентифікація смуг валентних коливань $\nu_{as}(SO_4^{2-})$ аніону в ІЧ спектрі **8** ускладнена присутністю у характеристичній для цих коливань області (~1100см$^{-1}$) смуг власних коливань катіону бензиламонію $BzAH^+$. Разом з тим, у спектрі КР коливання $BzAH^+$ у зазначеній області малоінтенсивні, що дозволяє досить легко виділити три розщеплені компоненти тричі вироджених асиметричних коливань сульфат-іону ν_3 (F_2) у вигляді ліній середньої (1165 см$^{-1}$) та високої (1093, 1033 см$^{-1}$) інтенсивностей. В ІЧ-спектрі **8** у порівнянні з ІЧ-спектром вихідного BzA з'являються складні інтенсивні смуги з максимумом ~1118 см$^{-1}$ і плечем при 1160 см$^{-1}$ замість синглетної смуги при 1145 см$^{-1}$ і плеча при 1085 см$^{-1}$; при цьому спостерігається зростання інтенсивності смуги при 1030 см$^{-1}$ як результат перекривання смуг власних коливань катіона і компонент $\nu_{as}(SO_4^{2-})$. Слід відзна-

Таблиця 3.8

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ спектрах бензиламінів,

$[C_6H_5CH_2NH_3]_2SO_4$, $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$, $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2H]_2SO_4$ та $[(C_6H_5CH_2)_2NH_2]_2SO_4$

Сполука	ν(NH), ν(CH)	$\nu(\overset{+}{N}H)$	$\delta(H\overset{+}{N}H)$, $\delta(C\overset{+}{N}H)$	$\nu_{as}(SO_4^{2-})$	$\nu_s(SO_4^{2-})$	$\delta_{as}(SO_4^{2-})$	$\delta_s(SO_4^{2-})$
1	2	3	4	5	6	7	8
вільний SO_4^{2-}-іон (T_d-симетрія) [239]				1105 ν_3 (F_2, ІЧ, КР)	983 ν_1 (A_1, КР)	611 ν_4 (F_2, ІЧ, КР)	450 ν_2 (E, КР)
BzA	3379 с. 3290 с. 3062 с. 3027 с. 2920 с. 2753 сер.						
8	3465 сер.ш. 3178 сер. 2997 с. 2887 с.	2676 сер. 2560 сер. 2341 сер. 2015 сер.	1635 сер.	1160 пл. 1118 д.с. 1031 сер.	961 сер.	619 с. 573 сер.	471 сл. 451 сл.
α-PhEA	3367 сер. 3286 сер. 3084 с. 3027 с. 2962 с. 2967 с.						

Продовження табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
9	3440 сер. 3000 с.ш. 2913 с.ш.	2752 пл. 2668 сер. 2535 сер. 2151 сер.	1635 пл. 1614 с.	1134 пл. 1122 д.с. 1090 с. 1061 с.	971 сер.	635 пл. 620 сер. 588 сер.	465 сл. 430 сл.
DMBzA	3027 с. 2893 с. 2846 с. 2804 с.						
10	3406 с.ш. 3038 сер.ш.	2704 сер.ш. 2405 сер.ш. 2265 сер.	1649 сер.	1140 пл. 1090 д.с. 1058 д.с. 1047 д.с.	961 сер.	709 сер. 605 сл.	494 сл. 415 сер.
DBzA	3313 сер. 3105 сер. 3027 с. 2918 с. 2816 с.						
11	3460 сер. 3061 пл. 3290 пл. 3000 д.с. 2833 сер.	2641 сер. 2474 сер. 2364 сер. 2341 сер.	1623 сер. 1615 сер.	1134 с.ш.	920 сер.	668 сер. 658 пл. 645 сер.	513 пл. 415 сл.

чити, що порівняно з положенням ν_{as} вільного SO_4^{2-} у сполуці **8** ця смуга набуває батохромного зсуву з явно вираженим розщепленням, що свідчить про утворення іонних зв'язків SO_4^{2-} з катіоном $[C_6H_5CH_2NH_3]^+$.

У спектрі КР **8** виявлена інтенсивна лінія при 966 см$^{-1}$, відсутня у спектрі вільного BzA, яка може бути віднесена до повносиметричних ν_s коливань катіонів $BzAH^+$. Як відомо [239], зниження симетрії сульфат-аніону веде до прояви в ІЧ-спектрах слабкої смуги повносиметричного валентного коливання $\nu_1(A_1)$ з частотою, що практично дорівнює частоті лінії КР. Це дозволяє інтерпретувати нову смугу слабкої інтенсивності при 961 см$^{-1}$ в ІЧ спектрі **8** як $\nu_s(SO_4^{2-})$ (A_1).

Дві компоненти тричі вироджених деформаційних коливань δ_{as} (SO_4^{2-}) (ν_4) в ІЧ-спектрі сполуки **8** реєструються у низькочастотній області у вигляді смуг сильної (при 619 см$^{-1}$) і середньої (при 573 см$^{-1}$) інтенсивностей. У спектрі КР їм відповідають також дві лінії середньої інтенсивності при 623 і 590 см$^{-1}$, що вказує на зняття виродження $\nu_4(F_1 \rightarrow A_2 + E_U)$.

В області частот двічі виродженого деформаційного коливання $\delta_s(SO_4^{2-})$ (450 см$^{-1}$) вільного SO_4^{2-}-іону в ІЧ-спектрі **8** слід відзначити появу двох чітко виражених плечей при 471 і 451 см$^{-1}$ та смуги позаплощинних коливань δ(CCH) при 485 см$^{-1}$. У спектрі КР коливання δ_s (SO_4^{2-}) ідентифіковані у вигляді лінії слабкої інтенсивності при 446 см$^{-1}$. Смуги валентних і деформаційних коливань аніону SO_4^{2-} в ІЧ-спектрах сульфатів **9** – **11** ідентифіковані шляхом порівняльного аналізу спектрів солей, вихідних бензиламінів, а також спектра **8** (табл. 3.8). Як випливає з табл. 3.8 внутрішні коливання SO_4^{2-}-іону представлені в ІЧ-спектрах повним можливим набором частот при знятті виродження коливань F_2 та E і активності коливань типу A_1, що може вказувати на нижчу симетрію аніону SO_4^{2-} в кристалах солей у порівнянні з T_d-симетрією вільного сульфат-аніону.

В ІЧ-спектрах солей **8** – **11** в області 3500 – 2000 см$^{-1}$ зафіксовано складні смуги валентних коливань зв'язків N–H груп $\overset{+}{N}H_3$, $\overset{+}{N}H_2$ та $\overset{+}{N}H$ [239, 241]. Слід відзна-

чити, що походження смуги при 2015 см$^{-1}$ у спектрі **8**, 2151 см$^{-1}$ – у спектрі **9**, 2265 см$^{-1}$ – у спектрі **10**, 2341 см$^{-1}$ – у спектрі **11** пояснюється наявністю сильних водневих зв'язків NH···O в кристалах солей і, згідно з даними [236], може служити ІЧ спектроскопічною "індикаторною міткою" участі бензиламонійних катіонів у Н-зв'язуванні. Характеристичні ножичні коливання амонійних груп $\delta(\mathrm{H\overset{+}{N}H})$ і $\delta(\mathrm{C\overset{+}{N}H})$ реєструються у відносно вузькій області спектру – 1650 – 1610 см$^{-1}$.

Таким чином, сполуки **8** та **9** характеризуються сильними водневими зв'язками між SO_4^{2-}-аніонами та бензиламонійними катіонами, подібно амонієвим сульфатам **8** та **9**, охарактеризованих вище ренгеноструктурно.

Результати термогравіметричного аналізу сполук **8** – **11** наведено у табл. 3.9. Згідно з даними табл. 3.9, відносна термічна стійкість синтезованих сульфатних солей зменшується у ряді в залежності від природи амонієвого катіону:

$$[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]^+ > [C_6H_5CH_2NH_3]^+ > [C_6H_5CH_2N(CH_3)_2H]^+ \approx [(C_6H_5CH_2)_2NH_2]^+.$$

Таблиця 3.9

Термічна стійкість бензиламонійних сульфатів

Сполука	Стадія процесу розкладу	Температура, °C			Втрата маси
		$t_п$	$t_к$	t_{max}	
$[C_6H_5CH_2NH_3]_2SO_4$	Перша (ендо)	210	320	280	69,9
	Друга (ендо)	390	550	460	7,9
	Третя (екзо)	550	660	600	7,9
$[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$	Перша (ендо)	240	370	300	64,3
	Друга (екзо)	390	660	600	17,0
$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2H]_2SO_4$	Перша (ендо)	90	140	100	16,2
	Друга (ендо)	140	250	170	18,2
	Третя (ендо)	300	385	350	46,6
	Четверта (екзо)	400	590	550	4,1
$[(C_6H_5CH_2)_2NH_2]_2SO_4$	Перша (ендо)	90	150	130	11,9
	Друга (екзо)	230	360	290	70,9
	Третя (екзо)	530	610	580	2,7

Представлений вище порядок амонієвих катіонів корелює з їхньою основністю (Додаток Г; табл. Г.1). Сполука **8** і діастереомер (за даними РСА) **9** стабільні на повітрі при нагріванні до температури 210 і 240 ^{0}C (табл. 3.9), відповідно, вище яких вони починають розкладатися (S-енантіомер сполуки **9**, згідно [255], починає розкладатися при 230 ^{0}C). Необхідно відзначити, що перші ефекти на термограмах **8** і **9** відповідають відщепленню фрагментів з однаковою масою ($M \approx 218$ г/моль), що пов'язано зі специфікою термолізу бензиламонійних сульфатів не залежно від складу (природу) катіону.

Таким чином, наведені дані демонструють нові приклади зазначеного в розділі 3.1 та роботах [191, 193, 202, 235, 256–259] ефекту стабілізації сульфат-аніону в складі солей алкіламонію, що є продуктами взаємодії в системах SO_2 – АМ – H_2O (АМ – різнозаміщенні алкіламіни) у присутності кисню повітря відповідно з формальною схемою:

$$2SO_2 + 4R_nNH_{3-n} + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2[R_nNH_{4-n}]_2SO_4. \quad (3.11)$$

З'ясування можливості реалізації процесу м'якого окислення SO_2 за наведених умов синтезу на більш широке коло амінних сполук описано далі у розділах 3.3 - 37.

3.3. Системи оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода

У розділі 1 було відзначено, що при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з етаноламінами $(HOCH_2CH_2)_nNH_{3-n}$ (n = 1 ÷ 3) у середовищі апротонних розчинників утворюються сполуки складу $SO_2{\cdot}2NH_2CH_2CH_2OH$, $SO_2{\cdot}NH(CH_2CH_2OH)_2$ і $SO_2{\cdot}N(CH_2CH_2OH)_3$. Згідно з даними методів pH-, редокс- і кондуктометрії [253, 260–266; розділи 4.2, 4.3], продуктами взаємодії у системах оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода є амонієві сульфіти, гідросульфіти і піросульфіти. Водночас будь-які дані про склад і властивості виділених в індивідуальному стані продуктів хемосорбції SO_2 водними розчинами етаноламінів у літературі відсутні. Причому, зважаючи на структурно підтверджені приклади виділення амонієвих сульфатів при здійсненні реакції SO_2 з водними розчинами алкіламінів та бензиламінів [191, 193,

202, 235, 256–259; розділи 3.1, 3.2], не можна апріорі виключити утворення амонієвих сульфатів і в разі систем за участю етаноламінів.

У даному розділі представлено результати виділення, вивчення складу та спектральних характеристик етаноламонійних гідросульфітів **12**, **14**–**19** та сульфіту **13** – продуктів взаємодії SO_2 з водними розчинами етаноламінів (MEA, MMEA, DMMEA, DEMEA, APMEA, DEA, MDEA та TEA), отриманих в індивідуальному стані за методиками, наведених у розділі 2.2.

При дослідженні термічної деструкції встановлено, що при випаровуванні в умовах реєстрації мас-спектрів електронної іонізації відбувається розпад сполук на вільну основу, воду і SO_2 (табл. 3.10). Зроблений висновок підтверджується наведеними нижче мас-спектрами, що являють собою суперпозицію мас-спектра вільної основи, що збігається з даними для DMMEA і DEMEA, а також з мас-спектром SO_2 [267].

Таблиця 3.10

Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з етаноламінами у водних розчинах

Сполука	Тип	Спектр
12	EI	$[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 100 %); $[M_{MEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 30, *I*, 55 %).
12	EI	$[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 16 %); $[M_{MMEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 44, *I*, 100 %).
14	EI	$[M_{DEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 74, *I*, 100 %); $[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 9 %).
15	EI	$[M_{MDEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 88, *I*, 100 %); $[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 27 %).
16	EI	$[M_{TEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 118, *I*, 100 %); $[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 4 %).
17	EI	$[M_{DMMEA}]^{+\cdot}$ (*m/z* 89, *I*, 8 %); $[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 24 %); $[M_{DMMEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 58, *I*, 100 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 11 %); *m/z* 44, *I*, 19 %; *m/z* 43, *I*, 8 %.
18	EI	*m/z* 117, *I*, 5 %; *m/z* 102, *I*, 7 %; $[M_{DEMEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 86, *I*, 100 %); $[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 26 %); *m/z* 58, *I*, 38 %; *m/z* 56, *I*, 6 %; *m/z* 42, *I*, 9 %.
19	EI	$[M_{APMEA}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 87, *I*, 15 %); *m/z* 74, *I*, 18 %; *m/z* 71, *I*, 5 %; *m/z* 70, *I*, 19 %; $[M_{SO_2}]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 65 %); *m/z* 57, *I*, 17 %; *m/z* 56, *I*, 23 %; $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 25 %); *m/z* 45, *I*, 8 %; *m/z* 44, *I*, 100 %; *m/z* 43, *I*, 7 %; *m/z* 42, *I*, 10 %; *m/z* 41, *I*, 9 %.

У мас-спектрах усіх вивчених зразків солей фіксується інтенсивний пік іонів $[M_{Am} – CH_2OH]^{+\cdot}$ (для сполук **13** – **18** з максимальною інтенсивністю) – характерних продуктів дефрагментації етаноламінів [216].

Результати аналізу коливальних спектрів сполук **12–19** наведені у табл. 3.11. Відомо [239], що вільний пірамідальний іон SO_3^{2-} відноситься до точкової групи C_{3v} і має чотири основних коливальних частоти: ν_1 (A_1) – 967 см$^{-1}$, ν_2 (A_1) – 620 см$^{-1}$, ν_3 (E) – 933 см$^{-1}$ та ν_4 (E) – 469 см$^{-1}$, причому внаслідок низької локальної симетрії іону SO_3^{2-} у кристалі, всі його основні коливання повинні бути активними в ІЧ- та КР-спектрах, а виродження коливань повинно повністю зніматися. Так, в ІЧ-спектрі **13** валентні коливання ν(SO) іону SO_3^{2-} (ν_1 і ν_3 відповідно) представлені смугою середньої інтенсивності з максимумом при 915 см$^{-1}$ та чітко вираженим плечем при 950 см$^{-1}$. У спектрі КР ці коливання проявляються у вигляді трьох ліній при 956, 905 і 878 см$^{-1}$: розщеплення лінії КР коливань $\nu_3(E)$ SO_3^{2-} на дві компоненти може вказувати на спотворення геометрії сульфіт-іонів у кристалічній гратці **13** і участь іону SO_3^{2-} в утворенні нерівноцінних Н-зв'язків типу OH···O та NH···O. Відповідно, появу двох смуг слабкої інтенсивності при 510 і 485 см$^{-1}$ в ІЧ-діапазоні та двох ліній при 502 і 485 см$^{-1}$ у спектрі КР солі **13** можна розглядати як результат розщеплення двічі вироджених позаплощинних деформаційних коливань $\nu_4(E)$ іону SO_3^{2-}. Симетричне деформаційне коливання δ_s (ν_2) іону SO_3^{2-} проявляється у спектрах **13** у вигляді досить інтенсивної смуги при 610 см$^{-1}$ (ІЧ) і слабкої лінії при 629 см$^{-1}$ (КР), відсутніх у спектрах вихідного ММЕА.

Переходячи до обговорення коливальних спектрів гідросульфітів **12**, **14–19**, відзначимо, що симетрія іону HSO_3^- знижена порівняно з іоном SO_3^{2-} до C_s, внаслідок чого смуги двічі вироджених коливань $\nu_3(E)$ та $\nu_4(E)$ розщеплюються на дві компоненти і всі шість коливань стають активними в ІЧ- і КР-спектрах. Показано [239], що перехід від SO_3^{2-} до HSO_3^- повинен призводити до зниження частот коливань ν(SO). Відповідно до вищесказаного, основні коливальні частоти аніону HSO_3^- у спектрах сполук **12**, **14–17** ідентифіковані наступним чином. В ІЧ-спектрах (область

Таблиця 3.11

Основні смуги поглинання ($см^{-1}$) у коливальних спектрах етаноламінів та продуктів їх взаємодії з SO_2

Сполука	ν(OH), ν(NH), ν($\overset{+}{N}H$)		ν(CN)		ν(SO)		$\delta_s(SO_3^{2-})$, $\delta_s(HSO_3^-)$		$\delta_{as}(SO_3^{2-})$, $\delta_{as}(HSO_3^-)$	
	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР	ІЧ	КР
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MEA	3355 с.ш. 3290 с.ш.		1170 пл.							
12	3118 сер.ш. 2490 сер.		1145 сер. 1130 сер.		920 с.		621 сер.		520 сл. 458 сер.	
MMEA	3570 сер. 3360 сл. 3281 сер.		1190 сл.							
13	3450 пл. 3200 сер.ш. 2480 сер.ш.	3026 сер. 2964 с.	1160 пл. 1145 сер.	1166 сл.	950 пл. 915 сер.	956 сер. 905 сер. 878 сл.	610 с.	629 сл.	510 сл. 485 сл.	502 сл. 485 сер.
DEA	3350 с.ш. 3200 сер.		1195 сер.							
14	3400 с.ш. 3230 сер. 3050 пл. 2580 сер. 2415 пл.		1155 сер.		920 с.		625 пл.		505 сл. 445 сл.	
MDEA	3636 пл. 3401 с. 3391 с.	3450 сл.	1195 сер.	1205 сл.						

Продовження табл. 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15	3400 сер. 3300 сер. 3160 сер. 2715 сл. 2580 сл.	3028 сер.	1165 сер.	1185 сл.	935 сер. 915 пл.	906 сл. 886 сл. 877 сл.	615 сер.	626 сл.	510 сер. 425 сл.	524 сл. 436 сер.
TEA	3550 с.ш. 3350 с.ш. 3000 с.ш.		1205 сер.							
16	3500 с.ш. 3050 пл. 2580 пл.		1170 сер.		920 с.		620 сер.		520 сер. 465 пл.	
DMEA	3362 сер.ш. 2944 с. 2861 с. 2821 с.		1178 сер.							
17	3362 с.ш. 3259 с.ш. 3046 сер. 2965 сл. 2880 сл. 2729 сер. 2528 сл 2485 сл.		1165 пл.		922 сер.		618 сер.		425 сер.	

Продовження табл. 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DEMEA	3355 сл.ш. 2969 сер. 2936 сер. 2875 сер. 2817 сер.		1200 сер.							
18	3346 сер.ш. 2988 сер. 2950 сл. 2888 сл. 2680 сер.ш. 2497 сл. 2497 сл.		1174 пл.				616 сер.		508 пл. 464 сл.	
APMEA	3360 д.с. 2934 с. 2848 с.		1180 сл.							
19	3364 сер.ш. 3022 сер.ш. 2965 сер.ш. 2837 сер.ш. 2834 сер.ш. 2532 сер.ш.		1146 сер.				633 сл. 625 сл.		517 сл. 503 сл.	

935–915 см$^{-1}$) три коливання ν (SO) представлені інтенсивною складною смугою з максимумом біля 920 см$^{-1}$ (**12**, **14**, **16** та **17**) або у вигляді смуги середньої інтенсивності при 935 см$^{-1}$ з чітко вираженим плечем при 915 см$^{-1}$ (**15**). Мабуть, як зазначено в [239], частоти ν(SO) занадто близькі, щоб їх можна було фіксувати окремо. Однак у КР-спектрі **15** ці коливання не змішуються і проявляються у вигляді трьох ліній різної інтенсивності – середньої при 906 см$^{-1}$ і слабких при 886 і 887 см$^{-1}$.

Поява в ІЧ-спектрах **12**, **14 – 19** нових синглетних смуг різної інтенсивності в області 625–615 см$^{-1}$ зумовлена деформаційними коливаннями $\delta_s(HSO_3^-)$. У КР-спектрі **15** цьому коливанню відповідає лінія слабкої інтенсивності при 626 см$^{-1}$. В області прояви позаплощинних деформаційних коливань (520–425 см$^{-1}$) в ІЧ-спектрах гідросульфітів спостерігаються по дві смуги (табл. 3.13), що також вказує на зняття виродження деформаційних коливань ν_4 (*E*), окрім солі **15** (одна смуга при 425 см$^{-1}$). У КР-спектрі **15** ці коливання фіксуються при 524 і 436 см$^{-1}$. Результатом зниження симетрії аніону при переході від сульфіту до гідросульфіту є значне розщеплення коливань ν_4 (*E*) у спектрах **12**, **14–16** (55–88 см$^{-1}$) порівняно з розщепленням у спектрі **13** (25 см$^{-1}$) [38].

Складна смуга коливання з розмитими максимумами в області 3500–2480 см$^{-1}$ в ІЧ-спектрах **12–19** віднесена до валентних коливань OH- та $\overset{+}{N}H$-груп амонієвих катіонів, включених до системи Н-зв'язків. Згідно з [241], низькочастотні компоненти в області 3100–2480 см$^{-1}$ ймовірно можуть бути віднесені до коливань з переважним внеском коливань $\nu(\overset{+}{N}H)$. Смуги коливань ν(CN) етаноламонійних катіонів в ІЧ-спектрах **12–19** ідентифіковані в області 1205–1130 см$^{-1}$ (табл. 3.13) [239], причому довгохвильове зміщення цих смуг на 45–13 см$^{-1}$ щодо їх положення у спектрах відповідних етаноламінів узгоджується з фактом N-протонування амінів.

Таким чином, за даними елементного аналізу та коливальної спектроскопії, препаративно виділені продукти взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами MEA, DEA, MDEA, TEA являють собою відповідні амонієві гідросульфіти, а найбільш високоосновний у вивченому ряді аміноспиртів MMEA утворює сульфітну форму. N,N-діалкілзаміщені похідні MEA (DMMEA, DEMEA) та APMEA – відпові-

дні дигідрати амонієвих гідросульфатів. Слід підкреслити, що витримування зазначених сполук на пов\ітрі протягом тривалого періоду (більше року) за звичайних умов не супроводжувалося їх перетворенням на відповідні амонієві сульфати.

3.4. Системи оксид сульфуру (IV) – аміногунідин – вода та оксид сульфуру (IV) – N-(2-гідроксиетил)етилендіамін – вода

Раніше нами отримано та охарактеризовано спектральними методами амонієві сульфіти і гідросульфіти етаноламонійних катіонів, що мають олієподібну консистенцію [195, 196; розділ 3.3]. Обмеженість відомих прикладів структурно вивчених сульфітних форм органічних катіонів – гідросульфіту тетраметилгуанідинію [83], пов'язана, очевидно, з тим, що сульфітні форми внаслідок автоокиснення легко переходять у сульфати [191, 193, 202, 235, 256–259; розділи 3.1–3.2, 3.5].

У даному підрозділі описані результати вивчення будови нових амонієвих сульфітів – моногідрату сульфіту аміногуанідинію (**20**) і моногідрату сульфіту N-(2-гідроксиетил)етилендіамонію (**21**), виділених як продукти взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними суспензією гідрокарбонату аміногуанідинію та розчином HEEDA (розділ 2.2) методами РСА, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії [197, 198].

У мас-спектрі сполуки **20** інтенсивний пік молекулярного іонів $[M_{AG}]^{+\cdot}$ (табл. 3.12). Характеристики продуктів дефрагментації HEEDA у мас-спектрі EI **21** та табульованому мас-спектрі HEEDA [268] знаходяться в добрій відповідності; у мас-спектрі FAB **21** - димер $[2M_{HEEDA}+S-2H]^{+}$ та ряд осколкових іонів (табл. 3.12).

Будову сполуки **20** доведено за даними РСА. Координати атомів, основні геометричні характеристики і параметри водневих зв'язків структури приведені у Додатку Д (табл. Д.12 – Д.14).

Взаємне розташування базисних одиниць речовини **20** показано на рис. 3.8. У всіх аміногуанідинієвих фрагментів кінцеві гідразинові атоми нітрогену знаходяться у пірамідальному оточенні, в інших NH- і NH_2-групах спостерігається планарне ото-

чення атома нітрогену. Кожна з аміногуанідинієвих груп є плоскою в межах 0,02Å. Атоми сульфуру в сульфіт-іоні мають пірамідальну конфігурацію.

Таблиця 3.12

Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з аміногунідином N-(2-гідроксиетил)етилендіаміном та у водних розчинах

Сполука	Тип	Спектр
20	EI	$[M_{AG}]^{+\cdot}$ (*m/z* 74, *I*, 94 %); $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 74 %); *m/z* 57, *I*, 23 %; $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 25 %); *m/z* 44, *I*, 19 %; *m/z* 43, *I*, 64 %; *m/z* 42, *I*, 14 %; *m/z* 32, *I*, 100 %.
21	EI	*m/z* 87, *I*, 6 %; *m/z* 75, *I*, 11 %; $[M_{HEEDA}–CH_2OH+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 74, *I*, 56 %); *m/z* 65, *I*, 6 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 14 %); *m/z* 57, *I*, 41 %; *m/z* 56, *I*, 24 %; *m/z* 45, *I*, 52 %; *m/z* 46, *I,* 9 %; *m/z* 43, *I*, 10 %; *m/z* 34, *I*, 12 %; *m/z* 32, *I*, 100 %; *m/z* 30, *I*, 92 %.
21	FAB	$[2M_{HEEDA}+S-2H]^+$ (*m/z* 238, *I* = 78 %); *m/z* 165, *I*, 11 %; *m/z* 130, *I*, 8 %; *m/z* 124, *I*, 18 %; *m/z* 115, *I*, 20 %; *m/z* 107, *I*, 35 %; *m/z* 106, *I*, 31 %; *m/z* 90, *I*, 38 %; *m/z* 89, *I*, 48 %; *m/z* 88, *I*, 16 %; *m/z* 77, *I*, 45 %; *m/z* 76, *I*, 16 %; *m/z* 69, *I*, 12 %; *m/z* 68, *I*, 25 %; *m/z* 55, *I*, 19 %.

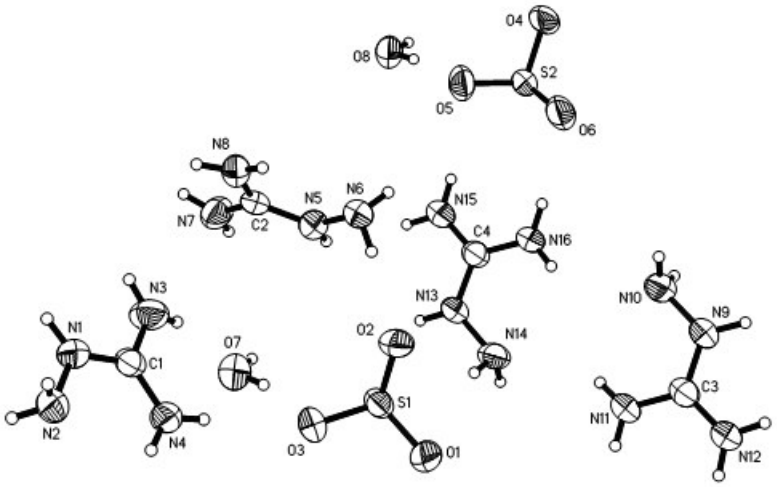


Рис. 3.8. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3\cdot H_2O$ (рівень ймовірності 50%).

У кристалічній структурі **20** спостерігається утворення великої кількості водневих зв'язків за участю аміногуанідинієвих груп, сульфіт-іонів і молекул води (рис. 3.9). За рахунок Н-зв'язків у кристалі утворюється тривимірний каркас.

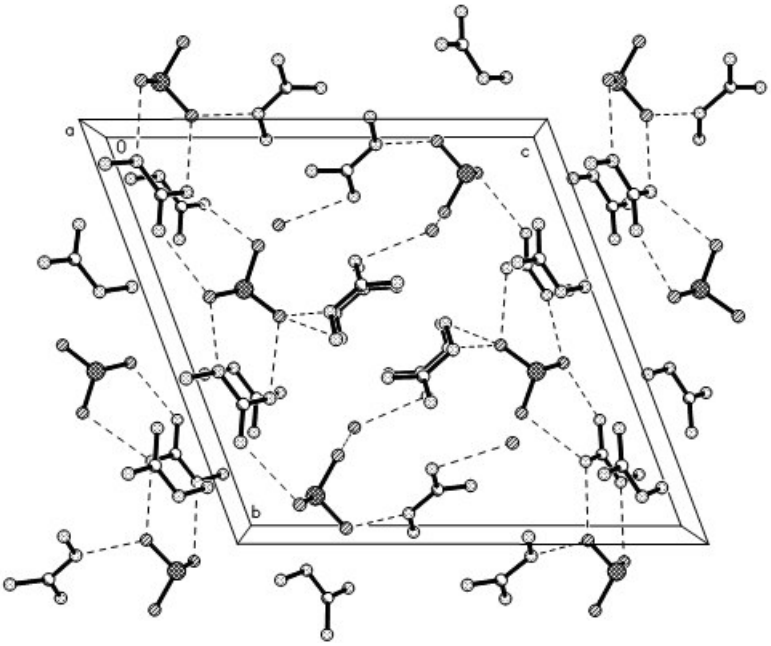


Рис. 3.9. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків у структурі $[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3 \cdot H_2O$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Будову сполуки **21** встановлено рентгеноструктурним аналізом. Координати атомів, основні геометричні характеристики і параметри водневих зв'язків $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3 \cdot H_2O$ приведені в Додатку Д (табл. Д.15–Д.17). На рис. 3.10 показана схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у незалежній частині комірки. Як видно на рис. 3.10, у незалежній частині комірки знаходиться катіон $C_4H_{14}N_2O^{2+}$, сульфіт-іон SO_3^{2-} і молекула води. При упаковці цих базисних одиниць у кристалічній структурі утворюється система водневих зв'язків за участю всіх атомів гідрогену, пов'язаних з атомами оксигену або нітрогену (Додаток Д; табл. Д.17). Кінцева амонійна група (атом N(2)) утворює водневі зв'язки з трьома найближчими сульфіт-іонами, а NH_2-група атома N(1) – водневі зв'язки з двома сульфіт-іонами, причому зв'язок з одним з цих іонів є "вилочним" (Додаток Д; табл. Д.17). Молекули води утворюють водневі зв'язки як з гідроксильною групою катіо-

ну, так між собою. Система водневих зв'язків, що спостерігається в структурі **21**, є тривимірною, як видно з рис. 3.11.

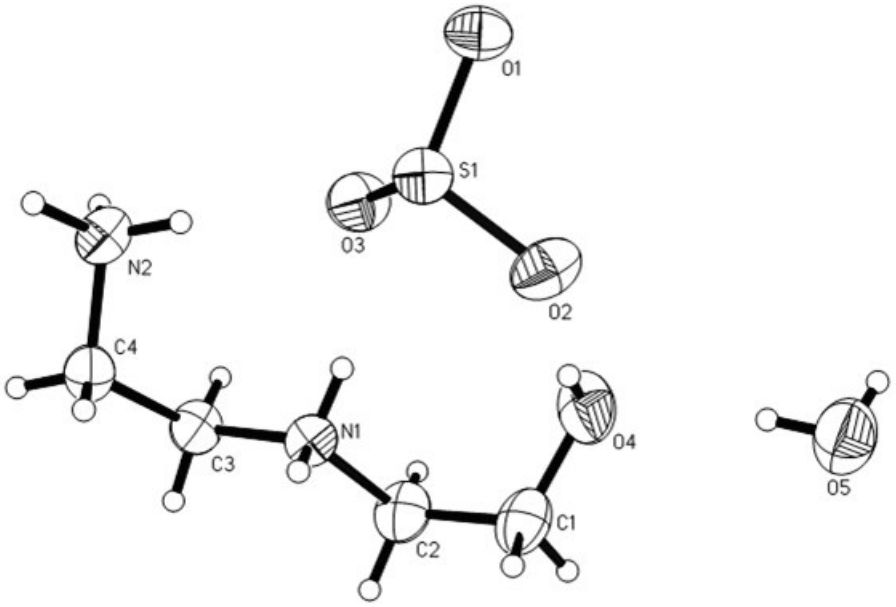


Рис. 3.10. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3 \cdot H_2O$ (рівень ймовірності 50%).

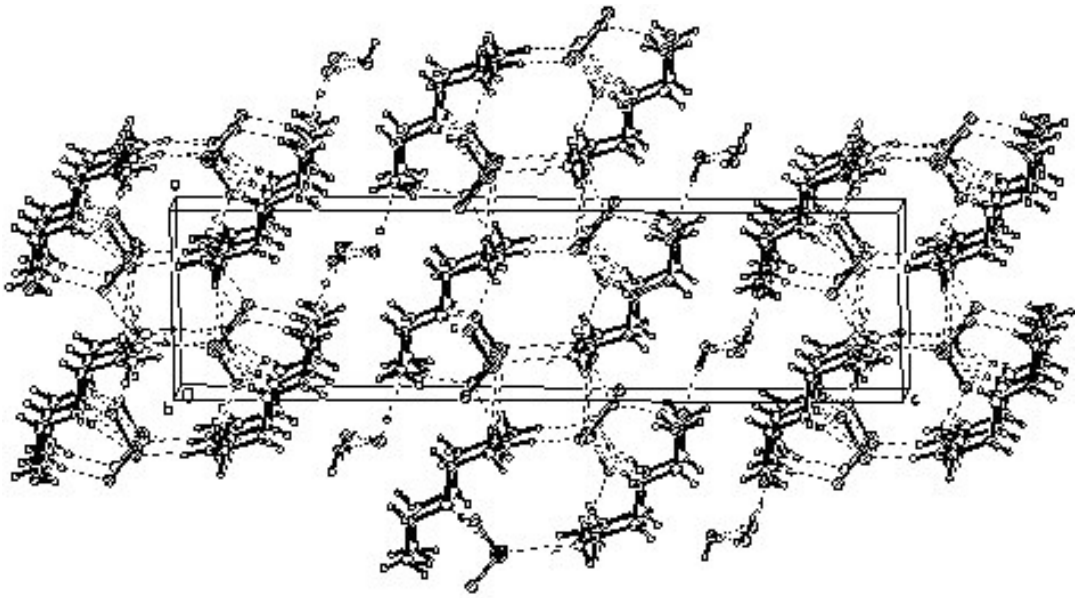


Рис. 3.11. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків у структурі $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3 \cdot H_2O$. Н-зв'язки зображені штриховими лініями.

Результати аналізу ІЧ-спектрів сполук **20** та **21** наведені у табл. 3.13 та 3.14, відповідно. Віднесення коливань катіону аміногуанідинію проведено з використанням даних [269, 270]; в ІЧ-спектрах HEEDA та **21** – за допомогою [239, 241, 271]. Широка інтенсивна смуга в ІЧ-спектрі **20** з чітко вираженими шістьма максимумами

в області 3420 – 2500 см$^{-1}$ пов'язана з коливаннями ν(OH) і ν(NH) молекул води і катіону аміногуанідинію. Походження мультиплетної смуги з максимумами при 2361, 2349 і 2332 см$^{-1}$ пояснюється, очевидно, наявністю Н-зв'язків типу HOH···OSO_2 у структурі амонієвого сульфіту. Інтенсивні смуги поглинання з розмитими максимумами при 3401 і 3014 см$^{-1}$ в ІЧ-спектрі **21** віднесені до валентних коливань ν(OH) і ν(NH) "амонієвого" катіону і молекули води, що беруть участь в системі Н-зв'язків.

Таблиця 3.13

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) ІЧ-спектрі 20

ІЧ-спектр	Віднесення*
3420 пл. 3402 с. 3300 с. 3167 сер. 3020 пл. 2873 сер.	ν(NH), ν(OH)
2361 сер. 2349 сер. 2332 сер.	ν(OH···OSO_2)
1708 пл. 1671 с.	δ(NH_2), δ(HOH)
1461 сер. 1420 сл. 1383 сл.	δ(CNH), ν(CN)
1250 пл. 1223 сер. 1116 сер.	ν(NN), ν(CN), $\nu_s(CN_3)$, ρ(NH_2), δ(CNH)
1084 пл. 1008 сер. 931 с.	$\nu_{as+s}(SO_3^{2-})$
771 сер. 711 сер.	ω(NH_2), δ(CN_3)
672 пл. 666 пл. 620 сер.	$\delta_s(SO_3^{2-})$, ρ(NH_2), δ(NCN), δ(CNN), γ(H_2O)
577 сер.	τ(NH_2), δ(CNH), δ(CN_3)
506 пл. 483 сер.	$\delta_d(SO_3^{2-})$

* деформаційні: δ – ножничні, ω – віяльні, τ (t) – крутильні, ρ (r) – маятникові, γ – лібраційні

В інтервалі 1750 – 1500 см$^{-1}$ спостерігається інтенсивна смуга при 1671 см$^{-1}$ з плечем при 1708 см$^{-1}$, що, ймовірно, відносяться до характерних для цієї області перекриваючих ножничних коливань NH-груп і молекул води. Відповідно до [269, 270] смуги близько 1461, 1420 та 1383 см$^{-1}$ можуть бути віднесені до змішаних валентно-деформаційних коливань ν(CN) і δ(CNH).

Згідно з [239] коливання пірамідального SO_3^{2-}-іону (ідеалізована симетрія C_{3v}) в ІЧ-спектрах проявляються у вигляді трьох характеристичних груп смуг. Перша

Таблиця 3.14

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ-спектрах HEEDA та 21

HEEDA [271]	Віднесення	**21**
3170 сер. 2828 с.	ν(NH), ν(OH)	3401 д.с. ш. 3014 д.с.ш.
1602 сер.	δ(NH_2), δ(HOH),δ(CNH)	1624 с.
1453 сер. 1359 сер.	δ(CNH), ν(CN)	1496 сер. 1454 сер. 1329 сл.
	ω(NH)	1234 сл.
1178 сл. 1127 с. 1054 д.с.	ν(CO), ν(CN), ρ(NH_2), δ(CNH)	1125 д.с.
	$\nu_{as,\,s}(SO_3^{2-})$	1004 сер. 983 сер. 966 сер. 920 сер.
771 с.	ω(NH_2)	783 сл.
	$\delta_s(SO_3^{2-})$, ρ(NH_2), γ(H_2O)	663 пл. 619 д.с.
	τ(NH_2), δ(CNH), δ(CN_3)	579 сл.
	$\delta_d(SO_3^{2-})$	516 сл. 487 сл.

* деформаційні: δ – ножничні, δ_d – позаплощинні, ω – віяльні, τ(t) – крутильні, ρ(r) – маятникові, γ – лібраційні

група – смуги симетричних та асиметричних двічі вироджених коливань ν_s(SO) (A_1) і ν_{as}(SO) (E) при 967 і 933 см$^{-1}$ відповідно. У спектрі **20** до цих коливань слід віднести інтенсивну смугу з максимумом при 931 см$^{-1}$, смугу середньої інтенсивності близько 1008 см$^{-1}$ і плече біля 1084 см$^{-1}$. Аналогічні смуги відсутні в ІЧ-спектрах хлориду і гідрокарбонату аміногуанідинію. Наявність в ІЧ-спектрах сполуки **20** трьох смуг поглинання ν(SO) замість очікуваних двох для вільного SO_3^{2-}-іону узгоджується з даними РСА та свідчить про зниження симетрії іону.

Смуга симетричних деформаційних коливань сульфіт-аніону $\delta_s(SO_3^{2-})$ (A_1) в ІЧ-спектрі сполуки **20** при 620 см$^{-1}$. Крім того, в спектрі спостерігається широка структурована смуга в області 672 – 666 см$^{-1}$, яка відповідаю як коливанням $\delta_s(SO_3^{2-})$, так і лібраційним коливанням молекул води γ(H_2O) та деформаційним коливаням катіону. Це свідчить про нерівноцінність зв’язків сульфіт-аніонів з катіонами аміногуанідінію.

Смуги в низькочастотній області спектру відносяться до двічі вироджених позаплощинних деформаційних коливань $\delta_d(SO_3^{2-})$ (*E*) при 483 см$^{-1}$ з плечем при 506 см$^{-1}$, що свідчить про незначне викривлення пірамідальної геометрії сульфіт-іону в структурі **20**.

У спектрі **21** валентні коливання $\nu_{as,s}(SO_3^{2-})$ проявляються у вигляді серії смуг середньої інтенсивності при 1004, 983, 966 і 920 см$^{-1}$, відсутніх у спектрі HEEDA (табл. 3.14). Смуга деформаційних коливань аніону δ_s (SO_3^{2-}) включена, очевидно, до складної інтенсивної смуги при 619 см$^{-1}$, двічі вироджені позаплощинні деформаційні коливання аніону δ_d (SO_3^{2-}) ідентифіковані у вигляді малоінтенсивних смуг при 516 і 487 см$^{-1}$.

Таким чином, продуктами взаємодії в розчинах SO_2 – $H_2NC(=NH)NHNH_2$ – H_2O та SO_2 – $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ – H_2O є моногідрати сульфітів аміногуанідинію та N-(2-гідроксиетил)етилендіамонію складу $[CN_4H_7]_2SO_3{\cdot}H_2O$ та $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3{\cdot}H_2O$, відповідно. Структура амонієвих сульфітів стабілізована системою Н-зв'язків. Залучення аніону SO_3^{2-} до міжіонних Н-зв'язків призводить до зниження його симетрії щодо C_{3v}, що супроводжується ускладненням ІЧ-спектру сполук в області проявляння валентних і деформаційних коливань аніону.

3.5. Системи оксид сульфуру (IV) – трис(гідроксиметил)амінометан – вода

У даному підрозділі описані результати вивчення будови і спектральних характеристик нових амонієвих сульфату (**22**) та сульфіту (**23**) N-трис(гідроксиметил)метиламоніуму, виділених як продукти взаємодії в системах SO_2 – TRIS – H_2O – O_2 [199] та SO_2 – TRIS – H_2O [200], відповідно.

Будова синтезованих сполук **22** та **23** встановлена методами РСА та ІЧ(КР)-спектроскопією з урахуванням даних мас-спектрометрії.

Мас-спектр EI **22**: $[M_{TRIS}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (m/z 90, I, 100 %); m/z 72, I, 24 %; m/z 60, I,

53 %; m/z 44, I, 18 %; m/z 42, I, 43 %; m/z 30, I, 40 %.

У мас-спектрі сполуки **22** фіксується інтенсивний пік іонів $[M_{TRIS}– CH_2OH]^{+\cdot}$ з максимальною інтенсивністю, як і у випадку солей **13 – 18,** – характерних продуктів дефрагментації етаноламінів [216].

Будова сполуки **22** доведено рентгеноструктурним дослідженням. Координати атомів, основні геометричні характеристики і параметри водневих зв'язків структури **22** приведені у Додатку Д (табл. Д.8–Д.10).

Взаємне розташування структурних одиниць речовини **22** показано на рис. 3.12. Структура **22** цікава тим, що в загальному положенні в незалежній частині елементарної комірки знаходиться тільки один базисний катіон $C_3H_{12}NO_3^+$ (атоми N_1, C_{1-4}, O_{7-9} і пов'язані з ними атоми гідрогену на рис. 3.12), другий катіон знаходиться на осі третього порядку, а обидва сульфат-іони знаходяться в окремих положеннях на осях третього порядку і в центрах симетрії, що свідчить про їх розупорядкованність. У результаті для формульної одиниці речовини $[C_3H_{12}NO_3^+]_2(SO_4^{2-})$ спостерігається нетипове для тригональної комірки число таких одиниць Z = 4. Розташування сульфат-іонів (більш важких розсіювальних одиниць) в окремих положеннях призводить до появи псевдоперіоду $a'=a/2$, а їх розупорядкування призводить до помітного підвищення дифузного фону розсіяного рентгенівського випромінювання, в результаті чого число спостережуваних відображень з $I_{hkl}>2\sigma(I)$ є невеликим, незалежно від часу експозиції при зйомці.

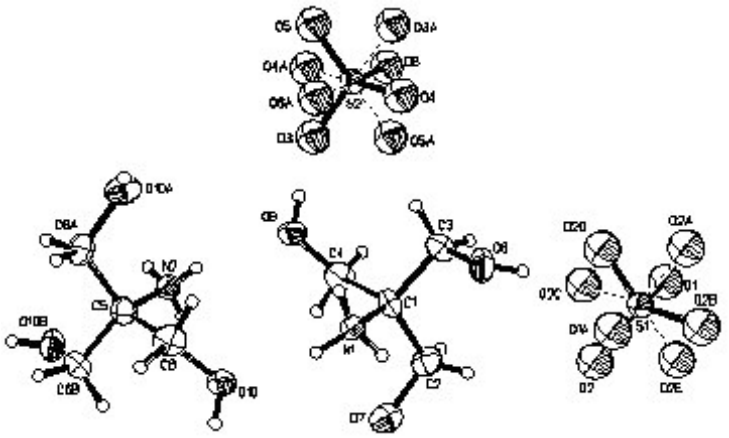


Рис. 3.12. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_4$ (рівень ймовірності 50%). Симетрично еквівалентні атоми позначені буквами A–E. Зв'язки у розупорядкованих компонентах сульфат-іонів показані штрихами.

Упаковка структурних одиниць $[C_3H_{12}NO_3^+]_2(SO_4^{2-})$ у гратці **22** показана на рис. 3.13. Видно, що тривимірна сітка водневих зв'язків у кристалі (див. також табл. Д.10) утворюється тільки між катіонами, сульфат-іони в цих зв'язках не беруть участь, що узгоджується з фактом разупорядковування аніонів у структурі.

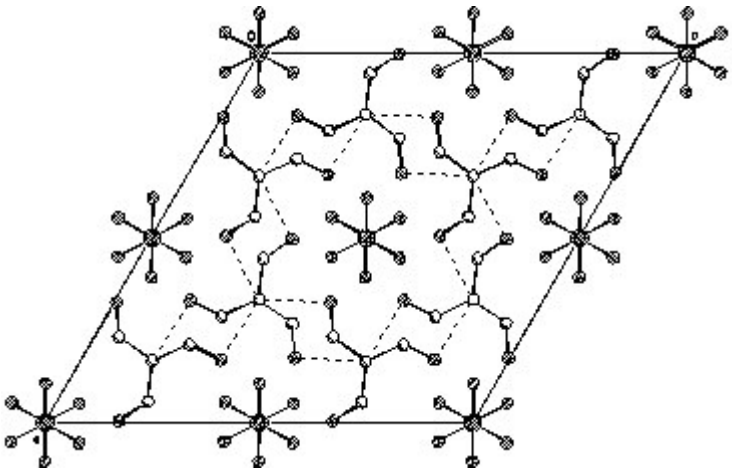


Рис. 3.13. Проекція *xy0* структури **22** (атоми гідрогену не показані). Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Взаємне розташування базисних одиниць $[C_3H_{12}NO_3^+]_2(SO_3^{2-})$ речовини **23** показано на рис. 3.14, а їх упаковка у гратці – на рис. 3.15. На відміну від **22,** тривимірна сітка водневих зв'язків у кристалі **23** утворюється між катіонами і сульфіт-іонами.

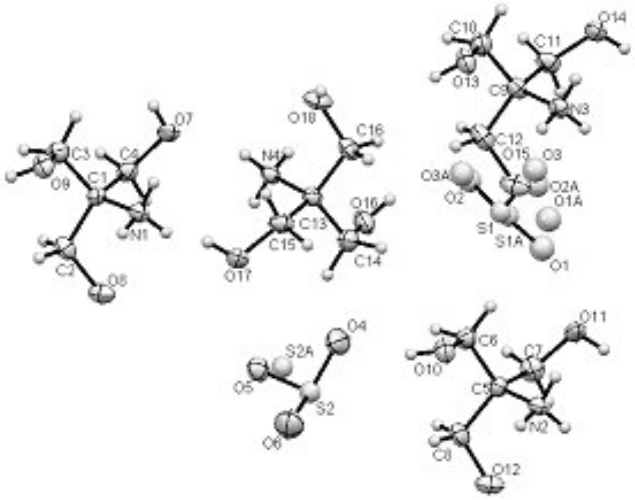


Рис. 3.14. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_3$ (рівень ймовірності 50 %).

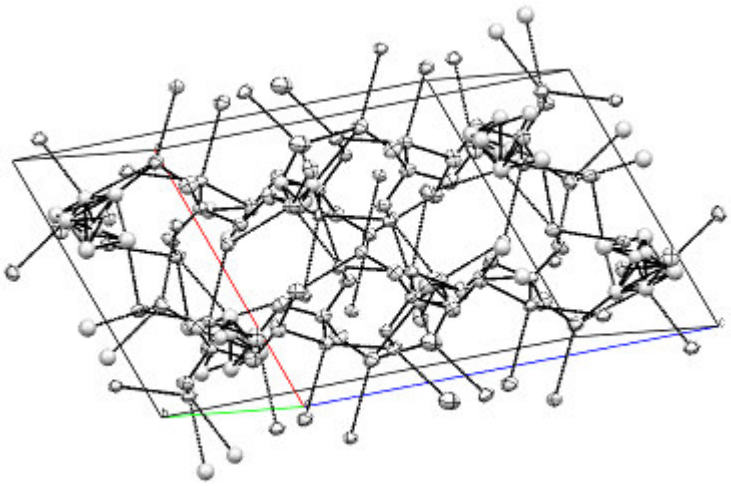


Рис. 3.15. Проекція *xy0* структури $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_3$ (атоми гідрогену не показані). Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

У кристалічній структурі **22** іони SO_4^{2-} викривлені (локальна симетрія C_1), (по розташуванню сульфат-іонів в структурі, їх симетрія C_{3i}), що призводить до зміни правил відбору в ІЧ- і КР-спектрах солі. Результати аналізу коливальних спектрів TRIS і сполук **22** та **23** наведені в табл. 3.15. У КР спектрі **22** в області частот асиметричних валентних коливань іону SO_4^{2-} проявляються лінії середньої інтенсивності (1129, 1036 см$^{-1}$) та інтенсивна лінія (1056 см$^{-1}$), які можна віднести до компонентів розщеплення тричі виродженого коливання ν_3 (F_2). В ІЧ-спектрі їм відповідають смуга середньої інтенсивності при 1131 см$^{-1}$ і сильна складна смуга близько 1036 см$^{-1}$, що включає, очевидно, коливання ν(CO) і ν(CN). Причому, ці смуги не проявляються у спектрах чистого TRIS.

Зниження симетрії іону SO_4^{2-} у кристалі **22** супроводжується появою в його ІЧ-спектрі смуги повносиметричного валентного коливання ν_1 (A_1) при 990 см$^{-1}$ (табл. 3.15), якому у спектрі КР відповідає лінія при 978 см$^{-1}$.

Три компоненти асиметричного деформаційного коливання ν_4 іону SO_4^{2-} проявляються в ІЧ-спектрі **22** у вигляді досить інтенсивної дублетної смуги з максимумами при 618 і 598 см$^{-1}$ і чітко вираженого плеча при 578 см$^{-1}$. У спектрі КР зазначені коливання присутні у вигляді двох ліній середньої інтенсивності при 607 і 580 см$^{-1}$.

Таблиця 3.15

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) у коливальних спектрах TRIS, 22 та 23

TRIS	Віднесення*	$(TRISH)_2SO_4$ (**22**)		$(TRISH)_2SO_3$ (**23**)
ІЧ		ІЧ	КР	ІЧ
1	2	3	4	5
3370 с. 3330 пл. 3300 с. 3200 сер.ш.	$\nu(OH)$, $\nu_{as,s}(NH_2)$, $\nu(\overset{+}{N}H_3)$	3400 с.ш. 3290 пл. 3230 с.ш. 3000 с.	3096 сер.	3228 с. 3085-2927 д.с.ш.
2670 сер.ш.	$\nu(\overset{+}{N}H_3)$	2705 пл. 2600 пл. 2365 сер.	2771 сер.	2708 с. 2602 сер. 2576 сер. 2500 пл. 2384 пл.
1600 с.	$\delta_{as,s}(NH_2)$, $\delta_{as,s}(\overset{+}{N}H_3)$	1632 с. 1552 с.	1648 сл.	1634 с. 1550 с.
1500 пл. 1400 сл.	$\delta(CNH)$			1459 сер. 1428 сер. 1413 сл.
1340 сер. 1310 сер. 1295 сер. 1260 сл.	$\delta(COH)$, $t(CH_2)$, $\rho(\overset{+}{N}H_3)$, $\nu(CC)$	1343 сл. 1295 сер. 1245 сл.	1306 сер.	1293 с.
1215 сер.	$\omega(NH_2)$, $\omega(\overset{+}{N}H_3)$	1195 пл.	1206 сер.	1216 сл. 1197 сл.
1175 сер.	$\omega(CH_2)$	1150 сер.	1154 сл.	1145 пл.
1090 сер. 1075 сер. 1040 с.	$\nu(CO)$, $\nu(CN)$, $\nu_3(SO_4^{2-})$	1131 сер. 1065 с. 1036 с.	1129 сер. 1066 сер. 1056 с. 1036 сер.	1119 с. 1057 с. 1030 д.с.
1020 сер.	$\nu(CC)$			
	$\nu_1(SO_4^{2-})$	990 сер.	978сер.	
	$\nu_{as,\ s}(SO_3^{2-})$			1030 д.с. 979 сл. 945 д.с. 910 сл.

Продовження табл. 3.15

1	2	3	4	5
960 сер. 915 сл. 890 сер. 805 сер.	$\rho(NH_2)$, $\rho(\overset{+}{N}H_3)$, $\rho(CH_2)$	944 с. 915 сер. 870 сер.	965 с. 925 сер. 914 сер.	945 д.с. 910 сл. 856 сер.
785 сер. 630 сер.	δ(COH), δ(CCC), t(CO)	787 сл. 686 сл. 670 сл.	765 с. 696 сер.	790 пл. 762 пл. 734 сер. 649 сл.
	$\nu_4(SO_4^{2-})$	618 сер. 598 сер. 578 пл.	607 сер. 580 сер.	
	$\delta_s(SO_3^{2-})$			619 сер.
520 сл. 470 сл. 445 сл.	δ(NCC), δ(CCO), $\nu_2(SO_4^{2-})$ $\delta_d(SO_3^{2-})$	526 сл. 514 сл. 490 сл. 423 сл.	 456 сл. 411 сл.	 519 сл. 503 сер. 467 сл. 429 сер.

* деформаційні: δ – ножничні, δ_d – позаплощинні, ω – віяльне, τ (t) – крутильне, ρ (r) – маятникове

Для **22** в області 526 – 423 см$^{-1}$, характерної для частот симетричних деформаційних коливань іона SO_4^{2-} і позаплощинних деформаційних коливань катіону, містить чотири малоінтенсивні смуги (табл. 3.15), тоді як у спектрі КР виявлені тільки дві лінії слабкої інтенсивності при 456 і 411 см$^{-1}$. Це дозволяє віднести смуги в ІЧ-спектрі при 490 і 423 см$^{-1}$ до розщеплених компонентів коливання ν_2 (*E*), а смуги 526 і 514 см$^{-1}$ – до скелетних коливань катіону, які в спектрах КР, як правило, не виявляються.

В ІЧ-спектрі солі **23** валентні коливання $\nu_{s,as}$(SO) іону SO_3^{2-} (ν_1 та ν_3 відповідно) знаходятьсяугами в області 1039 – 910 см$^{-1}$. Дві смуги середньої інтенсивності при 503 і 429 см$^{-1}$, та дві слабкої при 519 і 467 см$^{-1}$, очевидно, зумовлені коливаннями δ(NCC), δ(CCO) і $\delta_d(SO_3^{2-})$. Симетричне деформаційне коливання δ_s (SO_3^{2-}) (ν_2)

іону SO_3^{2-} проявляється у вигляді смуги середньої інтенсивності при 619 $см^{-1}$.

З власних коливань катіону в ІЧ-спектрах **22** та **23** відзначимо наявність широких смуг ν(OH) з максимумом близько 3400 $см^{-1}$, високочастотний зсув яких при переході від спектра TRIS до спектру **22** зумовлений перерозподілом системи Н-зв'язків. В області 3290 – 2365 $см^{-1}$ спостерігаються широкі структуровані смуги валентних коливань $\overset{+}{N}H_3$-груп, що беруть участь в Н-зв'язуванні. Коливання $\delta_{as,s}(\overset{+}{N}H_3)$ проявляються у вигляді двох інтенсивних смуг при 1632 (1634) та 1552 (1550) $см^{-1}$. У спектрі КР коливанням $\nu(\overset{+}{N}H_3)$ відповідають лінії середньої інтенсивності при 3096 і 2771 $см^{-1}$; малоактивні в спектрах КР коливання $\delta(\overset{+}{N}H_3)$ фіксуються у вигляді лінії слабкої інтенсивності при 1648 $см^{-1}$.

Таким чином, співставлення даних РСА та ІЧ(КР)-спектроскопії показують, що продуктами взаємодії в розчинах SO_2 – $(HOCH_2)_3CNH_2$ – H_2O – O_2 та SO_2 – $(HOCH_2)_3CNH_2$ – H_2O є відповідні амонієві сульфат та сульфіт з тривимірними сітками водневих зв'язків.

Термоліз сполуки **22** супроводжується плавленням солі (ендоефект при 130 – 155 °C, без втрати маси) з подальшим елімінуванням у газову фазу 1 моль H_2SO_4 (продуктів її розкладання; ендоефект при 225 – 260 °C, $\Delta m_{експ.}$ = 27,5%, $\Delta m_{розр.}$ = 28,8%) [49] і продуктів деструкції TRIS (ендоефект при t_{max} = 285 °C). Звертають на себе увагу очевидні аналогії в термохімічній поведінці солей **22** і $[TRISH]_2SiF_6$ [272]: гексафторосілікат плавиться (ендоефект при 145 – 161 °C) і розкладається з виділенням в газову фазу 1 моля SiF_4 і 2 молей HF (ендоефект при 200 – 268 °C). Теплові ефекти в більш високій області температур пов'язані з процесами кипіння і розкладання TRIS. Зазначений факт узгоджується з близькістю кислотних характеристик сірчаної і кремнефтороводневої кислот і, як наслідок, практично однаковою термічної стійкістю відповідних амонієвих солей.

Амонієвий сульфіт **23** на повітрі поступово (протягом одного тижня) автоокиснюється до сульфату **22.** Відзначимо, що структурно близькі до TRIS етаноламіни в аналогічних умовах при взаємодії з оксидом сульфуру (IV) утворюють гідросульфі-

тні (сульфітні) амонієві солі [195, 196, 198; розділи 3.3, 3.4].

3.6. Системи оксид сульфуру (IV) – діаміни (триамін, морфолін) – вода

У даному підрозділі описані результати вивчення будови і спектральних характеристик амонієвих солей $[H_3NCH_2CH_2NH_3]SO_4$ (**24**), $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]SO_4$ (**25a**) $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]S_2O_6{\cdot}H_2O$ (**25b**), $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_3{\cdot}H_2O$ (**26a**), $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]S_2O_6$ (**26b**), $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_4{\cdot}H_2O$ (**26c**), $[HN(C_2H_4)_3NH]SO_4{\cdot}0{,}5H_2O$ (**27**), $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4{\cdot}2H_2O$ (**28**), $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2S_2O_6$ (**29a**), $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$ (**29b**) та $[O(C_2H_4)_2NH_2]_2SO_4{\cdot}H_2O$ (**30**), виділених як продукти взаємодії в системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2 [201, 202, 257] (АМ – EDA, TMEDA, Pz, DABCO, HMDA, DETA та Mf) за методиками, описаними в розділі 2.2.

У мас-спектрах сполук **24**, **28**, суміші солей **29a**, **29b** та **29c** (табл. 3.16) спостерігається характерна для 1-*н*-алкіламінів дефрагментація [216] з утворенням іона $[CH_2{=}NH_2]^{+\cdot}$, пік якого має максимальну інтенсивність для сполук **24** та **28**. Характеристики продуктів фрагментації Pz у мас-спектрі суміші його амонієвих солей **26a**, **26b** та **26c** і табульованому мас-спектрі Pz [216] знаходяться у хорошій відповідності. Подібне простежується з TMEDA, DABCO та Mf [272–274].

За даними РСА, сполуки **24** та **27** є сульфатами етилендіамонію та триетилендіамонію, відповідно, структурно охарактеризовані раніше [275]. У разі TMEDA утворюється продукт, що є сумішшю амонієвих дигідрату сульфату **25a** і моногідрату дитіонату **25b**. Структура **25a** також описана в літературі [276] і нижче не обговорюється. У структурі **25b** (рис. 3.16) катіон і аніон знаходяться в центрах симетрії, молекула води – у загальному положенні, довжини зв’язків і валентні кути знаходяться у звичайних для таких сполук межах. При упаковці в кристалі **25b** утворюється двовимірна система водневих зв’язків (рис. 3.17; табл. Д.19), за рахунок яких в структурі спостерігаються шари в площинах (001). Згідно з розрахунком порошкової

рентгенограми продукту реакції, сполуки **25a** і **25b** містяться в ньому в приблизно однакових кількостях (**25a** : **25b** = 46 : 54).

Таблиця 3.16

Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з діамінами (триаміном, морфоліном) у водних розчинах

Сполука	Тип	Спектр
24	EI	$[SO_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 64, *I*, 42 %); $[M_{EDA}]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 60, *I*, 5 %); $[M_{EDA}–H]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 59, *I*, 5 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 48, *I*, 19 %); $[CH_3CH=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 44, *I*, 5 %); *m*/*z* 43, *I*, 10 %; *m*/*z* 42, *I*, 8 %; $[CH_2=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 30, *I*, 100 %)
25a+25b	EI	$[M_{TMEDA}]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 116, *I* = 25 %); *m*/*z* = 72, *I* = 23 %; *m*/*z* = 71, *I* = 16 %; *m*/*z* = 70, *I* = 10 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 64, *I* = 30 %); *m*/*z* = 59, *I* = 24 %; *m*/*z* = 58, *I* = 100 %; *m*/*z* = 57, *I* = 20 %; $[SO]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 48, *I* = 22 %); $[CH_3CH=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 44, *I* = 15 %); *m*/*z* = 43, *I* = 16 %; *m*/*z* = 42, *I* = 25 %; $[CH_2=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 30, *I* = 20 %)
26a+26b+26c	EI	$[M_{TMEDA}]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 86, *I* = 34 %); $[M_{TMEDA}–H]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 85, *I* = 28 %); *m*/*z* = 80, *I* = 28 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 64, *I* = 24 %); $[CH_2CH_2NH=CH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 57, *I* = 30 %); $[CH_2=CHNH=CH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 56, *I* = 31 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 48, *I* = 17 %); $[CH_2=NHCH_3]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 44, *I* = 100 %); $[CH_2=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* = 30, *I* = 31 %)
27	FAB	$[M_{DABCO}+H]^+$ (*m*/*z* 113, *I*, 100 %); $[M_{DABCO}]^+$ (*m*/*z* 112, *I*, 34 %); $[M_{DABCO}–H]^+$ (*m*/*z* 111, *I*, 10 %); *m*/*z* 84, *I*, 5 %.
28	EI	*m*/*z* 87, *I*, 13 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 64, *I*, 16 %); *m*/*z* 56, *I*, 15 %; $[CH_3CH=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 44, *I*, 10 %); $[CH_2=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 30, *I*, 100 %)
29a+29b		*m*/*z* 73, *I*, 8 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 64, *I*, 17 %); *m*/*z* 56, *I*, 100 %; *m*/*z* 55, *I*, 6 %; $[SO]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 48, *I*, 5 %); $[CH_3CH=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 44, *I*, 19 %); *m*/*z* 43, *I*, 5 %; *m*/*z* 42, *I*, 7%; *m*/*z* 41, *I*, 5 %; $[CH_2=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 30, *I*, 22%)
30	EI	$[M_{Mf}]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 87, *I*, 66 %); $[M_{Mf}–H]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 86, *I*, 27 %); $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 64, *I* , 27 %); $[M_{Mf}–CH_2O]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 57, *I*, 100 %); $[M_{Mf}–CH_2O–H]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 56, *I*, 35 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 48, *I*, 32 %); $[CH_2=NH_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 30, *I*, 41 %).

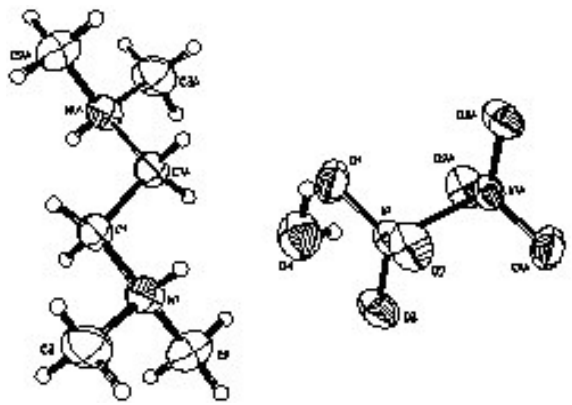


Рис. 3.16. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]S_2O_6 \cdot H_2O$ (рівень ймовірності 50%). Симетрично еквівалентні атоми позначені буквою А.

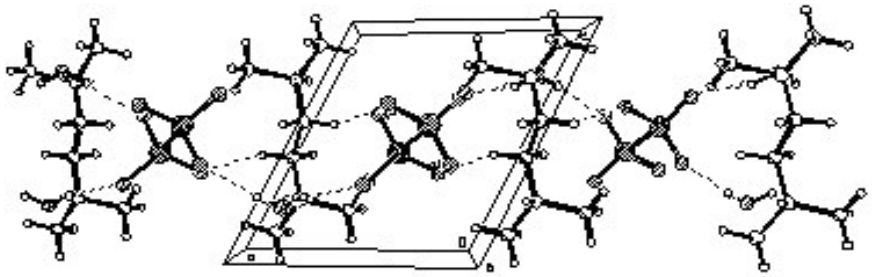


Рис. 3.17. Проекція *xy0* структури $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]S_2O_6 \cdot H_2O$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

При взаємодії SO_2 з водним розчином Pz утворюється три сполуки: моногідрат сульфіту **26a**, дитіонат **26b** і моногідрат сульфату **26c**. У структурі **26a** (рис. 3.18) обидва катіони знаходяться в центрах симетрії, сульфіт-іон і молекула води – у загальному, довжини зв'язків і валентні кути є звичайними. Система водневих зв'язків, що утворюється в кристалі (рис. 3.19; табл. Д.19) є тривимірною. У структурі **26b** обидві базисні молекули $H_2N(C_2H_4)_2NH_2]S_2O_6$ (рис. 3.20) знаходяться у загальному положенні. Дитіонат-іони в кристалі розташовуються в координатних площинах (100), шари катіонів розташовуються між ними, при цьому в структурі утворюється розгалужена тривимірна система водневих зв'язків (рис. 3.21; табл. Д.19).

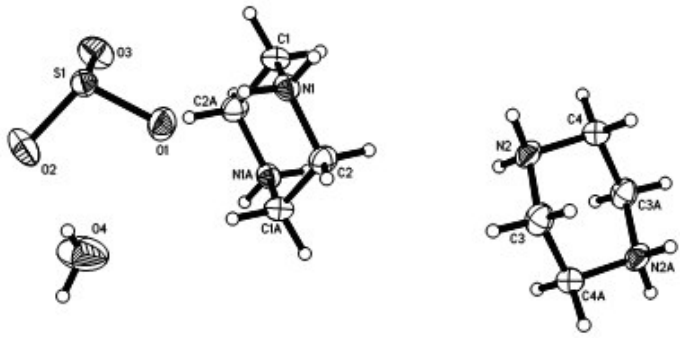


Рис. 3.18. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_3 \cdot H_2O$ (рівень ймовірності 50%).
Симетрично еквівалентні атоми позначені буквою А.

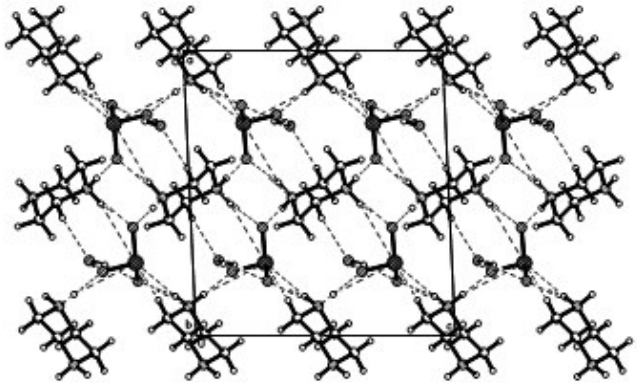


Рис. 3.19. Проекція *xy0* структури $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_3 \cdot H_2O$.
Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

У структурі **26c** два катіони знаходяться в центрах симетрії, сульфат-іон і молекула води – у загальному положенні (рис. 3.22). У кристалі спостерігаються шари катіонів в площинах (001), аніони і молекули води розташовані в порожнинах між шарами. Система водневих зв'язків в структурі є тривимірною (рис. 3.23).

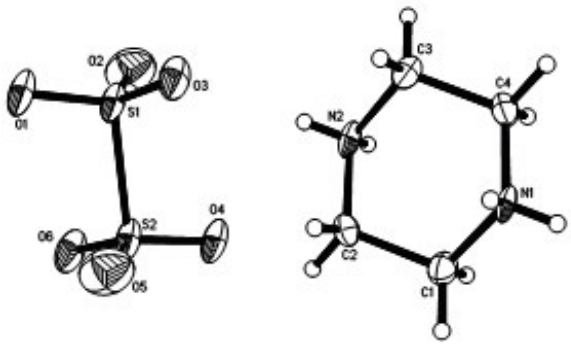


Рис. 3.20. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $H_2N(C_2H_4)_2NH_2]S_2O_6$ (рівень ймовірності 50%).

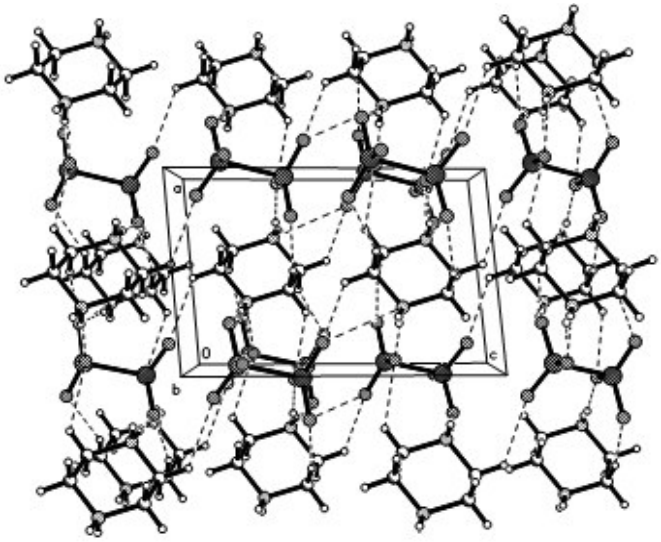


Рис.3.21. Проекція *xy0* структури $H_2N(C_2H_4)_2NH_2]S_2O_6$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Для знаходження співвідношення речовин в продукті реакції був проведений розрахунок порошкової дифрактограми продукту з використанням знайдених нами моделей структури **26a**, **26b** і **26c**, результати якого показані на рис. 3.24. Отриманий

склад: **26a** – 74,8 мас. %, **26b** – 8,8 %, **26c** – 16,4 %. Також з рис. 3.24 видно, що в продукті реакції не міститься інших речовин, крім знайдених.

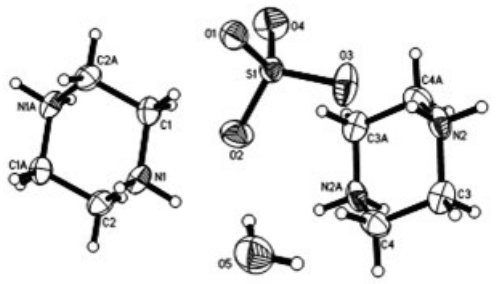


Рис. 3.22. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_4 \cdot H_2O$ (рівень ймовірності 50%). Симетрично еквівалентні атоми позначені буквою А.

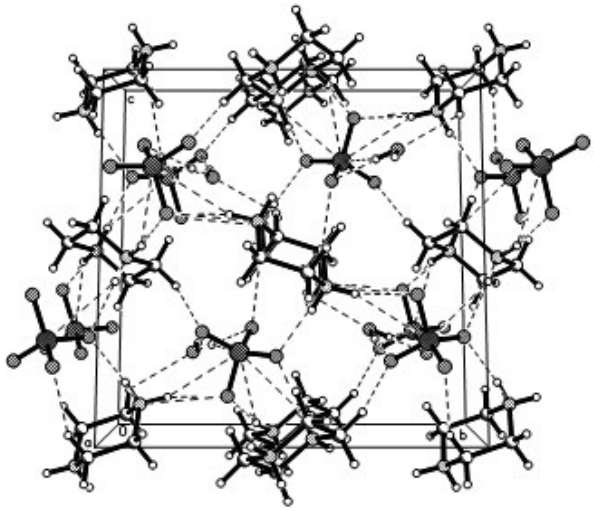


Рис. 3.23. Проекція *xy0* структури $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_4 \cdot H_2O$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

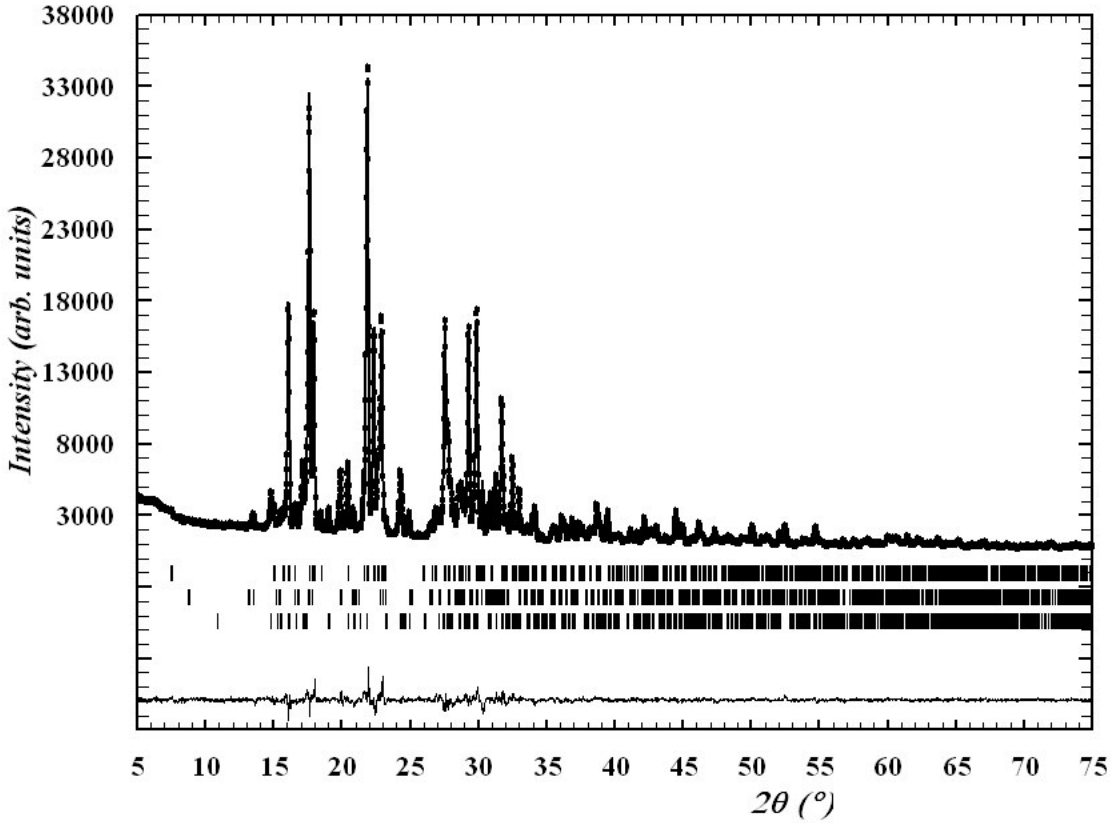


Рис. 3.24. Результати уточнення порошкової дифрактограми зразка **26** за методом Ритвельда. Експериментальна крива показана точками, розрахована – суцільною лінією, ряди вертикальних штрихів показують положення дифракційних максимумів (верхній ряд – для **26a**, середній – для **26b**, нижній – для **26c**); різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями інтенсивності в кожній точці показана на нижній кривій.

На рис. 3.25 показано будову симетрично незалежної частини елементарної комірки кристалу сполуки **28**. Гексаметилендіамонієві катіони мають ланцюгову будову. Катіонні ланцюги в структурі витягнуті уздовж напрямку [101]. Сульфат-іони і пов’язані з ними водневими зв’язками молекули води розташовані поблизу площини x = 0,25 в елементарній комірці. Катіонні ланцюги утворюють розгалужену сітку водневих зв’язків переважно з сульфат-іонами (рис. 3.26; табл. Д.23). Молекули води, не пов’язані водневими зв’язками з катіонами і аніонами, розташовуються в порожнинах між катіонними ланцюгами (атоми O(10), O(11), O(12)); позиції молекул води O(11) заповнені на 20 %.

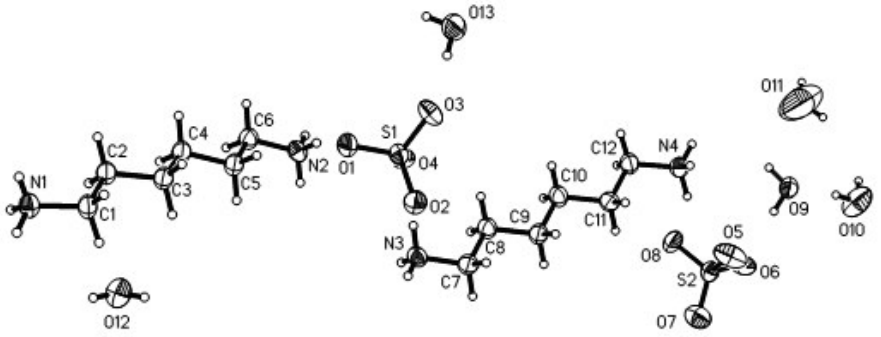


Рис. 3.25. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4{\cdot}2H_2O$ (рівень ймовірності 60%).

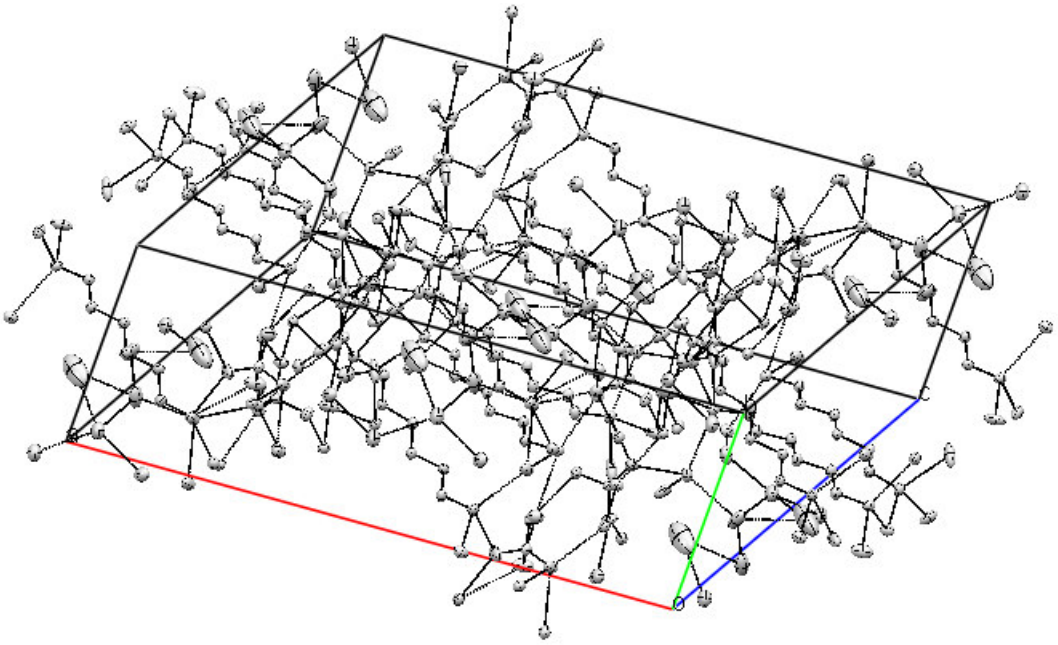


Рис. 3.26. Проекція *xy0* структури $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4{\cdot}2H_2O$ (атоми гідрогену не показані). Водневі зв’язки зображені штриховими лініями.

Згідно з даними РСА (рис. 3.27) у структурі **29a** дитіонат-іон знаходиться в ізольованому положенні у центрі симетрії. У структурі **29b** зв'язок S(2) - O(4) сульфат-іону знаходиться на осі другого порядку (рис. 3.28), тому інші оксигенові атоми цього іона розупорядковані. Крім того, в цій структурі молекула води O(9) також знаходиться на осі другого порядку. Конфігурація катіону в структурах **29a** і **29b** помітно різниться. Так, в **29b** негідрогенні атоми остова катіону лежать майже в одній площині (с.к.в. дорівнює 0,094Å), а в **29a** кінцеві атоми нітрогену відхиляються від середньої площини (с.к.в. 0,056Å) інших атомів остову (N(2) на 1,239 та N(3) на 1,248Å). Ці конформаційні відмінності можуть бути проілюстровані також даними про торсійні кути – для майже плоскої структури в **29b** вони мало відрізняються від +180 або -180 °, тоді як в **29a** ці відмінності істотні.

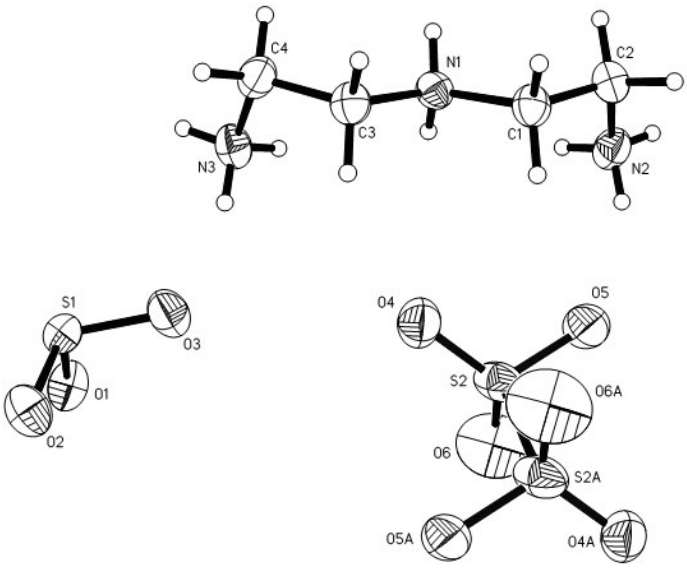


Рис. 3.27. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2S_2O_6$ (рівень ймовірності 50%).

В обох вивчених структурах спостерігається шарувата упаковка (рис. 3.29, 3.30). У структурі **29a** аніони розташовані шарами в площинах (001), катіони розташовані між шарами аніонів і також утворюють шари. В **29b** спостерігається подібна упаковка: аніони разом з молекулами кристалізаційної води утворюють шари, паралельні (010), а шари катіонів розташовуються між ними. При такій упаковці в обох структурах спостерігається тривимірна система водневих зв'язків (Додаток Д; табл. Д.26 і Д.27). Деякі з таких зв'язків є "вилочними", або трьохцентровими: N(2)-

H(2E)···O(5) і N(2)-H(2E)···O(5)$^{-x+1,-y,-z+1}$ в **29a**, N(1)-H(1A)···O(2)$^{x,-y,z+1/2}$, N(1)-H(1A)···O(1)$^{x,-y,z+1/2}$, N(2)-H(2A)···O(2)$^{-x+1/2,y+1/2,z}$, N(2)-H(2A)···O(3)$^{-x+1/2,y+1/2,z}$, N(2)-H(2C)···O(5)$^{-x+1/2,-y+1/2,z-1/2}$, N(2)-H(2C)···O(6)$^{x-1/2,-y+1/2,-z+1}$, N(3)-H(3A)···O(6) і N(3)-H(3A)···O(7)$^{-x+1,y,-z+3/2}$ в **29b**.

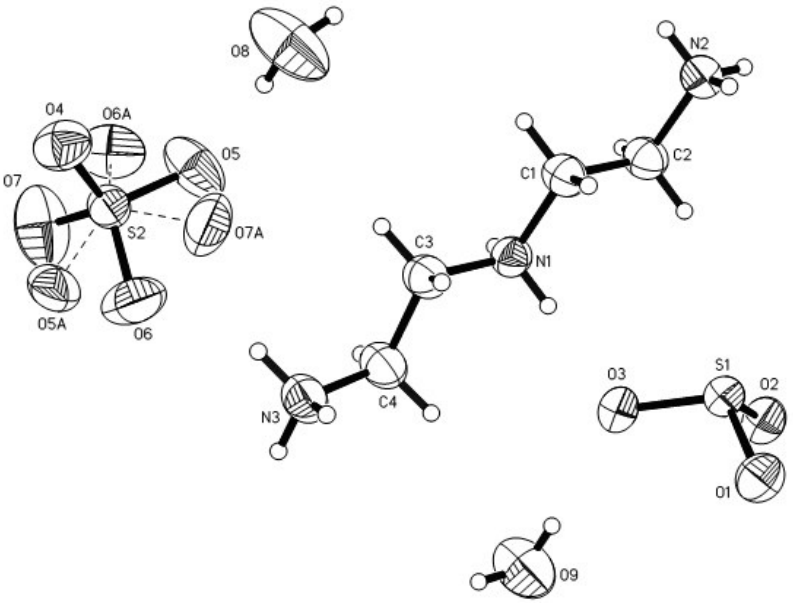


Рис. 3.28. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$ (рівень ймовірності 50%).

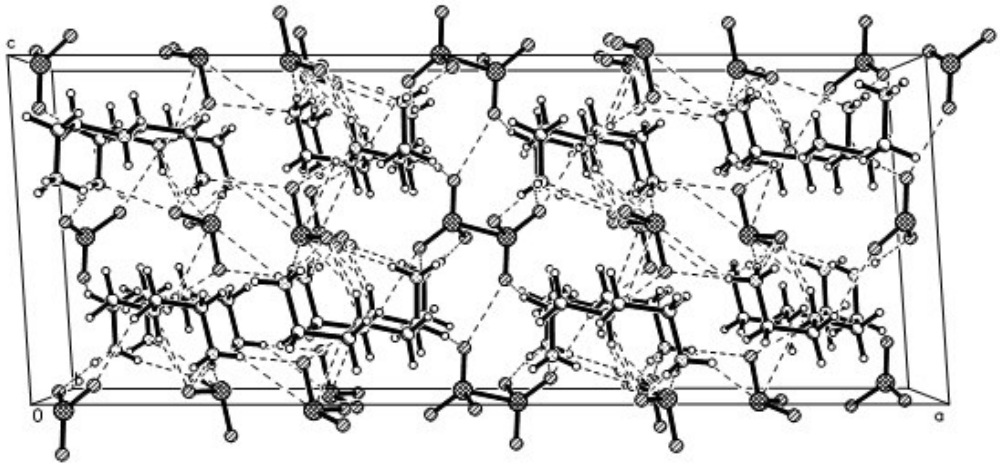


Рис. 3.29. Проекція *xy0* структури $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2S_2O_6$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Слід зазначити, що в суміші сполук **29a** і **29b** вони утворюються не в однакових кількостях. Як показує розрахунок порошкової рентгенограми, отриманих монокристальним розшифруванням (рис. 3.31), продукт реакції містить 81,4 % солі **29a** і 18,6 % солі **29b**. Інших фаз у порошковому зразку не виявлено.

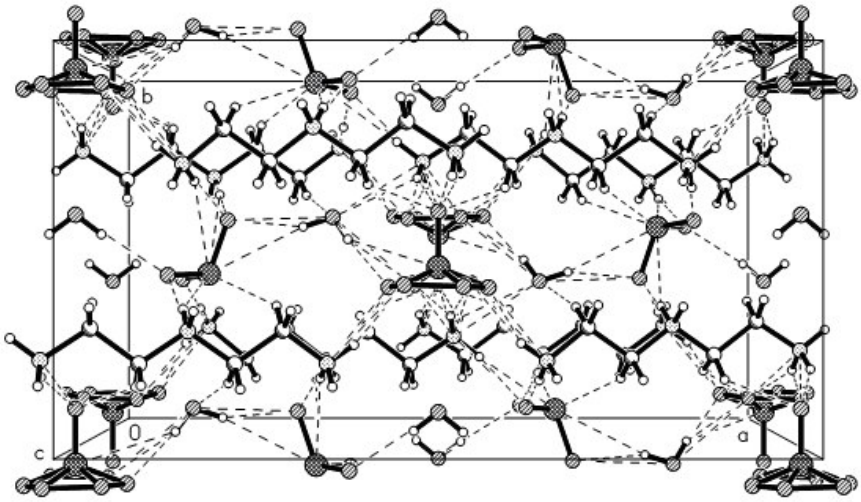


Рис. 3.30. Проекція *xy0* структури $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

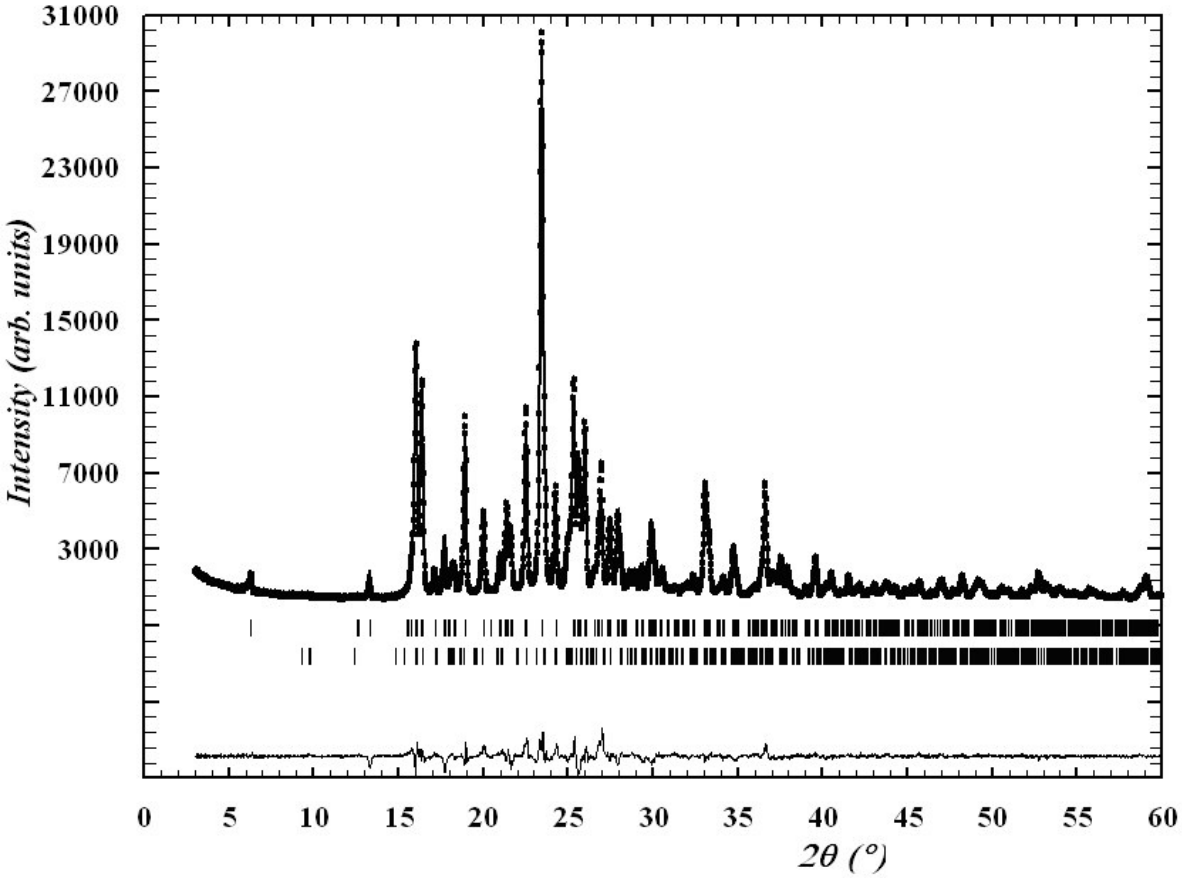


Рис. 3.31. Результати уточнення порошкової дифрактограми зразка **29** за методом Ритвельда. Експериментальна крива показана точками, розрахована – суцільною лінією, ряди вертикальних штрихів показують положення дифракційних максимумів (верхній ряд – для **29a**, нижній – для **29b**); різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями інтенсивності в кожній точці показана на нижній кривій.

При взаємодії SO_2 з водним розчином Mf утворюється лише одна сполука – моногідрат сульфату морфолінію (**30**), структура якого показана на рис. 3.32. Як і в

26c, у структурі **30** аніони і молекули води розташовуються в порожнинах між шарами катіонів, утворюючи тривимірну систему Н-зв'язків (рис. 3.33, табл. Д.19).

Дані ІЧ-спектроскопії, представлені в табл. 3.17, свідчать про те, що продукти реакції з Pz та DETA містять сульфіт-іон, тоді як до складу інших отриманих продуктів входять сульфат-іони. Для продуктів з TMEDA, Pz і DETA у спектрах присутні також смуги дітіонат-аніонів. Віднесення смуг в ІЧ-спектрах зроблено з урахуванням літературних даних [239, 277-280].

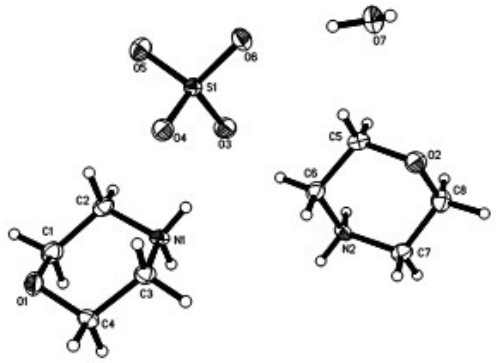


Рис. 3.32. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $[O(C_2H_4)_2NH_2]_2SO_4 \cdot H_2O$ (рівень ймовірності 50%).

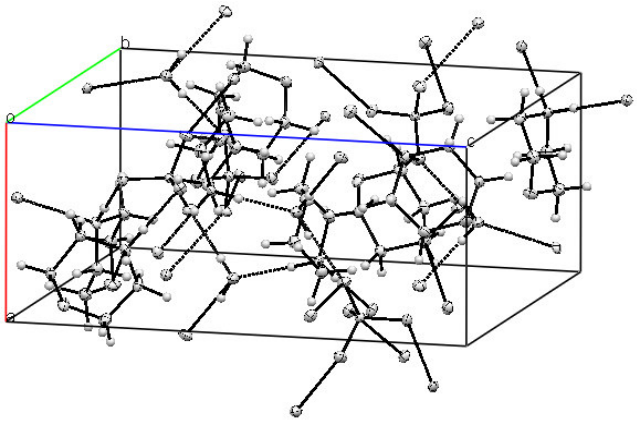


Рис. 3.33. Проекція *xy0* структури $[O(C_2H_4)_2NH_2]_2SO_4 \cdot H_2O]$. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями

У спектрі зразка з Pz смуги поглинання з максимумами при 3388 см$^{-1}$ і 3252 см$^{-1}$ відносяться до відповідно асиметричних і симетричних валентних коливань ν(N-H), тоді як більш низькочастотна сильна смуга при 3030 см$^{-1}$ може бути імовірно віднесена до коливань з переважним внеском ν($\overset{+}{N}H$). Смуга при 1462 см$^{-1}$ віднесена до змішаних валентно-деформаційних коливань ν(CN) та δ(CNH). Смуга середньої сили при 1335 см$^{-1}$ відповідає асиметричним, а слабка при 1317 см$^{-1}$ – симетричним коливанням ν(CN).

Сильні смуги при 3013 і 2930 см$^{-1}$ у спектрі солі **24** відповідають відповідно валентним коливанням ν_{as} і ν_s ($\overset{+}{N}H_3$). Ножничні коливання амонійних груп δ($H\overset{+}{N}H$), δ($C\overset{+}{N}H$) реєструються у вигляді дублета інтенсивних смуг при 1645 і 1631 см$^{-1}$, а δ_s($\overset{+}{N}H_3$) характеризуються досить високою інтенсивністю при 1537 см$^{-1}$. Смуга при ~1560 см$^{-1}$, відповідає деформаційним коливанням δ_s($\overset{+}{N}H_2$), яка присутня

Таблиця 3.17

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ спектрах продуктів взаємодії SO_2 з 1,2-діамінами, DETA і Mf

Віднесення	**24**	**25a + 25b**	**26a + 26b + 26c**	**27**	**28**	**29a + 29b**	**30**
1	2	3	4	5	6	7	8
ν_{as}(NH)		3437 с.	3388 с.	3392 сер.ш.		3435 с.ш.	3418 с.
ν_s(NH)			3252 сер.	3297 сл.	3270 д.с.		3286 с.
ν_{as}($\overset{+}{N}H$)	3013 с.	3019 с.	3030 с.	3012 сл.		3041 д.с.	3035 с.ш.
ν_s($\overset{+}{N}H$)	2930 с.	2623 с.	2616 сл.	2979 д.с.	2976 д.с.	2958 пл.	2627 сер.
δ(H$\overset{+}{N}$H)	1645 с.					1647 сер.	
δ(C$\overset{+}{N}$H)	1631 с.	1635 сер.ш.	1631 сер.	1613 сл.	1646 с.	1622 сер.	1634 сер.
δ_{as}(CNH)			1492 сл.		1488 с.		
ν(CN)+δ(CNH)			1462 сер.	1473 сер.			1464 сл.
δ_s($\overset{+}{N}H_3$), δ_s($\overset{+}{N}H_2$)	1537 с.		1560 сл.		1535 с.	1524 с.	1561 с.
ν_{as}(CN)			1335 сер.			1329 сл.	
ν_s(CN)			1317 сл.	1301 сл. 1243 сл.	1302 ср 1252 сер. 1239 сер.		1308 сер. 1243 сл. 1227 сер.
$\nu_{as}(S_2O_6^{2-})$		1240 сер., 1214 сл.	1240 сл., 1216 сл.			1244 пл., 1209 сл.	
$\nu_s(S_2O_6^{2-})$			1094 сер.				
$\nu_{as}(SO_4^{2-})$	1111 с.		1143 сер.	1116 д.с.	1153 сер.	1151 пл.	1123 д.с.

Продовження табл. 3.17

1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu_{as}(SO_4^{2-}) + \nu(CN^+)$	1086 д.с.	1122 д.с.	1105 сер.	1057 д.с.	1088 с. 1050 д.с.	1127 с.	1105д.с.
$\nu_{as} + \nu_s(SO_3^{2-})$			1029 сер., 1008 сл., 992 сл., 952 с., 905 с.			1021 с. 1008 пл. 973 д.с. 931 с.	
$\nu_s(SO_4^{2-})$	989 с.	998 с.	992 сер.	983 сл.	964 сер.	973 д.с.	997 сер.
$\delta_{as}(SO_4^{2-})$	672 сер. 639 с. 609 с.	619 с.	620 сер.	616 д.с.	666 с.	650 пл. 619 д.с. 586 сл.	619 д.с.
$\delta_s(SO_3^{2-})$						619 д.с.	
$\delta(S_2O_6^{2-})$		582 сер.	572 пл.			586 сл.	
$\delta_s(SO_4^{2-})$	511 сер., 442 сер.	518 сер.	503 пл.	520 сл.	511 сер. 481 сл.	510 пл.	518 сл., 438 с.
$\delta_d(SO_3^{2-})$			492 сер.			492 сер.	
$\delta_s(SO_4^{2-}) + \delta(N^+\text{-}C\text{-}C\text{-}N^+)$	464 сер.		470 сл.			474 сер.	

також і в спектрах сполук з Pz і Mf; $\delta_s(\overset{+}{N}H_3)$ та $\delta_s(\overset{+}{N}H_2)$ – у спектрі продукту з DETA. Свідченням коректності такого віднесення може бути відсутність подібних смуг у спектрах суміші **25a** з **25b** та солі **27**, де в початкових TMEDA та DABCO нітрогени не є гідрогенізованими. В області ж близько 1635-1630 см$^{-1}$ смуги $\delta(C\overset{+}{N}H)$ присутні у спектрах всіх отриманих сполук.

В ІЧ-спектрі суміші солей **26a**, **26b** і **26c** валентні коливання ν(SO) іону SO_3^{2-} (ν_1 та ν_3 відповідно) представлені інтенсивними смугами при 952 см$^{-1}$ і 905 см$^{-1}$, у цій області присутні також менші за інтенсивністю смуги при 1029, 1008 і 992 см$^{-1}$. Дві смуги – середньої інтенсивності при 492 см$^{-1}$ і плече при 572 см$^{-1}$ – можна розглядати як результат розщеплення двічі виродженого позаплощинного деформаційного коливання ν_4 (*E*) іону $S_2O_6^{2-}$. В ІЧ-спектрі продукту з DETA коливання ν(SO) іону SO_3^{2-} проявляються у вигляді інтенсивних смуг при 1031, 973 і 931 см$^{-1}$ с плечем при 1008 см$^{-1}$. Для сполук з TMEDA та DETA зафіксовано деформаційні коливання δ_s (SO_3^{2-}) (ν_2) аніону SO_3^{2-} при 620 см$^{-1}$ та 619 см$^{-1}$, відповідно, хоча для наведених АМ смуги відрізняються за інтенсивністю

В ІЧ-спектрі сполуки **24** присутні сильні смуги при 1111 та1086 см$^{-1}$, що відповідають коливанням ν_{as} і $\nu_s(SO_4^{2-})$, відповідно. Підвищена інтенсивність смуги при 1086 см$^{-1}$ (це найсильніша смуга у спектрі), очевидно, обумовлена тим, що до неї вносять вклад також коливання $\nu(CN^+)$ етилендіамінового фрагменту. Зниження симетрії аніону SO_4^{2-} в результаті солеутворення супроводжується появою в його спектрі сильної смуги повносиметричного валентного коливання ν_1 (A_1) при 989 см$^{-1}$. Для солі Mf **30** найбільш інтенсивними також є дублет при 1123 та 1105 см$^{-1}$ ($\nu_{as}(SO_4^{2-})$ і $\nu_s(SO_4^{2-}) + \nu(CN^+)$), а $\nu_1(A_1)$ спостерігається у вигляді смуги середньої інтенсивності при 997 см$^{-1}$. Аналогічна картина спостерігається і в ІЧ-спектрах сумішей солей **25a**, **25b** та **26a**, **26b**, **26c**, а також сполук **27**та **28**.

Для солі **24** три компоненти асиметричного деформаційного коливання $\nu_4(SO_4^{2-})$ проявляються у вигляді інтенсивного дублету з максимумами при 639 і 609

см$^{-1}$ та смуги середньої сили при 672 см$^{-1}$; суміші **29a** і **29b** – смуг сильної (619 см$^{-1}$) і слабкої (586 см$^{-1}$) інтенсивності та плеча (650 см$^{-1}$), тоді як для солей з ТМЕДА, DABCO, HMDA і Mf у спектрах присутні лише синглетні смуги при 619, 616, 666 та 619 см$^{-1}$, відповідно.

В області 510–440 см$^{-1}$, характерній для частот симетричних деформаційних коливань іону SO_4^{2-}, для солі з EDA міститься три смуги середньої інтенсивності, причому можна припустити, що при 464 см$^{-1}$ є також внесок деформаційних коливань $\delta(N^+\text{-}C\text{-}C\text{-}N^+)$ катіону. Для зразка з TMEDA виявлена лише смуга середньої інтенсивності при 518 см$^{-1}$, а для **30** - смуги $\delta_s(SO_4^{2-})$, як і смуги ν_{as} та ν_s, виявляють спорідненість з такими для **24**.

У спектрах амонієвих солей TMEDA, Pz і DETA смуги в області близько 1210-1250 см$^{-1}$ та ~580 см$^{-1}$ можна віднести до $\nu_{as}(S_2O_6^{2-})$ та $\delta(S_2O_6^{2-})$, відповідно, що підтверджує, що в отриманих продуктах поряд з сульфатним (**25a**, **26c**), сульфітним (**26a**) і (біс)сульфітно-сульфатним (**29b**) аніонами присутні дитіонат-аніони. Крім того, для зразка з Pz спостерігається також смуга $\nu_s(S_2O_6^{2-})$ при 1094 см$^{-1}$.

Коректно ідентифікувати смуги поглинання води в ІЧ-спектрах не виявляється можливим через їх перекривання зі смугами ν (NH) і наявність водневих зв'язків.

Необхідно відзначити такий факт: за подібних умов синтезу (pH реакційної суміші 7,2 – 7,8) з Pz отримано продукт, ідентифікований як сульфіт (співвідношення Pz : SO_2 = 3 : 2) [201]. Із системі SO_2 – EDA – Sol (Sol - абсолютний етанол, водний етанол або ацетон) виділено амонієвий сульфіт білого кольору.

3.7. Системи оксид сульфуру (IV) – 2,2′-дипіридил – вода та оксид сульфуру (IV) – трибензиламін – вода – бензол

У даному підрозділі описані результати вивчення будови і спектральних характеристик продуктів взаємодії SO_2 з водним розчином bipy та водно-бензольною суспензією Bz_3N складу $(SO_2)\cdot(bipy)_3\cdot(H_2O)$ (**31**), $(SO_2)\cdot(bipy)_2\cdot(H_2O)_2$ (**32**) та

$(SO_2)\cdot(TBzA)_3$ (**33**) методами РСА, ^1H, ^{13}C ЯМР- та ІЧ-спектроскопії з урахуванням даних мас-спектрометрії [193, 203, 281].

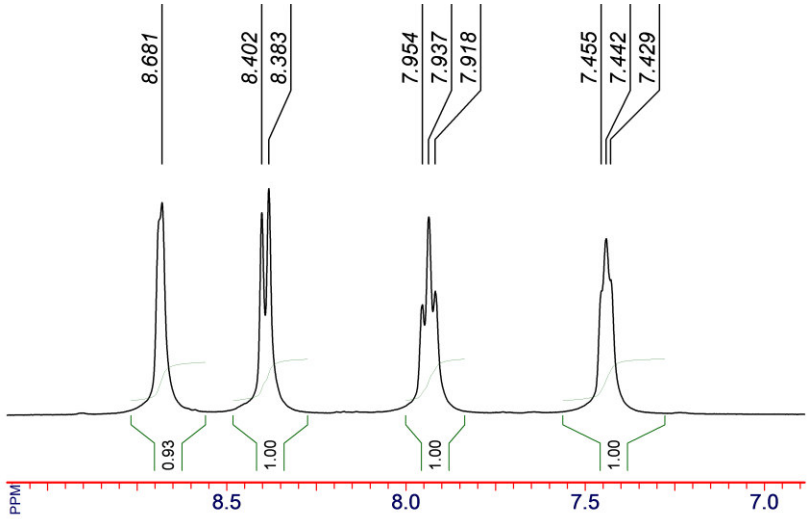
Характеристики продуктів фрагментації bipy у мас-спектрах **31**, **32** і мас-спектрі bipy [282] знаходяться в хорошій відповідності (табл. 3.18). Подібне простежується з Bz_3N [283].

Таблиця 3.18

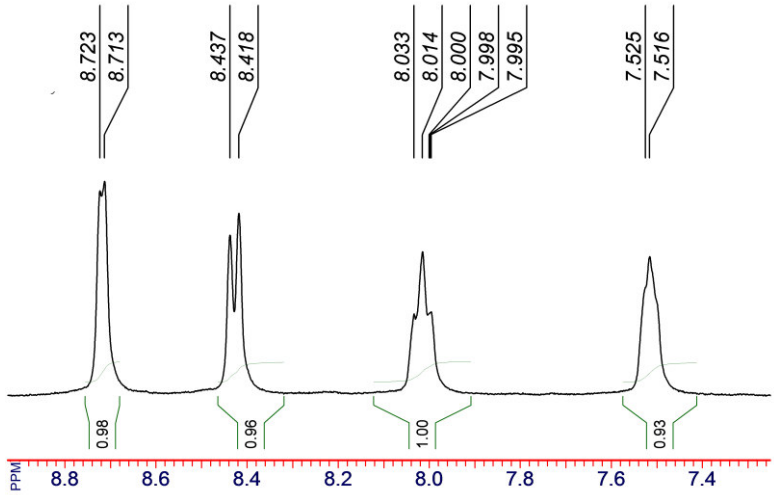
Дані мас-спектрометрії продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з 2,2′-дипіридилом та трибензиламіном у водних розчинах

Сполука	Тип	Спектр
31	EI	$[M_{bipy}+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 157, *I,* 20 %); $[M_{bipy}]^{+\cdot}$ (*m/z* 156, *I*, 100 %); $[M_{bipy}–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 155, *I*, 76 %); $[M_{bipy}–C_2H_2]^{+\cdot}$ або $[M_{bipy}–CN]^{+\cdot}$ (*m/z* 130, *I*, 13 %); $[M_{bipy}–HCN]^{+\cdot}$ (*m/z* 129, *I*, 33 %); $[M_{bipy}–HCN–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 128, *I*, 40 %); *m/z* 80, *I*, 54 %; *m/z* 79 , *I*, 10 %; $[C_5H_4N]^{+\cdot}$ (*m/z* 78, *I*, 37 %); *m/z* 64, *I*, 25 %; *m/z* 52, *I*, 13 %; *m/z* 51, *I*, 32 %; *m/z* 49, *I*, 14 %; *m/z* 48, *I*, 19 %.
32	EI	$[M_{bipy}+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 157, *I*, 33 %); $[M_{bipy}]^{+\cdot}$ (*m/z* 156, *I*, 100 %); $[M_{bipy}–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 155, *I*, 75 %); $[M_{bipy}–C_2H_2]^{+\cdot}$ або $[M_{bipy}–CN]^{+\cdot}$ (*m/z* 130, *I*, 20 %); $[M_{bipy}–HCN]^{+\cdot}$ (*m/z* 129, *I*, 45 %); $[M_{bipy}–HCN–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 128, *I*, 50 %); $[C_7H_5N]^{+\cdot}$ (*m/z* 103, *I*, 7 %); *m/z* 85, *I*, 13 %; *m/z* 83, *I*, 22 %; *m/z* 79, *I*, 13 %; $[C_5H_4N]^{+\cdot}$ (*m/z* 78, *I*, 52 %); *m/z* 64, *I*, 13 %; *m/z* 52, *I*, 20 %; *m/z* 51, *I*, 42 %; *m/z* 49, *I*, 18 %; *m/z* 48, *I*, 8 %.
33	**FAB**	$[M_{TBzA}+2H]^+$ (*m/z* 289, *I*, 27 %); $[M_{TBzA}+H]^+$ (*m/z* 288, *I*, 96 %); $[M_{TBzA}]^+$ (*m/z* 287, *I*, 20 %); $[M_{TBzA}-H]^+$ (*m/z* 286, *I*, 15 %); *m/z* 211, *I*, 15 %; $[M_{TBzA}-C_6H_5CH_2]^+$ (*m/z* 196, *I*, 10 %); $[M_{TBzA}-C_6H_5CH_2-H]^+$ (*m/z* 195, *I*, 11 %); $[M_{TBzA}-C_6H_5CH_2-NH]^+$ (*m/z* 181, *I*, 10 %); $[C_6H_5NH=CH_2]^+$ (*m/z* 120, *I*, 10 %); $[C_6H_5CH_2]^+$ (*m/z* 77, *I*, 100 %).

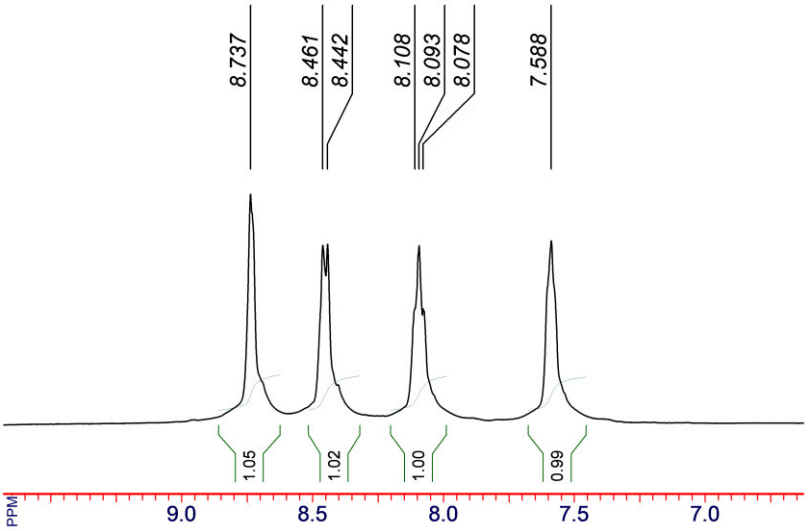
Згідно з даними ^1H ЯМР спектроскопії, сигнали всіх протонів ароматичного кільця у спектрах **31** і **32** зміщуються в область слабкого поля щодо їх положення в спектрі bipy за рахунок впливу SO_2 (табл. 3.19; рис. 3.34). Подібний ефект спостерігається і в разі утворення аніонного комплексу складу $[Au(bipy)Cl_2]^-$ [284]. Відносний вміст SO_2 порівняно з bipy у сполуці **32** вище, ніж у **31**. Очевидно, в зв’язку з цим спостерігається зниження електронної густини на атомах H у сполуці **32** відно-



а



б



в

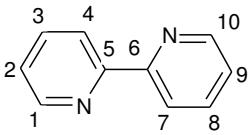
Рис. 3.34. Спектри ^{1}H ЯМР **bipy** (*а*) та продуктів **31** (*б*) і **32** (*в*) у ДМСО-d_6

сно **31** (табл. 3.19; рис. 3.34). Протонування атомів N не відбувається.

У спектрах ^{13}C ЯМР сполук **31** і **32** сигнали атомів карбону груп CH, які не є сусідніми з атомами N, але, як і раніше, знаходяться в межах того ж гетероциклічного кільця (C(2), C(3), C(4), C(7), C(8) та C(9)), зміщені в слабке поле. На інших атомах C відбувається несподіване збільшення електронної густини, як і в спектрі аніонного комплексу bipy з Au (III) [284]. Зміщення сигналів ^{13}C в область сильного (або слабкого) поля посилюються при збільшенні вмісту SO_2 і H_2O в отриманих сполуках (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

Дані ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектрометрії bipy та продуктів 31 і 32 у ДМСО-d_6



Положення атома	δ, м. ч. (*J*, Гц) ^{1}H ЯМР			δ, м. ч. (*J*, Гц) ^{13}C ЯМР		
	bipy	**31**	**32**	**bipy**	**31**	**32**
1,10	8,68 д (*J* 3,7)	8,71 д (*J* 4,3)	8,74 с	149,24	148,9	148,33
4,7	8,39 д (*J* 7,9)	8,43 д (*J* 7,9)	8,45 д (*J* 7,3)	120,40	120,8	121,68
3,8	7,93 т (*J* 7,3)	8,02 т (*J* 7,3)	8,09 т (*J* 7,3)	137,27	139,95	139,38
2,9	7,44 т (*J* 5,5)	7,52 т (*J* 4,3)	7,59 с	124,16	124,5	125,34
5,6	-	-	-	155,10	154,37	152,35

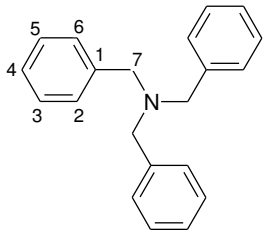
У ^{1}H ЯМР-спектрі сполуки **33** сигнали всіх протонів зміщуються в область сильного поля щодо їх положення в спектрі TBzA за рахунок присутності SO_2 у сполуці (табл. 3.21). Причому, найбільша зміна електронної густини спостерігається на алкільних протонах. Протонування атомів N не відбувається, як і у випадку зі сполуками **31** та **32**.

У спектрі ^{13}C ЯМР (ДМСО-d_6, 100 МГц) сполуки **33** сигнали алкільних атомів карбону та безпосередньо зв'язаних з ними арильних атомів C зміщені в слабке поле за рахунок впливу SO_2 (табл. 3.20). На атомах карбону, що знаходяться в *орто*- і *па*-

ра- положеннях щодо зв'язку C_{ar}–C_{alk}, відбувається збільшення електронної густини. Положення сигналів атомів С, що знаходяться в *мета*- положенні щодо зв'язку C_{ar}–C_{alk}, залишаються майже незмінними.

Таблиця 3.20

Дані ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектрометрії TBzA та продукту 33 у ДМСО-d_6



Положення атома	δ, м. ч. (*J*, Гц) ^{1}H ЯМР		δ, м. ч. (*J*, Гц) ^{13}C ЯМР	
	TBzA	**33**	**TBzA**	**33**
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 (CH_2)	56,76 (CH_2)

Результати аналізу ІЧ-спектрів bipy, **31** і **32** наведені у табл. 3.21. Віднесення коливань bipy проведено з використанням даних [285]. Характеристичні смуги валентних коливань ν(C_{ar}–H) молекул bipy фіксуються в області 3100 – 3000 см$^{-1}$, причому з урахуванням симетрії молекули bipy (C_{2v}) всі вісім валентних коливань ν(CH) (чотири A_1 і чотири B_2) в ІЧ спектрі є активними [285]. У спектрах сполук **31**, **32** положення цих смуг поглинання практично не змінюється порівняно з їх положенням у спектрі вільного bipy.

Ароматичні сполуки бензольного типу мають чотири характеристичні коливання фенільних кілець в області 1600 – 1300 см$^{-1}$. Некоординований bipy має чотири подібні смуги поглинання частотах – 1579, 1558, 1452 і 1415 см$^{-1}$ (табл. 3.21) [285]. Смуги, пов'язані з валентними коливаннями груп C=C і C=N, в області 1600–1400 см$^{-1}$ чутливі до хелатоутворення [285], яке спричинює ізомеризацію bipy

Таблиця 3.21

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ спектрах bipy та продуктів 31 і 32

bipy	Віднесення*		**31**	**32**
1	2	3	4	5
	ν(HOH)		3336 с. 3230 пл.с.	3851 д.сл. 3836 д.сл. 3819 д.сл. 3742 д.сл. 3733 д.сл. 3673 д.сл.
3085 сл. 3076 сл. 3061 сл.пл. 3053 сл.	ν(C_{ar}–H)		3086 сер. 3076 сер. 3061 сер. 3049 с.	3086 сл. 3076 сл. 3061 сл.пл. 3053 сл.
	обертон	$\nu_1(A_1)+\nu_3(B_1)$ [286]		2486 сл.
	δ(HOH)+γ(HOH)		2136 сл.	2161 д.сл.
	δ(HOH)		1627 сер.	1646 сл. 1634 сл.
1579 д.с. 1558 сер.	ν(C=N, C=C)		1579 д.с. 1558 с.	1578 д.с. 1558 с.
1452 д.с. 1415 с.	ν(C=N, C=C), δ(C_{ar}–H)		1452 д.с. 1415 с.	1450 д.с. 1415 с.
	$\nu_3(SO_2)$		1375 сер.	1375 пл.сл.
		B_2(LO) [286]		1362 сл.
		B_1(LO) [286]		1336 сл.
		B_2 [286]	1321 сер.	1323 пл.сл.
		B_1 [286]	1314 сл.	1312 сл.
				1295 сл.
			1279 сл.	1280 сл.
1269 сл.	обертон або $\nu_{кільця}$ (не дозволені)		1269 сл.пл.	1269 сл.
1250 сер.	$\nu_{кільця}$		1250 сер.	1250 сер.
1212 сл.	δ(C_{ar}–H)$_{плоск.кільця}$		1212 сл.	1212 сл.
	$\nu_1(SO_2)$	A_2 [287]	1179 сер.	
		A_1 [287]	1158 с.	1158 сл.
1139 сл. 1090 сл. 1084 сер.	δ(C_{ar}–H)$_{плоск.кільця}$		1139 с. 1090 сер. 1084 сер.	1139 сл. 1089 сер. 1084 сер.
1064 сл.	$\nu_{кільця}$, δ(C_{ar}–H)		1064 сер.	1064 сл.

Продовження табл. 3.21

1	2	3	4	5
1040 сер.	$\gamma(C_{ar}–H)$		1040 с.	1040 с.
991 сер.	“дихання” кільця		995 сер.	993 сер.
893 сл. 757 д.с. 740 сер.	$\gamma(C_{ar}–H)$		893 сл. 757 д.с. 740 сер.	893 сл. 754 д.с. 740 с.
	$\gamma(H_2O)$		674 сл.пл.	687 сл.
653 сл. 619 сер.	δ(CCC)		654 сер. 619с.	653 сл. 619сл.
	$\nu_2(SO_2)$	A_2 [286]	579 д.сл.	
		A_1 [286]	552 пл.сл.	551 д.сл.
402 сер.	$\tau_{кільця}$		403 сер.	402 сер.

* деформаційні: δ – ножничні, τ (t) – крутильні, γ – позаплощинні (лібраційні)

з *транс*-конфігурації [283] (у незв’язаному стані) у *цис*-конфігурацію [284, 285, 289-291]. При утворенні сполук **31** і **32** в ІЧ-спектрах спостерігається зсув валентних коливань кільця bipy в довгохвильову область на 4 і 2 см$^{-1}$, відповідно. Положення решти коливань залишається незмінним.

Смуги при 1040 см$^{-1}$ та 991 см$^{-1}$ для вільного bipy можуть бути віднесені до “дихаючих” коливань кілець і неплоских деформаційних коливань зв’язків С-Н відповідно. У спектрах біпіридинових сполук положення першої смуги залишається незмінним, а другої підвищується до 995 і 993 см$^{-1}$ для **31** і **32**, відповідно. Останнє вказує на участь бензильних протонів у специфічних слабких взаємодіях і корелює з даними ^{1}H ЯМР спектроскопії.

Відомо [286], що ізольована молекула SO_2 відноситься до точкової групи симетрії C_{2v} і має три основних коливальних частоти: ν_1 (A_1, S=O симетричні валентні), ν_2 (A_1, O=S=O деформаційні) та ν_3 (B_1, S=O асиметричні валентні). Коливання ν_2 проявляються в області 596-553 см$^{-1}$, ν_1 – 1190-1153 см$^{-1}$, ν_3 – 1356-1280 см$^{-1}$ і обертон/комбінаційне – 2513-2467см$^{-1}$; положення ν_2 у спектрі $SO_{2(s)}$ при кімнатній температурі – 552 см$^{-1}$ (значення отримано шляхом екстраполяції) [288].

Смуги поглинання з максимумами при 552 см$^{-1}$ і 551 см$^{-1}$ у спектрах сполук **31** та **32**, відповідно, відносяться до деформаційних коливань ν_2 SO_2. Валентні коливання ν_1 проявляються в спектрах обох продуктів при 1158 см$^{-1}$, так само як для водного розчину SO_2 при -10 ^{0}C (1151 см$^{-1}$) [292].

Дублет ν_3 з максимумами (B_1, B_2) [287] при 1314 см$^{-1}$ (слабкий), 1321 см$^{-1}$ (середньої інтенсивності) проявляється в ІЧ-спектрі продукту **31** і при 1312 (слабкий), 1323 см$^{-1}$ (плече слабке) – продукту **32**. У цій області для **31**також присутні смуги середньої та слабкої інтенсивності при 1375 і 1279 см$^{-1}$; два дублета слабкої інтенсивності при 1362 см$^{-1}$, 1336 см$^{-1}$ і 1 295 см$^{-1}$, 1280 см$^{-1}$, а також плече при 1375 см$^{-1}$ для **32**. Згідно літературним даним смуга ν_3 проявляється в спектрах $SO_{2(g)}$ та $SO_{2(s)}$ (78 К) при 1362 см$^{-1}$ та 1322 см$^{-1}$, відповідно; проміжне значення при 1336 см$^{-1}$ характерно для агломератів аморфного SO_2, а при 1342 см$^{-1}$ – для клатратного гідрату SO_2 (при 263 К) [292].

Вода у клатратному гідраті SO_2 (при 263 К) характеризується наявністю валентних коливань ОН (ν_1 та ν_3 ~3400 см$^{-1}$), деформаційного ν_2 (δ =1643 см$^{-1}$), лібраційних γ (667 см$^{-1}$) і комбінованої групи $\delta + \gamma$ (2143 см$^{-1}$) [292].

Через наявність води у спектрі **31** спостерігаються валентні коливання ν_1 та ν_3 при 3230 см$^{-1}$ (3240 ± 20 см$^{-1}$ для клатратного гідрату SO_2 при 266 К [292]) і 3336 см$^{-1}$ (3400 см$^{-1}$ для водного розчину SO_2 при 263 К [292]). Зазначені коливання у спектрі **32** проявляються в більш високочастотній області у вигляді серії смуг при 3851, 3836, 3819, 3742, 3733 і 3673 см$^{-1}$.

Деформаційні коливання гідратної води у спектрі **31** фіксуються при 1627 см$^{-1}$. Дві смуги слабкої інтенсивності при 1646 і 1634 см$^{-1}$ у спектрі **32** можна розглядати як результат розщеплення деформаційного коливання ν_2 молекул H_2O. Позаплощинні коливання $\gamma(H_2O)$ реєструються при 674 см$^{-1}$ та 687 см$^{-1}$ у спектрах гідратів **31** і **32**, відповідно; обертон δ(HOH) + γ(HOH) – при 2136 см$^{-1}$ та 2161 см$^{-1}$.

Результати аналізу ІЧ-спектрів TBzA та **33** наведені у табл. 3.22. Віднесення коливань проведено з використанням даних [293–295]. Для вільного TBzA симетричні та асиметричні валентні коливання груп CH_2 спостерігаються при 2881 та 2924 см$^{-1}$ відповідно. Характеристичні смуги валентних коливань $\nu(C_{ar}–H)$ фіксуються при 3083, 3062 та 3027 см$^{-1}$. У спектрі сполуки **33** положення цих смуг залишаються незмінними або змінюють свою частоту на -2 ÷ +3 см$^{-1}$. Це вказує на участь алкільних і арильних протонів у специфічних слабких взаємодіях.

При утворенні сполуки **33** в ІЧ спектрі також спостерігається незначний зсув валентних $\nu(C–C)_{кільця}$, $\nu(C_{ar}–C)$, $\nu(C=C)$ та деформаційних коливань $\delta(C_{ar}–H)$ відносно їх положення в спектрі TBzA, хоча положення $\nu(C–N)$ не змінюється. При взаємодії TBzA з SO_2 відбувається зсув деформаційних коливань $\gamma(C_{ar}–H)$ у довгохвильову область (~9 $см^{-1}$), що в ІЧ- спектрі **33** фіксується появою дублету сильної інтенсивності.

Смуги поглинання в області 587-546 $см^{-1}$ у спектрі **33** можна віднести до деформаційних коливань ν_2 SO_2, а смуги сильної інтенсивності при 1166 $см^{-1}$ і плеча при 1157 $см^{-1}$ – до валентних коливань ν_1.

У монокристалах сполук **31** і **32** структура bipy аналогічна до [288]; очевидно, що гостьові молекули оксиду сульфуру (IV) і води в

Таблиця 3.22

Основні смуги поглинання ($см^{-1}$) в ІЧ спектрах TBzA та продукту 33

TBzA	Віднесення*		**33**
3083 сл. 3062 сер. 3027 сер.	$\nu(C_{ar}–H)$		3081 пл. 3062 сер. 3030 сер.
2924 сл. 2881 сл.	$\nu(CH_2)$		2926 сл. 2882 сл.
2835 сл. 2821 сл. 2799 сл.	$\nu(C–C)_{кільця}$		2835 пл. 2822 пл. 2797 сл.
1602 сл. 1584 сл. 1493 с.	$\nu(C_{ar}–C)$		1603 сл 1586 сл. 1494 с.
1452 с. 1415 пл.	$\nu(C=C)$, $\delta(C_{ar}–H)$		1455 с. 1413 пл.
1366 с.	$\nu(C–N)$		1366 сер.
1246 с.	обертон або $\nu_{кільця}$ (не дозволені)		1248 с.
1206 сер.	$\delta_{as}(CH_2)$		1209 пл.
	$\nu_1(SO_2)$	A_2 [287]	1166 с.
		A_1 [287]	1157 пл.
1120 сер. 1070 сл. 1028 сер.	$\delta(C_{ar}–H)_{плоск.\ кільця}$		1119 сер. 1069 сл. 1030 сл.
1048 сер.	$\gamma(C_{ar}–H)$		1050 пл.
988 сер. 972 с.	$\nu(C–C)$		987 сер. 973 сл.
917 сл.	$\tau(CH_2)$		917 сер.
775 сл. 744 д.с. 697 д.с.	$\gamma(C_{ar}–H)$		753 д.с. 699 д.с.
648 сл. 625 сл. 615 сл.	$\delta(CCC)$		649 пл. 625 пл. 615 сер.
	$\nu_2(SO_2)$	A_2 [286]	587 пл. 581 пл.
		A_1 [286]	568 с. 546 сл.
406 сер.	$\tau_{кільця}$		

* деформаційні: δ – ножничні, τ (t) – крутильні, γ – позаплощинні (лібраційні)

цих випадках є рентгеноаморфними.

За даними РСА, гостьові рентгеноаморфні молекули SO_2 стабілізують TBzA у вигляді моноклінної (простор. група $P\ 2_1/c$, a = 8,9799(8), b = 8,8995(10), c = 21,744(3)Å, β = 95,058(9)°, V = 1730,94 Å^3, Z = 4) та ромбічної (простор. група $P\ 2_12_12_1$, a = 8,6073(7), b = 8,6930(10), c = 23,575(3)Å, α = β = γ = 90 °, V = 1763,96 Å^3, Z = 4) модифікацій при T = 293 K. У Кембриджській базі даних раніше була зареєстрована лише моноклінна модифікація TBzA при 120 K [296]. В обох указаних структурах відбуваються стеричні викривлення зв'язків та кутів за участю бензольного метилена.

Таким чином, можна зробити висновок, що отримані сполуки **31**, **32** та **33** є типовими представниками ґратчастих клатратів; у кристалічну структуру bipy входять моно- і дигідрат SO_2, TBzA – SO_2, які взаємодіють з "хазяйським" органічним каркасом за рахунок тільки ван-дер-ваальсових сил [297]. Крім того, каркаси bipy та TBzA не сприяють окисненню гостьових молекул SO_2 киснем повітря, на відміну від систем за участю Tris [199], алкіламінів [191, 202, 235], бензиламінів [193], діамінів, триаміну та Mf [201, 257].

Охарактеризовані комплекси **31** та **32** є першими представниками молекулярних сполук гідратів оксиду сульфуру (IV) і гетероциклічної основи bipy зазначеного типу, на відміну від описаного раніше комплексу з переносом заряду SO_2·Py, в якому реалізується взаємодія S←N [100]. З тетрагалогенідами силіцию (більш жорсткими кислотами Льюїса, ніж SO_2) bipy утворює комплекси з переносом заряду, в яких реалізується Si←N зв'язування [298].

3.8. Вплив будови та фізико-хімічних властивостей N,O-вмісних органічних основ на склад продуктів взаємодії їх з SO_2

Узагальнюючи експериментальні результати даного розділу і порівнюючи їх з раніше опублікованими даними, можна констатувати, що взаємодія у системах SO_2 – AM – H_2O – O_2 супроводжується утворенням солей сульфурвмісних оксианіонів у

разі органічних основ АМ з такими значеннями констант основності: PhA (pK_a = 4,63), етаноламіни [195, 196, 198, 258] (7,76 ≤ pK_a ≤ 9,85), бензиламіни [193] (8,52 ≤ pK_a ≤ 9,84), алкіламіни [191, 202, 235, 256-258] (10,60 ≤ pK_a ≤ 10,77), AG [197] (pK_a = 11,04). З огляду на те, що продуктами взаємодії з більш низькоосновними bipy (pK_a = 4,34) та TBzA (pK_a = 3,63) є ван-дер-ваальсові клатрати [193, 203, 281], значення pK_a = 4,63 можна у першому наближенні вважати нижньою границею основності аміну для реалізації солеутворення у вивчених реакційних системах (рис. 3.23).

При цьому для алкілмоноамінів з числом атомів карбону два і більше, для яких сума показників основності та ліпофільності ($pK_a + \lg P_{ow}$) більша, ніж 13,24, у реакційній суміші SO_2 – АМ – H_2O – O_2 (АМ – *n*-HpA і *n*-OcA) утворюються амонієві гідродисульфати; при 10,42 ≤ ($pK_a + \lg P_{ow}$) ≤ 11,63 (АМ – *n*-BuA, *t*-BuA, *n*-Pr і бензиламіни [191, 193]) – сульфати; 5,81 ≤ ($pK_a + \lg P_{ow}$) ≤ 10,21 (Am – етаноламіни [195, 196, 198, 258]) – внаслідок пригнічення сульфоокиснення виділені сульфіти і гідросульфіти, крім TRIS [199]. TRIS, який в своїй молекулі має найбільше число донорів і акцепторів Н-зв'язків, у порівнянні з іншими етаноламінами, характеризується мінімальним значенням ($pK_a + \lg P_{ow}$) = 5,76 і сприяє сульфоокисненню S(IV) → S(VI) [167, 259]. Крім того, кислотно-основна дисоціація амонієвих катіонів підлягає залежності термодинамічних функцій дисоціації для моноетаноламонію, діетаноламонію, їх N-метил і N-етил похідних від $\lg P_{ow}$ [167]. Подібне відзначено авторами [250] при спробі пов'язати розчинність і температури плавлення сполук з їхньою ліпофільністю: молекули сполук з порівняно великим числом Н-донорів і Н-акцепторів мають, як правило, температуру плавлення вищу, а розчинність у воді нижчу, ніж можна було б прогнозувати за залежностями від $\lg P_{ow}$.

При цьому TRIS і TEA, що мають максимальну гідрофільність у ряді досліджених етаноламінів [167], сильно відрізняються від останніх за числом молекул води, що безпосередньо входять до першої гідратної сфери їхніх молекул [299]. У ряді TRIS, MEA, DEA, TEA число гідратації зростає [299]. Очевидно, у силу сказаного, TRIS (первинний амін) і TEA (третинний амін) по-різному діють на водні розчини SO_2. TEA, на відміну від MEA, DEA і MMEA, має висалюючий ефект щодо оксиду сульфуру (IV) за рахунок конкуруючої гідратації, що сприяє гідролізу амоніє-

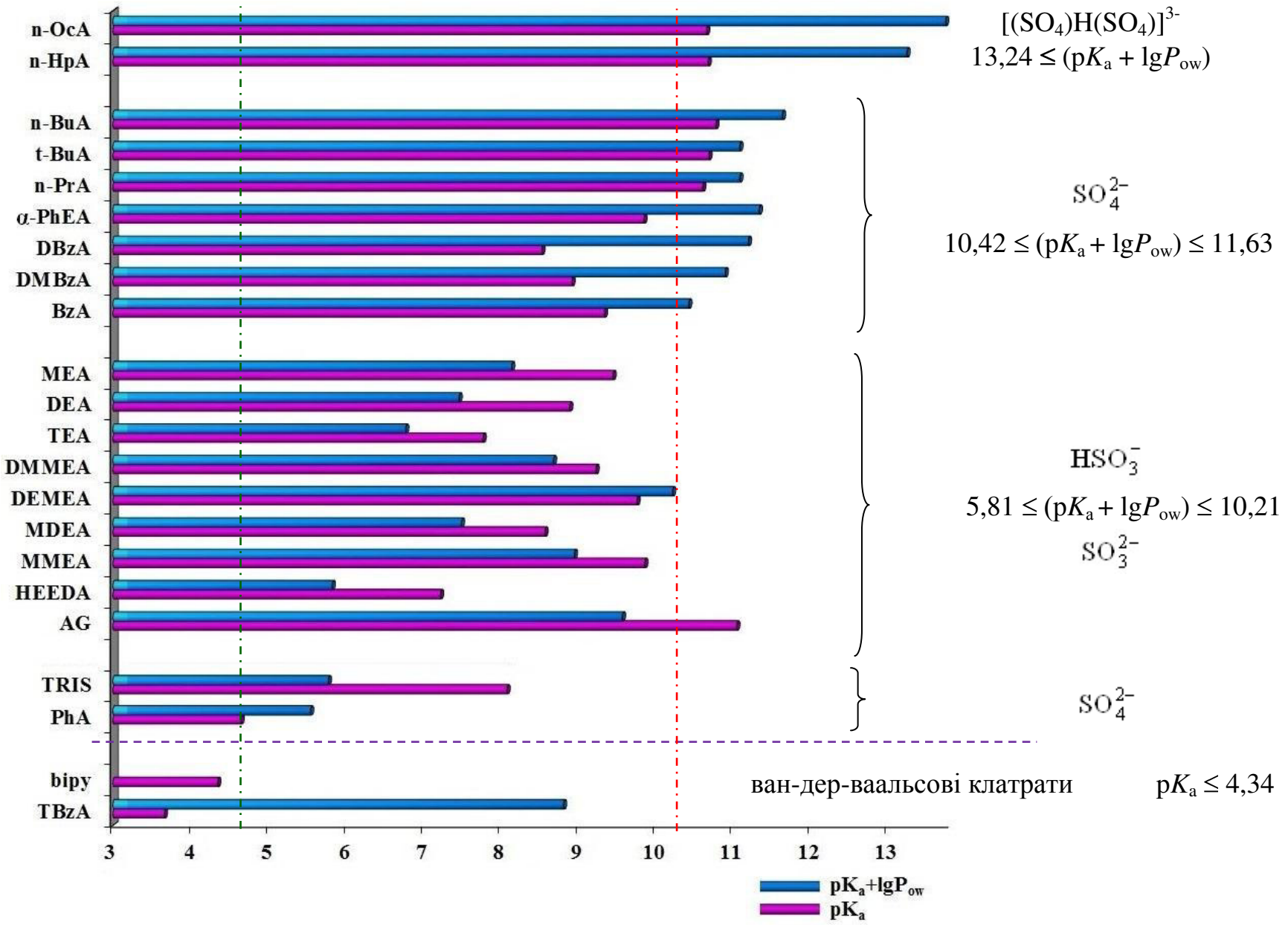


Рис. 3.23. Взаємозв'язок складу сульфурвмісних оксианіонів з основністю (pK_a) та ліпофільністю (lgP_{ow}) амінів

вих сульфітних солей [300]. TRIS [199] сприяє сульфоокисненню S(IV) → S(VI), на відміну від інших етаноламінів [195, 196, 198, 258].

Очевидно, що при взаємодії в системах SO_2 – bipy – H_2O, SO_2 – TBzA – H_2O та SO_2 – TBzA – H_2O – C_6H_6 не відбувається дисоціація сірчистої кислоти $SO_2 \cdot H_2O$; (pK_{a1} = 1,86 [10]) з подальшим протонуванням N-атомів порівняно низькоосновних bipy (pK_a = 4,33 [164]) та TBzA (pK_a = 3,64 [165]). З іншого боку, помітно сильніші, порівняно з $SO_2 \cdot H_2O$ мінеральні кислоти (H_2SiF_6 [301], HBr [289] і $HClO_4$ [302]) очікувано протонують bipy з утворенням відповідних амонієвих солей.

Ґрунтуючись на наведених вище результатах щодо досліджень систем з SO_2 – Am – H_2O – O_2 [191, 193–197, 199, 201–203, 235, 256–259, 266, 281] і літературних даних [138, 141, 160] можна зробити такі висновки.

Як показано [2, 10, 57-59], оксид сульфуру (IV) при розчиненні у воді утворює моногідрат [рівняння (3.12)], продуктами дисоціації якого є гідросульфіт-, піросульфіт- і сульфіт-іони [рівняння (3.13)-(3.15)]:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O \tag{3.12}$$

$$SO_2 \cdot H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HSO_3^- \tag{3.13}$$

$$2\,HSO_3^- \overset{K^*}{\rightleftarrows} S_2O_5^{2-} + H_2O \tag{3.14}$$

$$HSO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} H^+ + SO_3^{2-} \tag{3.15}$$

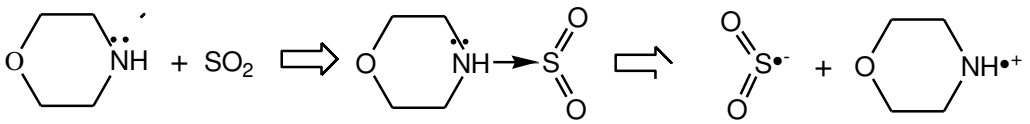
Згідно з механізмом вільнорадикального окислення сульфіт-іону [13, 303], зародження ланцюгу відбувається внаслідок розпаду піросульфіт-іону:

$$S_2O_5^{2-} \rightleftarrows SO_3^{\bullet -} + SO_2^{\bullet -} \tag{3.16}$$

або при взаємодії іону SO_3^{2-} з невеликими кількостями домішкових іонів металів змінної валентності, завжди присутніх і у дистильованій воді:

$$SO_3^{2-} + M^{n+} \rightleftarrows SO_3^{\bullet -} + M^{(n-1)+}. \tag{3.17}$$

Крім того [304, 305], SO_2 з N-вмісними органічними основами (зокрема з Mf) утворює комплекси з переносом заряду, які також є джерелами вільних радикалів:



(3.18)

Продовження ланцюга перебігає відповідно до рівнянь (3.19)-(3.26) [13]. У системах з утворенням амонієвих дитіонатів обрив ланцюга зумовлено реакцією (3.27). Відсутність у препаративно виділених продуктах піросульфіту вказує на перебіг реакції (3.28) [13].

	Константа швидкості реакції [13]	
$SO_3^{\bullet-} + O_2 \rightarrow SO_5^{\bullet-}$	$2{,}5\cdot10^9$	(3.19)
$SO_5^{\bullet-} + HSO_3^- \rightarrow HSO_5^- + SO_3^{\bullet-}$	$(3{,}4\text{-}8{,}6)\cdot10^3$	(3.20)
$SO_5^{\bullet-} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-} + H^+$	$\leq(2\text{-}3{,}6)\cdot10^2$	(3.21)
$SO_5^{\bullet-} + SO_3^{2-} \rightarrow SO_5^{2-} + SO_3^{\bullet-}$	$2{,}1\cdot10^5$	(3.22)
$SO_5^{\bullet-} + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-}$	$5{,}5\cdot10^5$	(3.23)
$SO_4^{\bullet-} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{\bullet-} + H^+$	$(6{,}8\text{-}7{,}5)\cdot10^8$	(3.24)
$SO_4^{\bullet-} + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{\bullet-}$	$(3{,}1\text{-}5{,}7)\cdot10^8$	(3.25)
$SO_5^{\bullet-} + SO_5^{\bullet-} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{\bullet-} + O_2$	$(8{,}7\text{-}22)\cdot10^7$	(3.26)
$SO_3^{\bullet-} + SO_3^{\bullet-} \rightarrow S_2O_6^{2-}$		(3.27)
$HSO_5^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H^+$	$\approx10^7\ [H^+]$	(3.28)

На користь перебігу реакцій (3.21), (3.24), (3.25) і (3.28) свідчить виділення сульфатів **1–4**, **7–11**, **22**, **24**, **25a**, **26c**, **27**, **28, 29b** і **30** описаних у [191, 193, 199, 201, 202, 235, 256–259]; реакції (3.27) – дитіонатів **25b**, **26b** і **29a** у складі сумішей.

Раніше [195–198, 258] із систем SO_2 – Am – H_2O (Am – етаноламіни, аміногуанідин) в аналогічних умовах нами були виділені амонієві сульфіти, оскільки алканоли є інгібіторами сульфоокиснення [152-154, 156, 306]. У випадку з TRIS в подібних умовах утворюється амонієвий сульфат [199]. На відміну від результатів роботи [195], діетаноламін прискорює процес окислення S(IV), а триетаноламін є індиферентним [157].

Той факт, що добавки EDA і MEA частково пригнічують каталітичне окиснення сульфіту натрію під дією катіонів 3d-металів (Mn^{2+}, Fe^{2+} і Cu^{2+}) [153], очевидно, вказує на те, що у вивчених нами системах реакція (3.17) зародження вільних радикалів малоймовірна.

3.9. Висновки до розділу 3

1. Взаємодія у системах SO_2 – AM – H_2O – O_2 супроводжується утворенням амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів у разі органічних основ з pK_a ≥ 4,63. Продуктами взаємодії з більш низькоосновними bipy (pK_a = 4,34) та трибензиламіном (pK_a = 3,63) є ван-дер-ваальсові клатрати. Хазяйські каркаси bipy та трибензиламіну не сприяють окисненню гостьових молекул SO_2 киснем повітря. Для алкілмоноамінів з числом атомів карбону два і більше при 13,24 ≤ (pK_a + lgP_{ow}) у реакційній суміші SO_2 – AM – H_2O – O_2 утворюються амонієві гідродисульфати; 10,42 ≤ (pK_a + lgP_{ow}) ≤ 11,63 – сульфати; 5,81 ≤ (pK_a + lgP_{ow}) ≤ 10,21 – внаслідок пригнічення сульфоокиснення виділені сульфіти і гідросульфіти. TRIS, який у своїй молекулі має найбільше число донорів і акцепторів Н-зв'язків, порівняно з іншими етаноламінами, характеризується мінімальним значенням (pK_a + lgP_{ow}) = 5,76 і сприяє сульфоокисненню S(IV) → S(VI).
2. Запропоновано схему вільнорадикального "автоокиснення" у системах SO_2 – AM – H_2O – O_2. На прикладі систем з N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміном, піперазином та діетилентриаміном показано, що сульфоокиснення S(IV) → S(VI) перебігає через стадію утворення амонієвих дитіонатів.
3. Особливістю синтезованих кристалічних зразків амонієвих сульфітів, дитіонатів та сульфатів, окрім $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4 \cdot 2H_2O$, є шарувата структура з тривимірною системою Н-зв'язків.
4. При зіставленні різних фізико-хімічних властивостей ($T_{пл.}$, $T_{кип.}$, $P_п$ та lgP_{ow}) алкіламінів (*n*-PrA, *n*-BuA, *t*-BuA, *n*-HpA, *n*-OcA та PhA) з даними термогравіметрії відповідних солей встановлено, що зі зниженням емпіричної функції (pK_a +

$\lg P_{ow}$) в ряду амонієвих катіонів n-$C_8H_{17}NH_3^+$ ≈ n-$C_7H_{15}NH_3^+$ > n-$C_4H_9NH_3^+$ > n-$C_3H_7NH_3^+$ > $C_6H_5NH_3^+$ – зменшується відносна термічна стійкість їхніх сульфатних солей. Відносна стійкість синтезованих бензиламонійних сульфатів змінюється симбатно з pK_a відповідного амонієвого катіону та антибатно з ліпофільностю АМ, що свідчить про зміцнення зв'язку між реагентами з посиленням основності та гідрофільності Am.

РОЗДІЛ 4
СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ У РОЗЧИНАХ ОКСИД СУЛЬФУРУ (IV) – N,O-ВМІСНА ОРГАНІЧНА ОСНОВА – ВОДА

Обмеженість даних про характер взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами етаноламінів, склад і властивості відповідних продуктів взаємодії стимулювали проведення цього дослідження, мета якого полягала у вивченні хімічних аспектів процесу абсорбції SO_2 водними розчинами етаноламінів, діамінів, поліамінів та деяких амідів незалежними методами pH-, редокс- і кондуктометрії. Зазначені дані цікаві не лише з точки зору загальнотеоретичних уявлень про хімізм сорбційних процесів, але і у плані оцінки та прогнозування поглинальної ємності N,O-вмісних органічних хемосорбентів щодо SO_2.

4.1. Електропровідність водних розчинів оксиду сульфуру (IV)

У розділі 1 було відзначено, що взаємодію SO_2 з водними розчинами можна представити в наступному вигляді [2, 10, 57-59]:

$$SO_2^{г} \rightleftarrows SO_2^{р}; \tag{4.1}$$

$$SO_2^{р} + H_2O \rightleftarrows SO_2{\cdot}H_2O; \tag{4.2}$$

$$SO_2{\cdot}H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HSO_3^-; \tag{4.3}$$

$$2\,HSO_3^- \overset{K^*}{\rightleftarrows} S_2O_5^{2-} + H_2O; \tag{4.4}$$

$$HSO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} H^+ + SO_3^{2-}, \tag{4.5}$$

де $SO_2^{г}$, $SO_2^{р}$ – оксид сульфуру (IV) у газовій фазі та розчинений у воді відповідно.

Для дослідження йон-молекулярних взаємодій у водних розчинах серед інших фізико-хімічних методів особливе місце посідають електрохімічні, зокрема pH-, редокс- [67, 69, 93, 204, 205] і кондуктометрія [206]. Електропровідність розчинів еле-

ктролітів є досить важливою властивістю, що має як теоретичне, так і практичне значення. Вона залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, температури і концентрації компонентів. Однак, на відміну від потенціометрії [67, 69, 93, 204, 205], кондуктометрія не знайшла широкого застосування при дослідженні рівноважних процесів у системі SO_2 – H_2O.

Водний розчин оксиду сульфуру (IV), так звана “сірчиста” кислота, відноситься до електролітів середньої сили (K_1 = 0,0139 моль·л$^{-1}$ [10]). Літературні дані про електропровідність водних розчинів SO_2 нечисленні [10]. З метою встановлення молярної еквівалентної електропровідності системи SO_2 – H_2O і активаційних параметрів електропровідності [307, 308] було вивчено взаємодію SO_2 з водою методом кондуктометрії.

Криві кондуктометричного титрування оксидом сульфуру (IV) води наведені на рис. 4.1 [309]. Згідно з отриманими даними, збільшення температури від 273 до 303 К супроводжується підвищенням електропровідності системи SO_2 – H_2O (рис. 4.1), оскільки зі збільшенням температури підвищується ступінь дисоціації електролітів та рухливість утворених іонів. Однак подальше нагрівання до 313 К призводить до різкого зниження електропровідності зазначеної вище системи. Це, очевидно, пов’язано з тим, що починаючи із зазначеної температури десорбція оксиду сульфуру (IV) з системи SO_2 – H_2O переважає над сорбцією SO_2 [49].

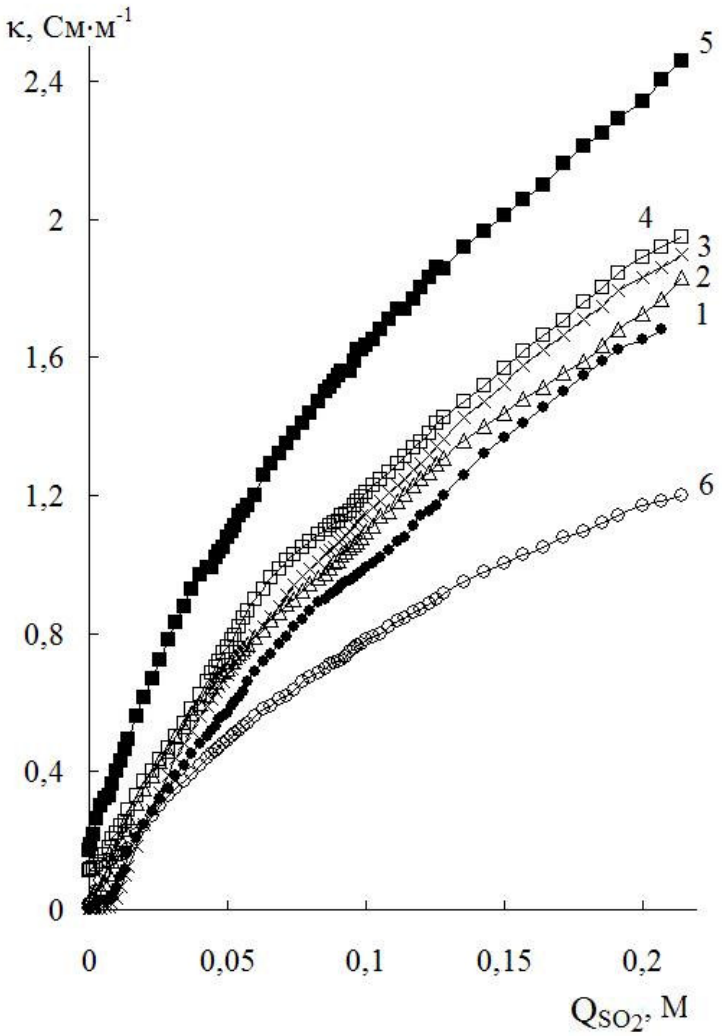


Рис. 4.1. Кондуктометричні криві титрування води газоподібним SO_2. Т (К): 1 – 273; 2 – 278; 3 – 283; 4 – 293; 5 – 303; 6 – 313.

Крім того, поблизу цієї температури відбувається зміна структури води від квазикристалічної до максимально щільної [310].

Параметри рівняння Шидловського (4.6), що описує поведінку розчинів слабких 1:1 електролітів при концентраціях більше 10^{-3} М [307], наведені у табл. 4.1.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot Q_{SO_2}^{0,5} + B_2 \cdot Q_{SO_2} + B_3 \cdot Q_{SO_2}^{1,5} \quad (4.6)$$

Таблиця 4.1

Параметри рівняння Шидловського (4.6) для водних розчинів оксиду сульфуру (IV) (Q_{SO_2} = 0,04 ÷ 0,15 М; n = 50).

T, K	B_0	B_1	B_2	B_3	r^2
273	24475	-55063	24757	45287	0,996
278	9757	68196	-303275	332647	0,996
283	10980	86708	-406357	458255	0,989
293	10529	35128	-181428	206879	0,986
303	10535	65645	-360324	442217	0,997
313	12203	-4809	-48433	61000	0,993

Величини достовірності апроксимації ($r^2 > 0,98$) свідчать про задовільні кореляції за рівнянням Шидловського (4.6) (табл. 4.1). Отримані експериментальні дані шляхом екстраполяції за Шидловським узгоджуються з літературними (λ_0 = 8436 $Ом^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot м^2$ при 298 К [311]) і вкладаються у кореляції за Ейрінгом (4.7) (табл. 4.2) [307, 308, 312].

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4.7)$$

Визначення параметрів рівняння Ейрінга (4.7) були проведені у температурному діапазоні 20 К (283 – 303 К), оскільки він обмежений температурною залежністю ентальпії [313].

При перенесенні аналогії між рівняннями Арреніуса (4.8) та Ейрінга (4.7) з кінетики на електропровідність можливий розрахунок ентальпії активації електропровідності за рівнянням (4.9) [314] та ентропії активації за рівнянням (4.10) [307]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (4.8)$$

$$\Delta H^{\#} = E_a - R \cdot T, \quad (4.9)$$

$$\Delta S^{\#} = -205{,}8 + 19{,}15 \cdot \lg\lambda/T + E_a/T. \quad (4.10)$$

Таблиця 4.2

Енергія активації (E_a, кДж·моль$^{-1}$) молярної електропровідності водних розчинів SO_2 для інтервалу 283 – 303 К. n = 3

Q_{SO_2}, М	E_a	ln(A)	r^2
0,020	32,6	23,26	0,995
0,040	25,0	19,98	0,974
0,050	22,8	19,00	0,996
0,060	19,7	17,72	0,998
0,071	19,0	17,41	0,996
0,080	18,1	16,97	0,986
0,090	18,0	16,89	0,976
0,100	17,9	16,76	0,983
0,111	17,5	16,56	0,981
0,120	16,2	16,04	0,977
0,129	14,6	15,37	0,970
0,136	15,0	15,48	0,972
0,143	14,1	15,11	0,965
0,150	13,7	14,94	0,969

Даний підхід до електропровідності (так званий кінетичний [307, 315]) застосований для водних розчинів електролітів [316, 317]; процеси переносу описані на основі теорії перехідного стану і рівняння Ейрінга [318]. Відомо [312], що припущення про усереднену енергію Гіббса ($\Delta G^{\#}$) активації електропровідності, введене для зіставлення електропровідності розчинів у різних розчинниках, слід розглядати обережно, проте перехід від λ^0 до λ у рівнянні (4.11) цілком виправданий [307]. Кі-

нетичний спосіб описання температурної залежності електропровідності вважається перспективним [307].

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{R \cdot T}} \tag{4.11}$$

Рівняння (4.6) і (4.7) отримані за аналогією з кінетичними заміною константи швидкості на λ [312]. Величини E_a, $\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$ для електропровідності водних розчинів SO_2 наведені у табл. 4.3. Процес дисоціації "сірчистої" кислоти в області концентрації $0{,}020 \le Q_{SO_2} \le 0{,}150$ М ендотермічний.

Таблиця 4.3

Активаційні параметри електропровідності водних розчинів SO_2 за Ейрінгом. T=298 K

Q_{SO_2}, М	$\Delta H^{\#}$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta S^{\#}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
0,020	30,2	-94,3
0,040	22,6	-120,2
0,050	20,3	-127,7
0,060	17,3	-138,3
0,071	16,6	-140,7
0,080	15,7	-143,8
0,090	15,6	-144,1
0,100	15,4	-144,4
0,111	15,0	-145,8
0,120	13,8	-150,2
0,129	12,2	-155,7
0,136	12,5	-154,3
0,143	11,7	-157,4
0,150	11,3	-158,8

Від'ємні значення $\Delta S^{\#}$ свідчать, що в активованому стані атоми перебувають більш "компактно", ніж у початковій системі [314], тобто при утворенні активовано-

го стану число обертальних і коливальних ступенів свободи зменшується. Ентропійна та ентальпійна складові досліджуваного процесу взаємно компенсують одна одну (табл. 4.3, рівняння 4.12), що відповідає наявності компенсаційного ефекту, схожого на звичайний кінетичний з температурою $T_{i\lambda}$, аналогічній ізокінетичній та рівній 292,5 К.

$$\Delta H^{\#} = -57710 + 292{,}5 \cdot \Delta S^{\#} \qquad (4.12)$$

При обробці залежностей $\Delta H^{\#} = f(\Delta S^{\#})$ для $\lambda^0(SO_4^{2-})$, $\lambda^0(SeO_4^{2-})$ та $\lambda^0(TeO_4^{2-})$ за даними [317] значення ізокінетичних температур дорівнюють 301,9 К, 292,8 К та 299,1 К, відповідно. Подібні значення ізокінетичних температур та екстремальні залежності активаційних параметрів спостерігали автори [319] при гідролізі метилацетату у воді з добавками *трет*-бутанолу (304 К), та автори [320] при гідролізі 2-$MePhSO_2Cl$ у водно-діоксановому середовищі (311 К) з малим вмістом органічного компоненту. Ймовірно, у цьому інтервалі температур відбуваються зміни структури води як розчинника.

Граничні електропровідності водних розчинів SO_2, на відміну від водних розчинів сильних електролітів (H_2SO_4, H_2SeO_4 та K_2TeO_4) [317], не вкладаються у кореляції за Арреніусом, очевидно, зважаючи на складність механізму дисоціації-асоціації [рівняння (4.1)–(4.5)] та різноманіття іонних форм, що знаходяться у системі SO_2 – H_2O [2, 10, 57-59].

Таким чином, шляхом обробки кондуктометричних досліджень вперше отримані активаційні параметри електропровідності систем SO_2 – H_2O при 283 – 303 К.

4.2. Системи оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода

На рис. 4.2–4.5 представлені дані pH-метричного титрування оксидом сульфуру (IV) водних 0,1 М розчинів MEA, DEA, MDEA, TEA (як модельних) в інтервалі температур 273 – 313 К [260].

На всіх інтегральних pH-метричних кривих титрування присутні два стрибка, яким відповідають максимуми на диференційних кривих (див., наприклад, рис. 4.5)

[260]. Положення максимумів на кривих титрування для MEA, MMEA, DEA, MDEA і TEA збігаються. Однак, висота перших максимумів на диференційних кривих для 0,1 М розчину MEA вища, ніж для 0,1 М розчину DEA, при тих самих температурах (табл. 4.4).

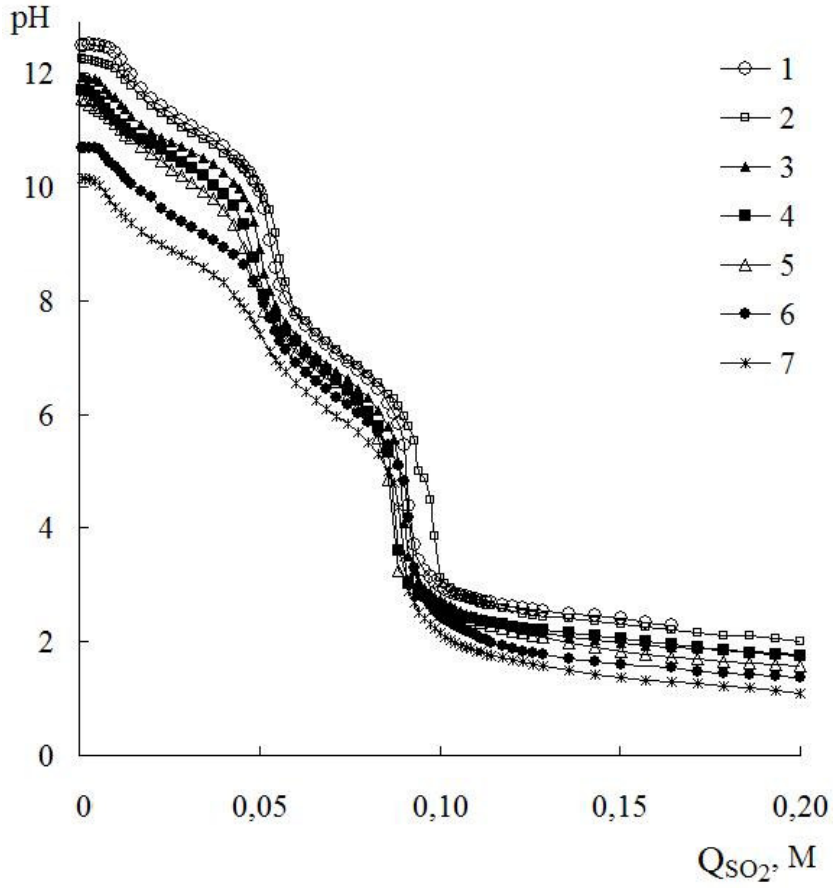


Рис. 4.2. Інтегральні pH-метричні криві титрування водного 0,1 М розчину MEA газоподібним SO_2. T (K): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

Судячи з наведених на рис. 4.5 і у табл. 4.4 даних, перший максимум на диференційних кривих титрування відповідає мольному співвідношенню SO_2 : MEA = 1,0 : 2,0 (область pH 7,0 – 9,2 у всьому вивченому діапазоні температур), та, очевидно, зумовлено утворенням сульфіту моноетаноламонію $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$. Другий максимум спостерігається при співвідношенні SO_2 : MEA = 0,9 : 1,0 в усьому досліджуваному діапазоні температур. Його поява пов’язана з утворенням гідросульфіту $(HOCH_2CH_2NH_3)HSO_3$ та піросульфіту моноетаноламонію $(HOCH_2CH_2NH_3)_2S_2O_5$ [260]:

$$2(AMH)HSO_3 \rightleftarrows (AMH)_2S_2O_5 + H_2O \qquad (4.13)$$

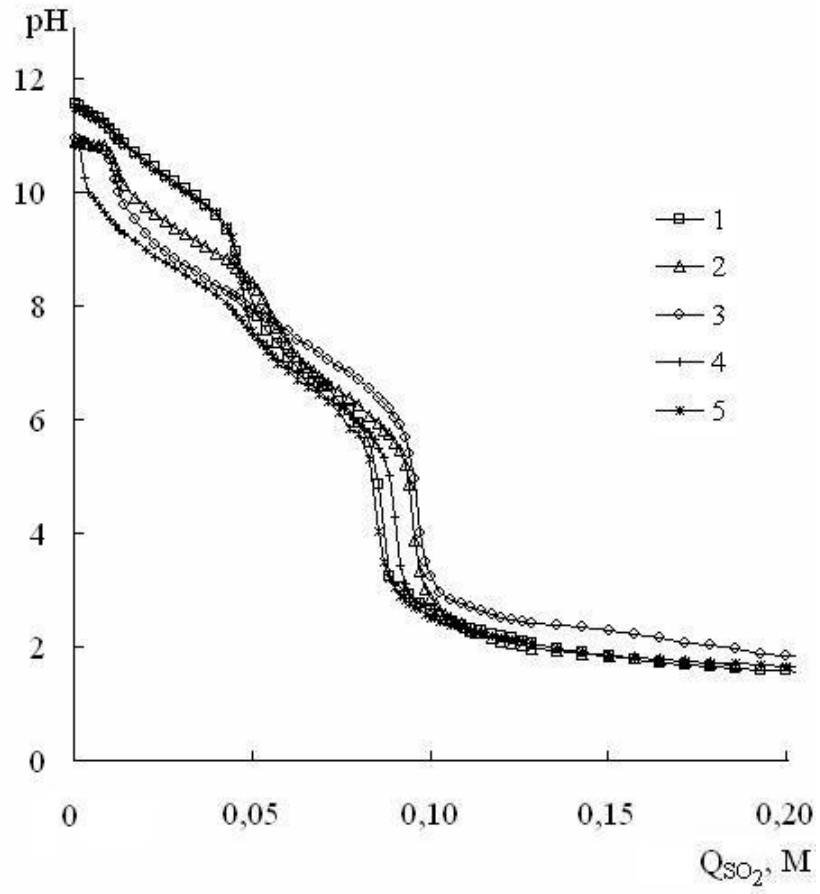


Рис. 4.3. Інтегральні pH-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів MEA (1), DEA (2), TEA (3), MDEA (4) і MMEA (5) газоподібним SO_2 при 293 К.

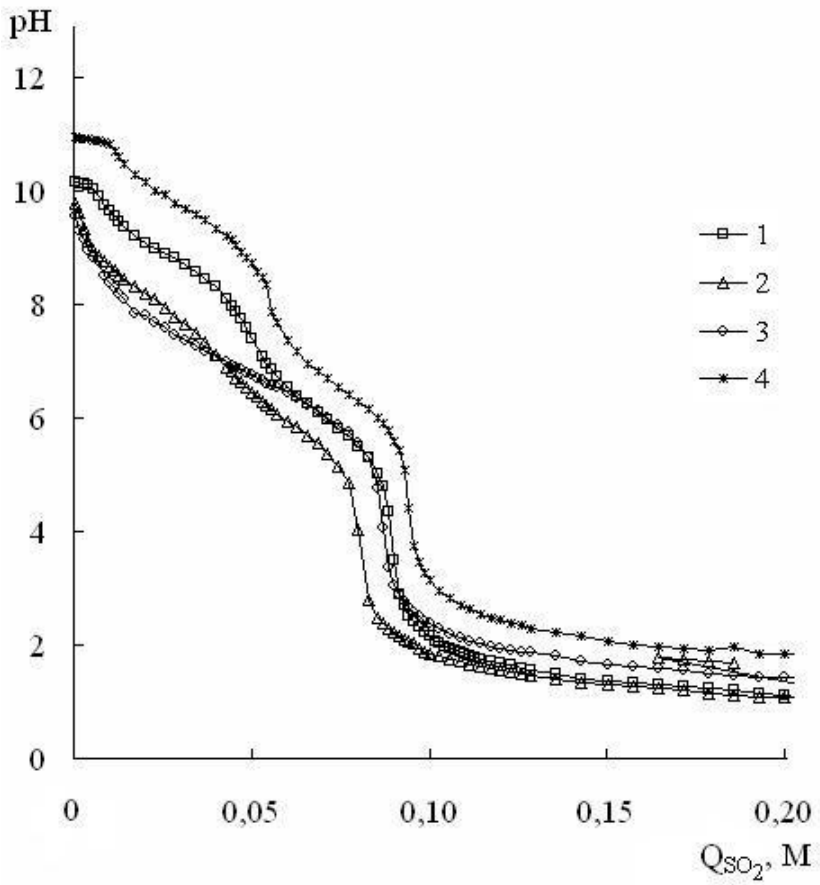


Рис. 4.4. Інтегральні pH-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів MEA (1), DEA (2), TEA (3) і MMEA (4) газоподібним SO_2 при 313 К.

Слід зазначити, що величина першого максимуму на диференційних кривих титрування з ростом температури зменшується, що, мабуть, пов'язано зі зміною міцності утворених сполук [260].

Криві редокс-метричного і кондуктометричного титрування 0,1 М розчинів етаноламінів оксидом сульфуру (IV) наведені на рис. 4.6–4.9. На інтегральних редоксметричних кривих титрування (рис. 4.6а, 4.7) присутні два стрибка, яким відповідають мінімуми на диференційних кривих (див., наприклад, рис. 4.9) [261, 262].

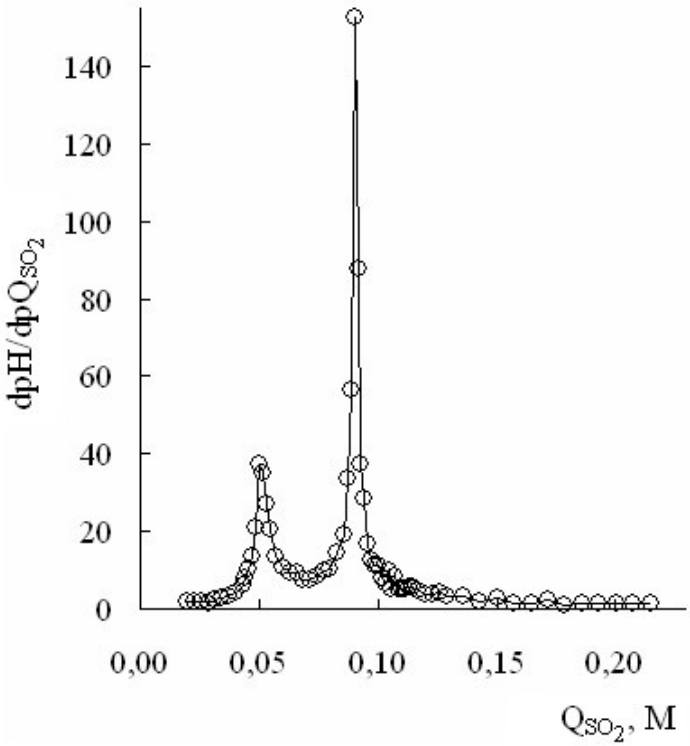


Рис. 4.5. Диференційна pH-метрична крива титрування 0,1 М розчину МЕА газоподібним SO_2 при 283 К.

Слід зазначити, що положення мінімумів на диференційних редоксметричних кривих (рис. 4.9; табл. 4.5) у першому наближенні збігається з положенням максимумів на відповідних pH-метричних кривих (рис. 4.5, табл. 4.4) [261, 262].

Судячи за наведеними на рис. 4.9 і у табл. 4.5 даними, перший мінімум на диференційних редоксметричних кривих титрування відповідає мольному співвідношенню SO_2 : АМ ≅ 1,0 : 2,0 та зумовлений утворенням етаноламонійних сульфітів $(AMH)_2SO_3$ (**I**). Другий екстремум (мінімум) – співвідношенню SO_2 : АМ = 1,0 : 1,0 та його поява пов'язана з утворенням етаноламонійних гідросульфітів $(AMH)HSO_3$ (**II**) та піросульфітів $(AMH)_2S_2O_5$ (**III**) [261, 262]. Зв'язування у зазначених іонних парах відбувається за рахунок електростатичної взаємодії та міжіонних водневих зв'язків.

Згідно з даними КР-спектроскопії та УФ-спектрофотометрії [69], у водному розчині гідросульфіт-іон димеризується у піросульфіт-іон [рівняння (4.4)], а конста-

Таблиця 4.4

Характеристики диференційних pH-метричних кривих титрування 0,1 М розчинів етаноламінів газоподібним оксидом сульфуру (IV)

T, K	1-ий максимум		2-ий максимум	
	SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}	SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}
N-метилмоноетаноламін				
293	1,0 : 2,0	39,6	0,9 : 1,0	85,6
313	1,0 : 2,0	15,5	0,9 : 1,0	101,1
моноетаноламін				
273	1,0 : 2,0	47,1	0,9 : 1,0	156,4
278	1,0 : 2,0	41,7	0,9 : 1,0	154,2
283	1,0 : 2,0	37,3	0,9 : 1,0	152,5
288	1,0 : 2,0	26,7	0,9 : 1,0	120,8
293	1,0 : 2,0	22,8	0,9 : 1,0	112,4
303	1,0 : 2,0	20,2	0,9 : 1,0	130,8
313	1,0 : 2,0	15,1	0,9 : 1,0	123,7
діетаноламін				
293	1,0 : 2,0	15,3	0,9 : 1,0	150,1
313	1,0 : 2,0	7,71	0,9 : 1,0	81,3
N-метилдіетаноламін				
293	1,0 : 2,0	9,53	0,9 : 1,0	128,7
триетаноламін				
293	1,0 : 2,0	14,76	0,9 : 1,0	150,8
313	1,0 : 2,0	3,85	0,9 : 1,0	99,1

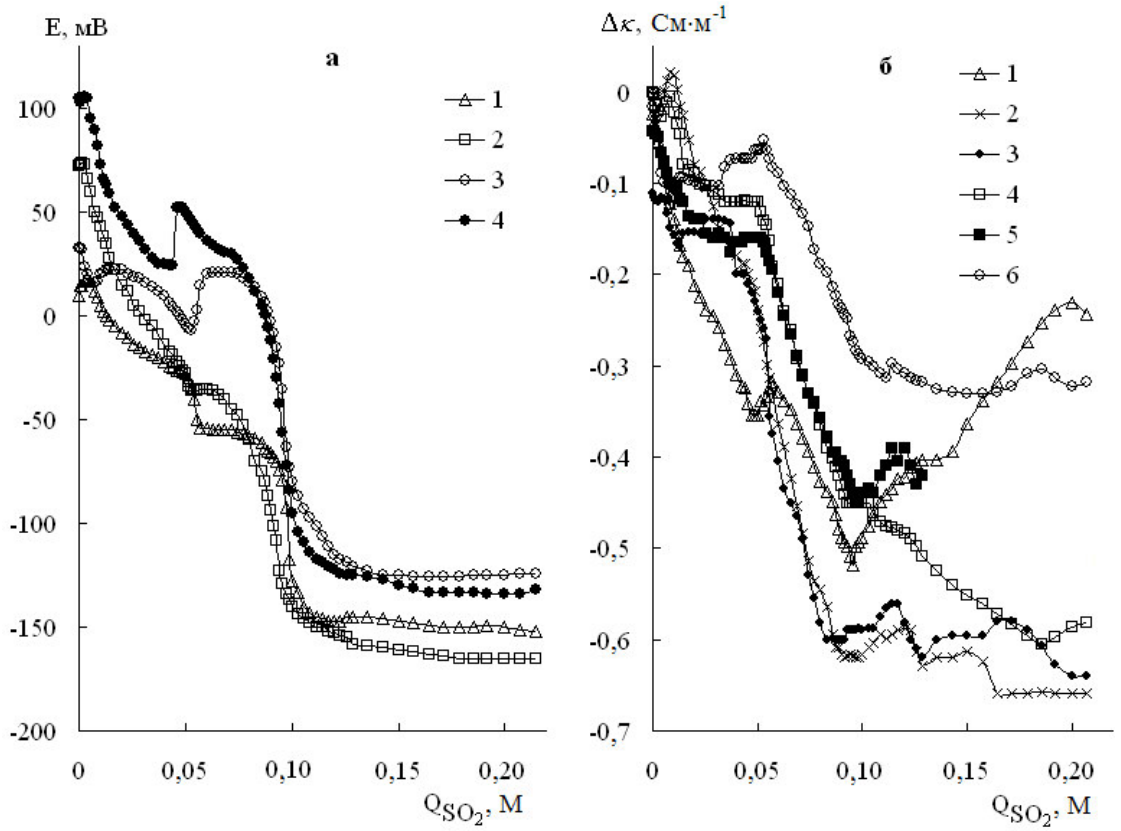


Рис. 4.6. Редокс-метричні (**а**) та кондуктометричні (**б**) криві титрування водного розчину MEA газоподібним SO_2. C^0_{MEA} = 0,1 М; Т (К): 273 – 1; 278 – 2б; 283 – 3б; 293 – 2а, 4б; 303 – 3а, 5б; 313 – 4а, 6б. $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_2 - \kappa_1$ (κ_1 – питома електропровідність (См·м$^{-1}$) системи MEA – H_2O; κ_2 – питома електропровідність (См·м$^{-1}$) системи SO_2 – H_2O; κ_3 – питома електропровідність (См·м$^{-1}$) системи SO_2 – MEA – H_2O).

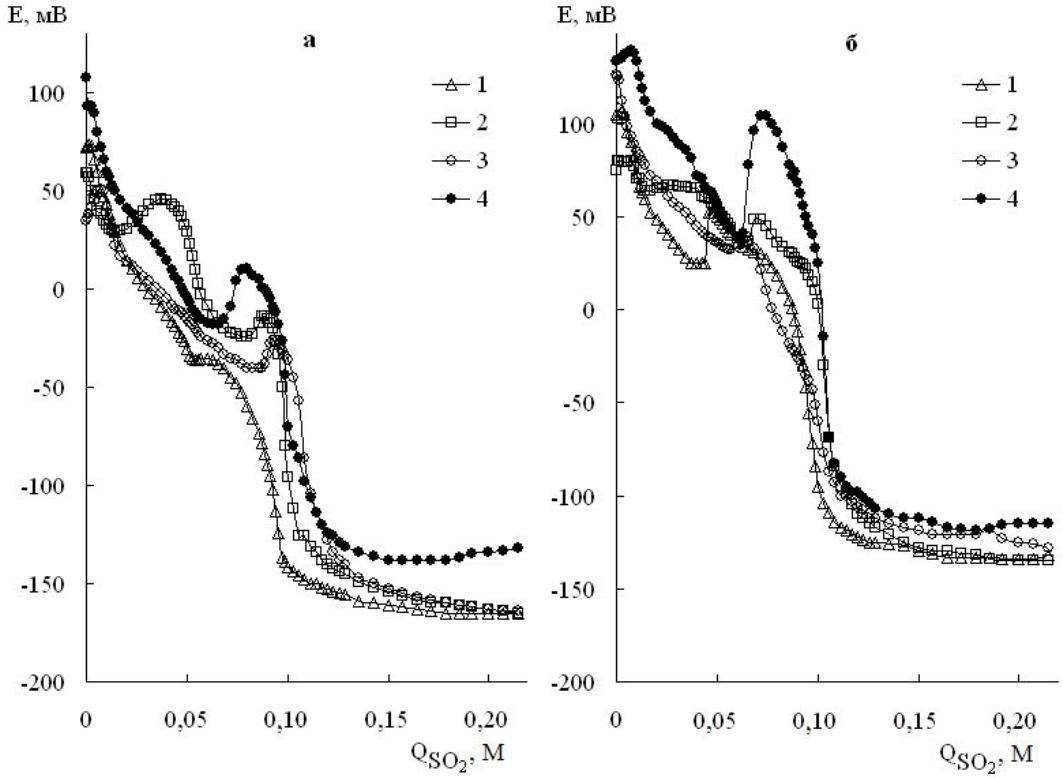


Рис. 4.7. Редокс-метричні криві титрування водних 0,1М розчинів MEA (1), DEA (2), TEA (3) і MDEA (4) газоподібним SO_2 при 293 (**а**) і 313 К (**б**).

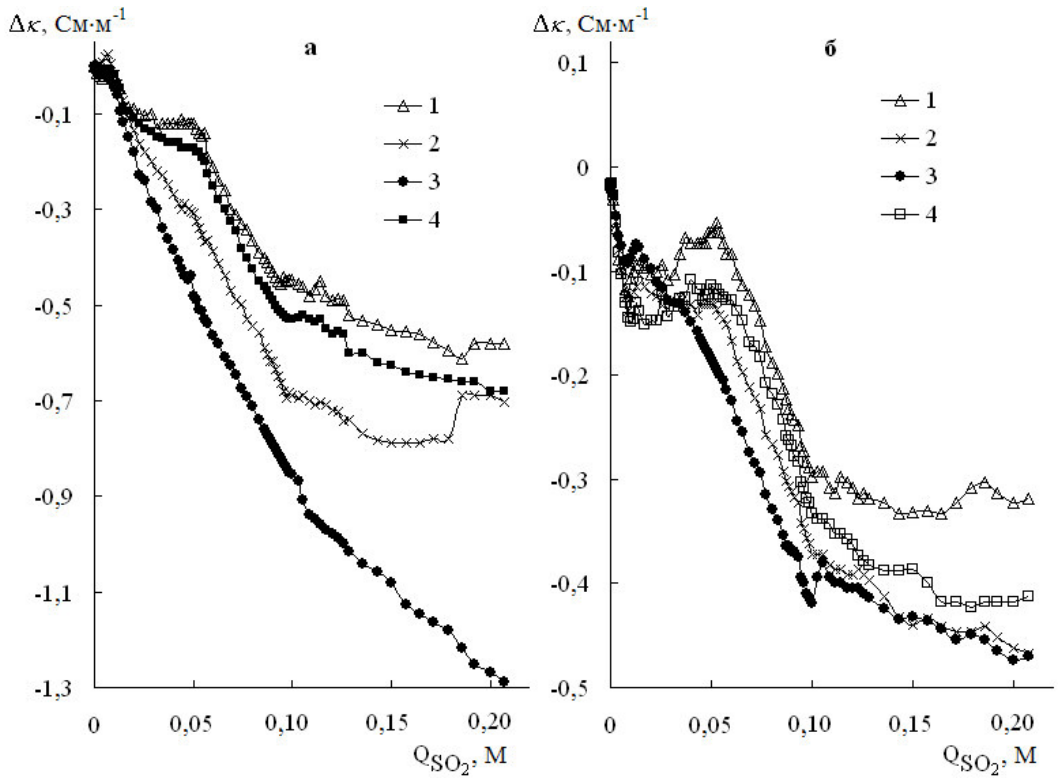
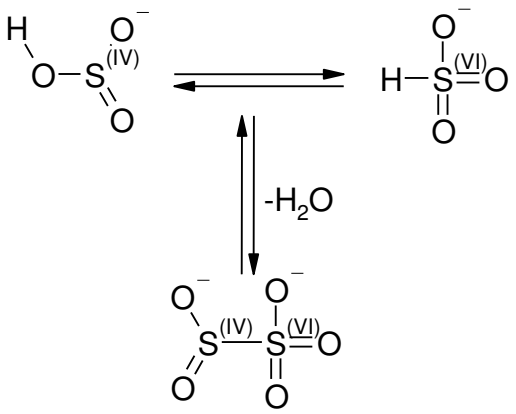


Рис. 4.8. Кондуктометричні криві титрування водних 0,1 М розчинів MEA (1), DEA (2), TEA (3) і MDEA (4) газоподібним SO_2 при 293 К (**а**) і 313 К (**б**). $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_2 - \kappa_1$ (κ_1 – питома електропровідність (См·м$^{-1}$) системи АМ – H_2O; κ_2 – питома електропровідність (См·м$^{-1}$) системи SO_2 – H_2O; κ_3 – питома електропровідність (См·м$^{-1}$) системи SO_2 – АМ – H_2O).

нта K^* вказаного процесу становить 0,111 – 0,132. Співвідношення $\frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HOSO_2^-]}$ суттєво залежить від pH середовища та Q_{SO_2}, а також наявності додаткових компонентів (наприклад, амідів) [93].

Хід редокс-метричних кривих можна пояснити таким чином. Присутність у системі SO_2 – H_2O іонів, що містять сульфур у різних валентних станах (4 у разі сульфіту і гідросульфіту; 4 та 6 – піросульфіту), спричинює зміну окислювально-відновного потенціалу в системі [69]:



У роботі [321] за даними РСА встановлено нееквівалентність двох атомів сульфуру у структурі $S_2O_5^{2-}$ (порядок зв'язків S-O, котрий залежить від $Z_{еф.}$ атома сульфуру, складає ~1,50 та ~1,65). Тому схематично структурну формулу піросульфіт-іону можна зобразити, як наведено на схемі [262].

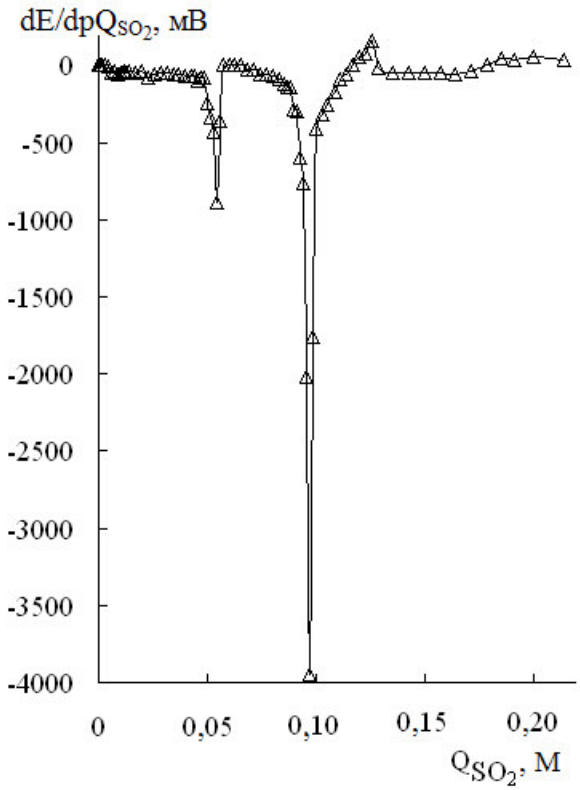


Рис. 4.9. Диференційна редоксметрична крива титрування водного 0,1 М розчину МЕА газоподібним SO_2 при 273 К.

Вміст сульфонат-іонів у системі SO_2 – H_2O зневажливо малий [322] і вищевказана зміна потенціалу повинна описуватися рівнянням Нернста (4.14):

$$E = E^0 + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HOSO_2^-]}, \qquad (4.14)$$

де E и E^0 – рівноважний та стандартний електродні потенціали пари $S_2O_5^{2-}/HOSO_2^-$, відповідно; R – універсальна газова стала (8,314 кДж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$); T – абсолютна температура, К; n – зміна валентності атому S (2); F – число Фарадея (96490 Кл·моль$^{-1}$).

Про перехід S (IV) → S (VI) внаслідок здійснення рівноваги (4.4) свідчить розраховане значення константи Θ, яке дорівнює 0,059 В (чисельно рівне передлогарифмічному коефіцієнту $\Theta = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{F}$ у рівнянні Нернста за стандартних умов) за даними редоксметрії [69].

Таблиця 4.5

Характеристики диференційних редокс-метричних кривих титрування 0,1 М розчинів етаноламінів газоподібним оксидом сульфуру (IV)

Т,К	1-ий мінімум			2-ий мінімум		
	SO_2 : АМ	Е, мВ	dE/dpQ_{SO_2}, мВ	SO_2 : АМ	Е, мВ	dE/dpQ_{SO_2}, мВ
моноетаноламін						
273	1,0 : 2,0	-50,0	-886,4	1,0 : 1,0	-128,0	-3943
293	1,0 : 2,0	-30,0	-333,6	1,0 : 1,0	-136,5	-1930
303	1,0 : 2,0	-4,0	-158,7	1,0 : 1,0	-63,0	-4351
313	1,0 : 2,0	50,0	-158,8	1,0 : 1,0	-72,0	-2490
діетаноламін						
293	1,0 : 1,8	-3	-621	1,0 : 1,0	-80	-4732
313	1,0 : 1,8	38	-195	1,0 : 1,0	-69	-3277
N-метилдіетаноламін						
293	1,0 : 2,0	-4	-263	1,0 : 1,0	-70	-4160
313	1,0 : 2,0	57	-270	1,0 : 1,0	25	-4538
триетаноламін						
293	1,0 : 1,8	-15	-182	1,0 : 1,0	-98	-2503
313	1,0 : 1,8	32	-88	1,0 : 1,0	-60	-1440

З урахуванням того, що до складу асоціату **II** входять гідросульфіт-іони і протонована форма АМ, а до асоціату **III** – піросульфіт-іони та протонована форма АМ, рівняння Нернста набуває вигляду (4.15) при $0{,}05 \le Q_{SO_2} \le 0{,}10$ М для системи SO_2 – АМ – H_2O.

$$E = E^0 + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \lg \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HOSO_2^-]} + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{C_{III}}{C_{II}}, \qquad (4.15)$$

де C_{II} и C_{III} – рівноважні концентрації асоціатів **II** та **III**, відповідно.

Збільшення значення окислювально-відновного потенціалу системи з ростом Q_{SO_2} від 0,05 до 0,10 М (pH < 7) (рис. 4.6а, 4.7; [260]) з урахуванням даних [93], оче-

видно, пов'язано з відносним збільшенням вмісту піросульфіт-іонів (або асоціату **III**) у порівнянні з гідросульфіт-іонами (або – **II**). Зменшення значення Е, навпаки, – відносним підвищенням вмісту гідросульфіт-іонів і асоціату **II** щодо вмісту піросульфіт-іонів та асоціату **III**, відповідно.

Процес автоокиснення сульфіту в лужних середовищах [323] за вільнорадикальним механізмом [61] за участю етаноламінів не відбувається. Проведення експерименту з оцінки стійкості до окиснення сульфітних сполук на повітрі у системах оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода показало, що протягом тривалого часу (до трьох років) сульфат-іони та дитіонат-іони не утворюються.

Концентраційні залежності $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ наведені на рис. 4.6б, 4.8. Положення екстремумів на диференційних pH- і редокс-метричних кривих (рис. 4.5, 4.6а, 4.7; табл. 4.4, 4.5) відповідають зламам на кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ (рис. 4.6б, 4.8; табл. 4.6) [262].

Від'ємні значення $\Delta\kappa$ (рис. 4.6б, 4.8; табл. 4.6) вказують на утворення слабодисоційованих сполук у системах SO_2 – АМ – H_2O [206]. При цьому для системи з МЕА відносне зменшення питомої електропровідності $\Delta\kappa$ (рис. 4.6б) з ростом вмісту оксиду сульфуру (IV) до 0,050 М при 273 і 278 К (рис. 4.6б; криві 1, 2) спричинено утворенням сульфіту моноетаноламонію, а на ділянках $0{,}057 < Q_{SO_2} < 0{,}100$ М при 273 (рис. 4.6б; крива 1) і $0{,}050 < Q_{SO_2} < 0{,}100$ М при 278 К (рис. 4.6б; крива 2) – утворенням гідро- та піросульфіту моноетаноламонію. При інших температурах (283, 293, 303 та 313 К) в умовах експерименту (рис. 4.6б; криві 3-6) утворення вищевказаних малодисоційованих сполук або іонів з меншою рухливістю супроводжується відносним зменшенням значення $\Delta\kappa$. Ділянки кривих (рис. 4.6б, 4.8), для яких спостерігається збільшення значень $\Delta\kappa$, відповідають накопиченню сполук, що відрізняються більшим ступенем дисоціації або рухливістю [206, 262]. Стаціонарні ділянки на кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ (рис. 4.6б, 4.8) обумовлені тим, що накопичення оксиду сульфуру (IV) у системах SO_2 – АМ – H_2O не супроводжується зміною ступеня дисоціації утворених асоціатів амонієвих катіонів з сульфурвмісними оксианіонами або їх рухливості.

Таблиця 4.6

Характеристики зламів на кондуктометричних кривих титрування 0,1 М розчинів етаноламінів газоподібним оксидом сульфуру (IV)

T, K	SO_2 : AM	$\Delta\kappa$, См·м$^{-1}$	SO_2 : AM	$\Delta\kappa$, См·м$^{-1}$
моноетаноламін				
273	1,0 : 2,0	-0,35	1,0 : 1,0	-0,52
278	1,0 : 2,0	-0,18	1,0 : 1,0	-0,62
283	1,0 : 2,0	-0,20	1,0 : 1,0	-0,59
293	1,0 : 2,0	-0,12	1,0 : 1,0	-0,45
303	1,0 : 2,0	-0,16	1,0 : 1,0	-0,44
313	1,0 : 2,0	-0,06	1,0 : 1,0	-0,31
діетаноламін				
293	1,0 : 2,0	-0,31	1,0 : 1,0	-0,69
313	1,0 : 2,0	-0,13	1,0 : 1,0	-0,37
N-метилдіетаноламін				
293	1,0 : 2,0	-0,17	1,0 : 1,0	-0,53
313	1,0 : 2,0	-0,11	1,0 : 1,0	-0,33
триетаноламін				
293	1,0 : 2,0	-0,48	1,0 : 1,0	-0,85
313	1,0 : 2,0	-0,18	1,0 : 1,0	-0,42

Положення максимумів на диференційних pH-метричних кривих титрування для MEA, DEA, MDEA і TEA (рис. 4.5, табл. 4.4) у першому наближенні збігаються як з положеннями мінімумів на диференційних редоксметричних кривих (табл. 4.5), так і з положеннями зламів на кривих залежностей $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ (рис. 4.6б, 4.8; табл. 4.6) [260, 262].

З аналізу інтегральних редоксметричних кривих (рис. 4.6а, 4.7) однозначну інформацію про склад сполук, що утворюються, отримати не вдається, хоча вони характеризуються певними екстремумами. Склад утворених амонієвих сульфітів, гідросульфітів та піросульфітів визначається положенням максимумів на диференційних pH-метричних кривих титрування, або мінімумів – диференційних редоксмет-

ричних кривих. Відзначимо, що дані кондуктометричного титрування ($\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ залежності) у цілому узгоджуються з результатами потенціометрії (табл. 4.4–4.6).

Звертає на себе увагу факт відхилення від стехіометрії амонієвих сульфітів (1,0 : 2,0) в експериментах методом редоксметрії, а також гідросульфітів та піросульфіту (1,0 : 1,0) в експериментах методом pH-метрії. На нашу думку [262], у другому випадку відхилення від очікуваного складу асоціатів можуть бути пов'язані з реалізацією рівноваги (4.4), що, очевидно, спричинює зміну іонної сили розчину (фонові електроліти у даній роботі не використовувались). Це призводить до помітної зміни активності іонів H^+ при порівняно малій зміні концентрацій гідросульфіт- та піросульфіт-іонів.

Таким чином, екстремумам на диференційних потенціометричних кривих титрування водних розчинів етаноламінів газоподібним оксидом сульфуру (IV) відповідають злами на кондуктометричних кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$, що узгоджується з [207]. Використання методів pH-, редокс- і кондуктометрії, дані яких підтверджують і доповнюють один одного, дозволяє отримати несуперечливу і об'єктивну інформацію про склад амонієвих сполук, що утворюються у системах оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода [253, 262].

Оксид сульфуру (IV) при розчиненні у воді утворює моногідрат [рівняння (4.2)], продуктами дисоціації якого є гідросульфіт-, піросульфіт- та сульфіт-іони [рівняння (4.3)–(4.5)]. Автопротоліз води описується рівнянням (4.16).

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \tag{4.16}$$

У водних розчинах етаноламінів відбувається їх протонування (4.17).

$$AM + H^+ \rightleftarrows AMH^+ \tag{4.17}$$

Як було зазначено вище (розділ 4.2.1), у системах оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода утворюються амонієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти [рівняння (4.18)–(4.20)].

$$2AM + SO_2{\cdot}H_2O \overset{\beta_{I}}{\rightleftarrows} (AMH)_2SO_3 \tag{4.18}$$

$$AM + SO_2{\cdot}H_2O \overset{\beta_{II}}{\rightleftarrows} (AMH)HSO_3 \tag{4.19}$$

$$2AM + 2(SO_2 \cdot H_2O) \overset{\beta_{III}}{\rightleftarrows} (AMH)_2S_2O_5 + H_2O \qquad (4.20)$$

Враховуючи закон діючих мас [рівняння (4.3)–(4.5), (4.16)–(4.20)], рівняння матеріального балансу за сульфуром (4.21), нітрогеном (4.22), умову електронейтральності (4.23), отримуємо систему математичних рівнянь: (4.3)–(4.5), (4.16)–(4.23).

$$Q_S = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + [(AMH)_2SO_3] + \\ + [(AMH)HSO_3] + 2[(AMH)_2S_2O_5] \qquad (4.21)$$

$$Q_N = [AM] + [AMH^+] + 2[(AMH)_2SO_3] + [(AMH)HSO_3] + 2[(AMH)_2S_2O_5] \qquad (4.22)$$

$$[H^+] + [AMH^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2 \cdot [SO_3^{2-}] \qquad (4.23)$$

Рішення вище наведеної системи рівнянь з використанням даних pH-метричного титрування (рис. 4.2–4.4) призводить до встановлення компонентного (іонного та молекулярного) складу систем SO_2 – AM – H_2O (AM = MEA, MMEA, DEA, MDEA і TEA). З використанням отриманих даних були розраховані константи утворення амонієвих сульфітів (β_I) [262–264].

На рис. 4.10 наведена діаграма часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 – $HOCH_2CH_2NH_2$ – H_2O залежно від загального вмісту оксиду сульфуру (IV) при 293 К. Із збільшенням Q_{SO_2} (від $5 \cdot 10^{-3}$ М до $5 \cdot 10^{-2}$ М) спостерігається зростання мольних часток амонієвого сульфіту (крива 8) та етаноламонійного катіону (крива 6) щодо загального вмісту нітрогену внаслідок зменшення pH і зв'язування вільного MEA (крива 7) у зазначені форми. Паралельно відбувається збільшення відносного вмісту сульфіт-аніонів (крива 3) за рахунок дисоціації амонієвого сульфіту: зміни мольних часток $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (крива 5) і SO_3^{2-} щодо загального вмісту сульфуру пов'язані антибатною залежністю. Збільшення мольних часток SO_3^{2-} (крива 3) і $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (крива 6) відбувається симбатно. У зазначеному концентраційному інтервалі вміст форм $SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^-, $S_2O_5^{2-}$ (криві 1, 2, 4) зневажливо малий. Діаграми часткового розподілу різних форм у системах з MEA при інших температурах та з іншими етаноламінами мають аналогічний характер і тому не наводяться.

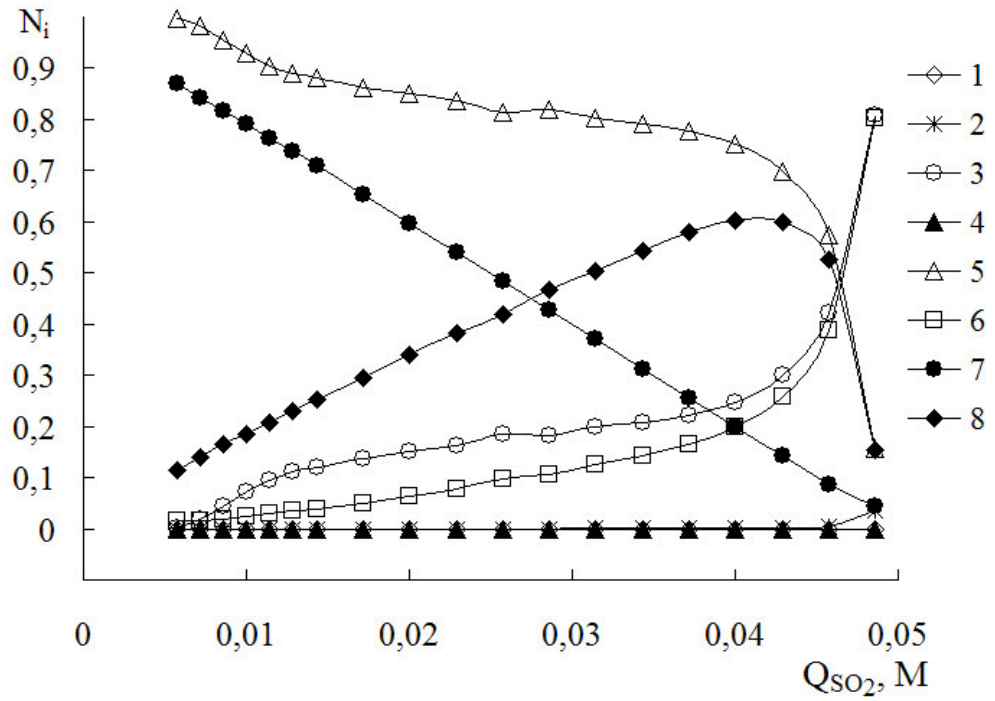


Рис. 4.10. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 – $NH_2CH_2CH_2OH$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка асоціату $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (5, 8), $SO_2 \cdot H_2O$ (1), HSO_3^- (2), SO_3^{2-} (3), $S_2O_5^{2-}$ (4), $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (6), $HOCH_2CH_2NH_2$ (7), відносно загального вмісту сульфуру (1-5) та нітрогену (6-8).

Залежності від'ємного десяткового логарифму констант утворення етаноламонійних сульфітів [рівняння (4.18)] від іонної сили розчинів (μ, M) мають лінійний характер (наприклад, рис. 4.11) і описуються рівнянням (4.24).

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \qquad (4.24)$$

Коефіцієнти A_i та B_i рівняння (4.24) представлені у табл. 4.7. Згідно з визначенням [313], коефіцієнт A_i у рівнянні (4.24) є від'ємним десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи β_i. За відносною стійкістю етаноламонійні сульфіти у водних розчинах (значення A_i у табл. 4.7) можна роз-

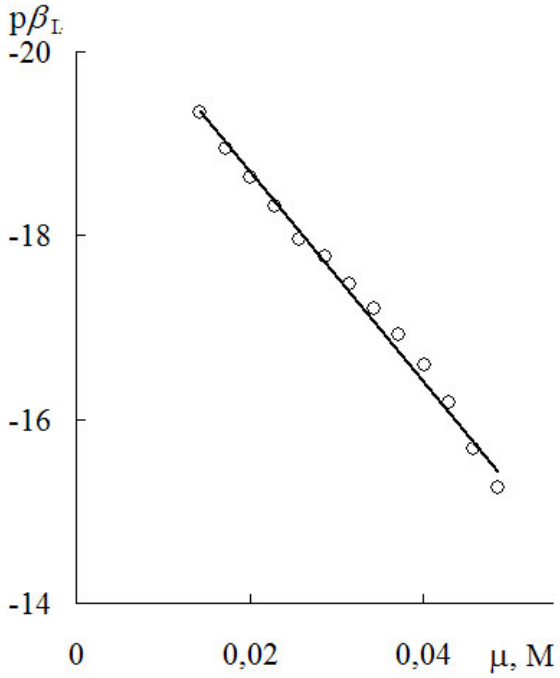


Рис. 4.11. Залежність $p\beta_I$ від іонної сили (μ, M) у системі SO_2 – $NH_2CH_2CH_2OH$ – H_2O при 293 К.

ташувати у наступний ряд:

MMEA > MEA > DEA > MDEA > TEA,

що корелює з їх основністю (Додаток Г; табл. Г.1). Для сульфітних асоціатів зміна відносної стійкості пов'язана з температурою антибатною залежністю (табл. 4.7) [260].

Таблиця 4.7

Значення коефіцієнтів A_i, B_i у рівнянні (4.24) для етаноламонійних сульфітів (r^2 – величина достовірності апроксимації, n – кількість точок)

T, K	A_i	B_i	r^2	n
N-метилмоноетаноламін				
293	-20,43	100,4	0,998	12
313	-17,37	162,8	0,994	12
моноетаноламін				
283	-20,65	198,5	0,998	14
288	-20,31	193,6	0,992	14
293	-19,74	114,5	0,985	13
303	-18,84	132,6	0,984	13
313	-16,63	117,5	0,978	14
діетаноламін				
293	-17,38	143,5	0,998	13
313	-13,00	48,9	0,941	8
N-метилдіетаноламін				
293	-16,28	136,2	0,998	14
триетаноламін				
293	-15,23	190,3	0,964	13
313	-13,98	200,2	0,935	13

Зі збільшенням загального вмісту SO_2 у системах оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода іонна сила зростає внаслідок накопичення сульфіт-аніонів і етаноламонійних катіонів. При цьому зменшуються концентраційні константи β_1, на що вказують значення B_i (>100, табл. 4.7), причому систем з MEA концентраційна компонента B_i константи β_1 зменшується з ростом температури.

При співставленні висоти ділянки інтегральної кривої pH-метричного титрування, що знаходиться між точкою середини стрибка титрування та його кінцем ($\Delta pH_{1/2}$) (рис. 4.12а), значеннями максимуму на диференційній кривій (dpH/dpQ_{SO_2}),

а також площі поверхні під відрізком диференційної кривої, що лежить між точками відповідного максимуму і подальшого мінімуму кривої, ($S_{1/2}$) (рис.4.12б) – і стійкістю амонієвих сульфітів (β_1), виявлені певні кореляції (рис. 4.13; табл. 4.8).

Згідно з отриманими даними (табл. 4.8), величини максимумів на диференційних кривих титрування змінюються симбатно з характеристиками міцності сульфітних сполук (pβ_1); подібний взаємозв'язок між площами піків на диференційних кривих титрування та pβ_1 не спостерігається (табл. 4.8).

Симбатний характер зміни величин максимумів на диференційних кривих титрування зі стійкістю утворених амонієвих сульфітів (табл. 4.8) і основністю амінів (pK_a) дозволяє зробити висновок, що, ймовірно, суттєвий внесок у стабілізацію зазначених іонних асоціатів вносять кулонівські взаємодії.

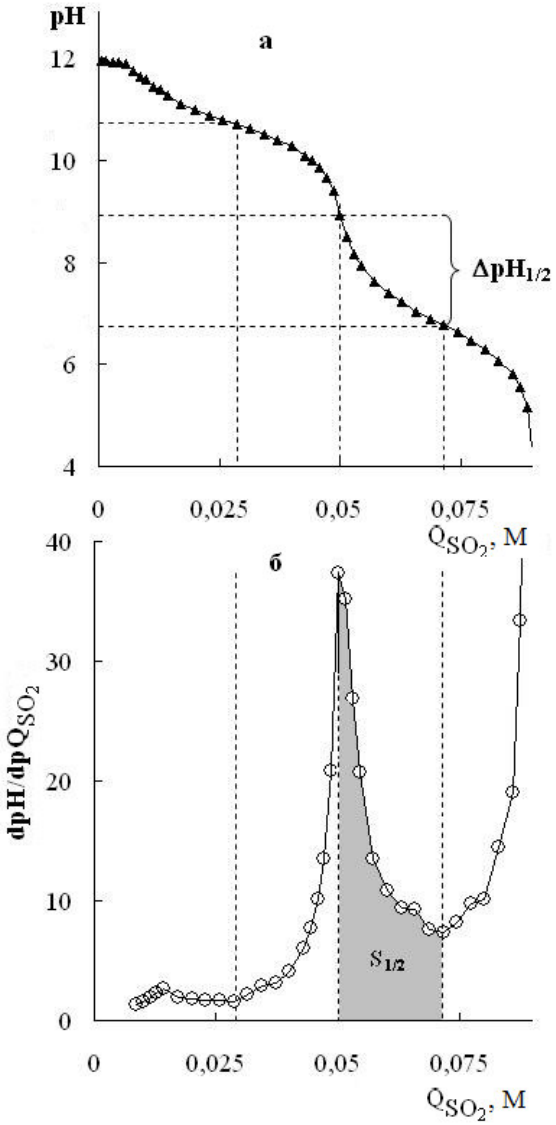


Рис. 4.12. Інтегральна (**а**) та диференційна (**б**) pH-метричні криві титрування водного 0,1 М розчину МЕА газоподібним SO_2 при 283 К.

Диференційна крива pH-метричного кислотно-основного титрування поблизу екстремумів (максимумів, рис. 4.12б) не симетрична. При аналізі експериментальних даних [262] не знайдено залежності між повною площею поверхні під диференційною кривою pH-метричного титрування і константою утворення β_1. Можливо, це пов'язано з реалізацією гідролітичних процесів у досліджуваній системі, що відзначалося раніше [260].

Таблиця 4.8

Характеристики, що описують відносну стійкість етаноламонійних сульфітів у водних розчинах

T, K	dpH/dpQ_{SO_2}	$p\beta_I$	Площа піка, $S_{1/2}$*	$\Delta pH_{1/2}$**
N-метилмоноетаноламін				
293	39,6	-20,43	0,223	1,64
313	15,5	-17,37	0,151	0,91
моноетаноламін				
283	37,3	-20,65	0,315	2,16
288	26,7	-20,31	0,205	1,32
293	22,8	-19,74	0,180	1,19
303	20,2	-18,84	0,155	1,02
313	15,1	-16,63	0,138	1,01
діетаноламін				
293	15,3	-17,38	0,083	1,03
313	7,71	-13,00	0,080	0,61
N-метилдіетаноламін				
293	9,53	-16,28	0,180	1,00
триетаноламін				
293	14,8	-15,23	0,116	0,75
313	3,85	-13,98	0,087	0,66

*$S_{1/2}$ – площа під відрізком диференційної кривої, що лежить між точками відповідного максимуму і подальшого мінімуму

**$\Delta pH_{1/2}$ – висота стрибка на інтегральній кривій pH-метричного титрування, що знаходиться між точкою середини стрибка титрування та його кінцем

Водночас вид отриманих залежностей $\Delta pH_{1/2} = f(\beta_I)$ та $S_{1/2} = f(\beta_I)$ (рис. 4.13) вказує, що з ростом стійкості амонієвих сульфітів етаноламінів на ділянках $13{,}00 \leq -p\beta_I \leq 16{,}28$ і $18{,}84 \leq -p\beta_I \leq 20{,}65$ спостерігається симбатне збільшення характеристик pH-метричних кривих $\Delta pH_{1/2}$ та $S_{1/2}$ [262, 264]. В інтервалі $16{,}28 \leq -p\beta_I \leq 18{,}84$ явних

змін $\Delta pH_{1/2}$ та $S_{1/2}$ не спостерігається. Очевидно, що для пояснення характеру pH-метричних кривих потрібно проведення додаткових експериментів. Отримані дані (рис. 4.13) можуть бути використані при розробці методики експресної оцінки відносної стійкості амонієвих сульфітів.

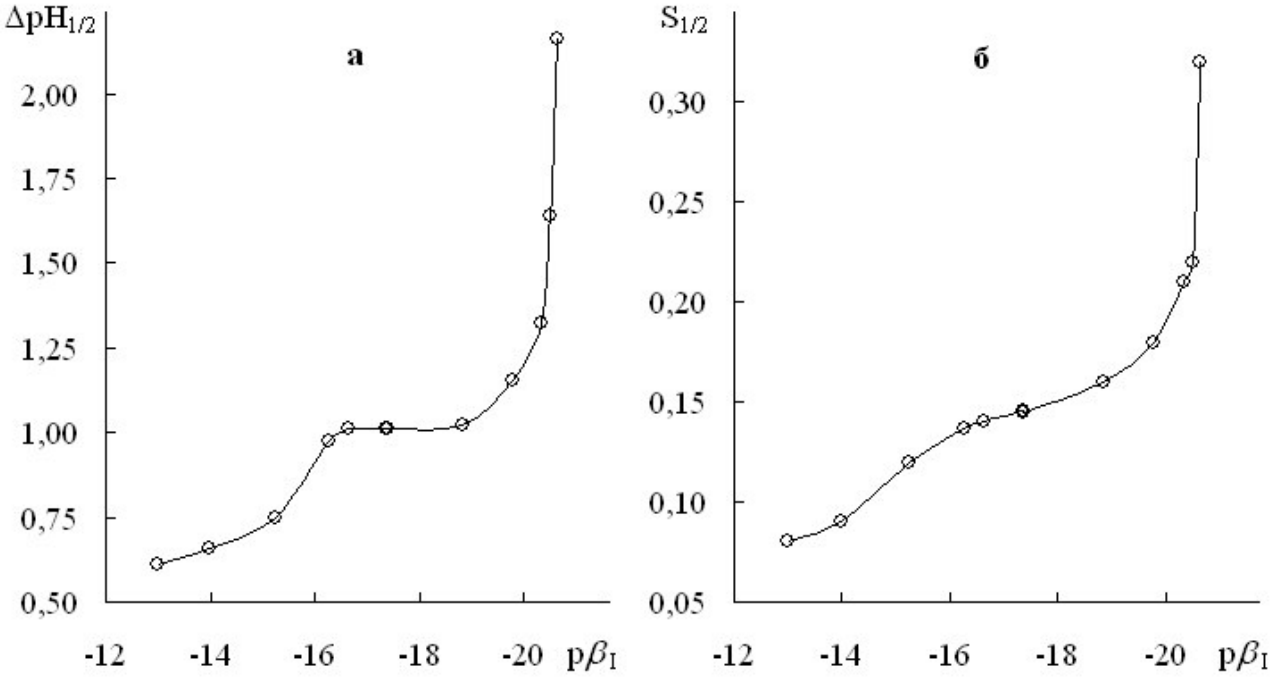


Рис. 4.13. Залежність $\Delta pH_{1/2}$ (**а**) та $S_{1/2}$ (**б**) від відносної стійкості амонієвих сульфітів (β_I).

Таким чином, методами pH-, редокс- і кондуктометрії були отримані дані про склад продуктів хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами MEA, MMEA, DEA, TEA та MDEA при 273 – 313 К. Зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфітів, гідросульфітів та піросульфітів відповідних етаноламонійних катіонів, причому відносна стійкість амонієвих сульфітів зменшується з ростом температури; взаємозв'язок відносної стійкості сульфітних асоціатах з величинами pK_a етаноламінів має симбатний характер.

4.3. Системи оксид сульфуру (IV) – N,N-діалкілмоноетаноламіни (морфолін) – вода

У випадку N,N-діалкілпохідних MEA (DMMEA, DEMEA) і Mf на інтегральних pH-метричних кривих (рис. 4.14) спостерігається два стрибка, а на диференційних (наприклад, рис. 4.15) – два максимуми при співвідношеннях SO_2 : AM ≈ 0,4 : 1,0 та SO_2 : AM ≈ 0,7 : 1,0 (табл. 4.4), що менше очікуваних (0,5 : 1,0 і 1,0 : 1,0, відповідно) [262, 265]. При цьому в указаних системах, очевидно, утворюються амонієві сульфіти і гідросульфіти та піросульфіти [рівняння (4.18)–(4.20)].

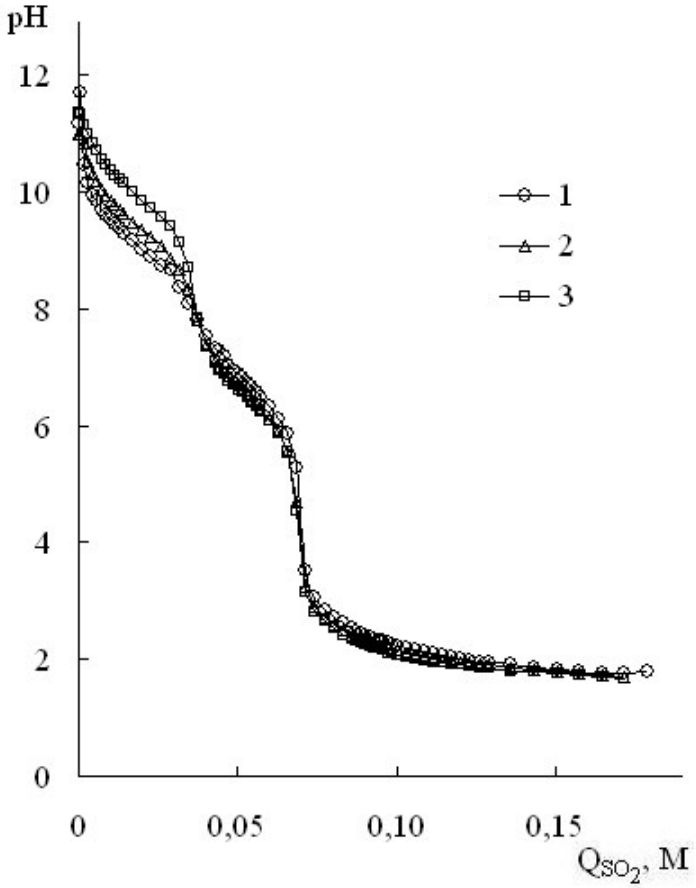


Рис. 4.14 Інтегральні pH-метричні криві титрування водних 0,1 M розчинів Mf (1), DMMEA (2) та DMEA (3) газоподібним SO_2 при 293 K.

Відхилення положення екстремумів на диференційних (так само як і середини стрибка титрування на інтегральних) pH-метричних кривих титрування від очікуваної строгої стехіометрічності спостерігається також у разі систем HBF_4 – AM – H_2O і H_2SiF_6 – AM – H_2O [324, 325]. Цей факт можна пояснити [207, 262, 265] одночасним утворенням кількох продуктів, пов'язаних з гідролітичними перетвореннями. Друге відхилення від очікуваної стехіометричності (аналогічно [262]) може також бути обумовлено зміною іонної сили розчину, спричиненою встановленням рівноваги (4.4). Останнє призводить до помітної зміни активності іонів H^+ при порівняно малій зміні концентрацій гідросульфіт- і піросульфіт-іонів.

Таким чином, N,N-діалкілування MEA або укладення його у циклічну сполуку (Mf) призводить до зниження поглинальної спроможності отриманих сполук щодо SO_2.

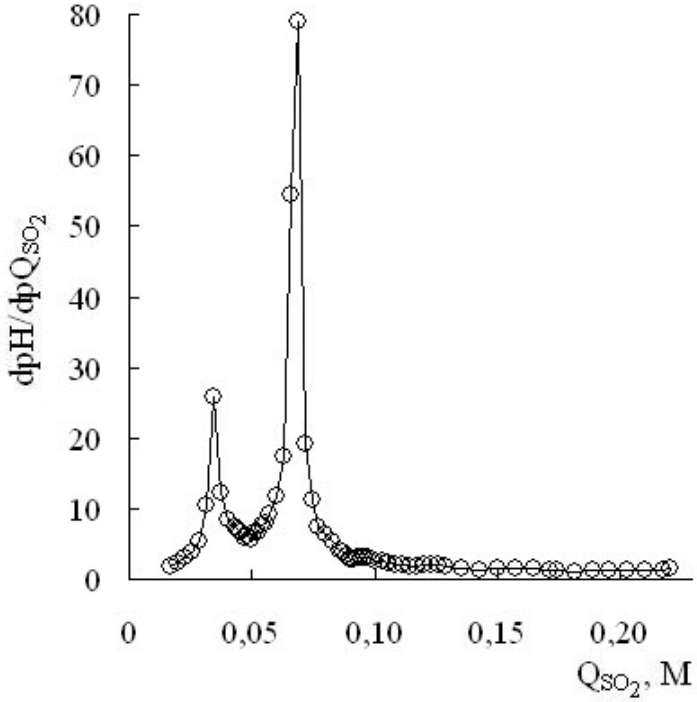


Рис. 4.15. Диференційна pH-метрична крива титрування водного 0,1 М розчину DMEA и газоподібним SO_2 при 293 К.

Як показано вище (розділ 4.2), стійкості амонієвих сульфітів симбатно пов'язані з характеристиками інтегральних ($\Delta pH_{1/2}$) і диференційних ($S_{1/2}$) pH-метричних кривих титрування SO_2 водних розчинів етаноламінів. Згідно даних, наведених в табл. 4.8, стійкість амонієвих сульфітів корелює з основністю амінів (похідних MEA), аналогічно описаній у [262]. За відносною стійкістю етаноламонійні сульфіти у водних розчинах (значення $S_{1/2}$ у табл. 4.9) у залежності від природи аміну можна розташувати в наступний ряд:

DEMEA > DMMEA > Mf.

Для гідросульфітів простежується протилежний порядок зміни відносної стійкості сполук:

Mf > DMMEA > DEMEA.

Спостережуване протиріччя пояснюється різною будовою (зв'язуванням) утворених амонієвих сульфітів і гідросульфітів. Крім того, зменшення основності, як правило, супроводжується зростанням H-донорної здатності відповідних фрагментів ($–NH_n^+$, –OH), що, очевидно, і призводить до спостережуваного збільшення стійкості H-зв'язаних гідросульфітних асоціатів.

Таблиця 4.9

Характеристики максимумів на диференційних pH-метричних кривих титрування водних 0,1 М розчинів етаноламінів та морфоліну газоподібним оксидом сульфуру (IV)

1-ий ефект*,**				2-ий ефект*,**			
SO_2 : AM	dpH/ dpQ_{SO_2}	$S_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}	$S_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$
морфолін							
0,39 : 1,0	8,39	0,087	1,15	0,69 : 1,0	90,9	0,555	1,55
N,N-диметилмоноетаноламін							
0,37 : 1,0	15,2	0,149	0,95	0,72 : 1,0	81,8	0,537	1,25
N,N-діетилмоноетаноламін							
0,37 : 1,0	24,2	0,189	0,95	0,72 : 1,0	79,5	0,521	1,15

*$S_{1/2}$ – площа під відрізком диференційної кривої, що лежить між точками відповідного максимуму і подальшого мінімуму

**$\Delta pH_{1/2}$ – висота стрибка на інтегральній кривій pH-метричного титрування, що знаходиться між точкою середини стрибка титрування та його кінцем

Дані редокс- і кондуктометричного титрування водних розчинів DMMEA і Mf газоподібним оксидом сульфуру (IV) наведені на рис. 4.16 та 4.17, відповідно. На редоксметричних кривих спостерігається кілька екстремумів (рис. 4.16). Перший мінімум на інтегральних кривих титрування строго відповідає утворенню амонієвих сульфітів зі співвідношеннями SO_2 : AM = 1,0 : 2,0, а останній максимум на диференційних – амонієвих гідро-, або піросульфітів складу SO_2 : AM = 1, 0 : 1,0.

Ділянки кондуктометричних кривих (рис. 4.17) з додатними значеннями $\Delta\kappa$ з максимумами при співвідношенні SO_2 : AM ≈ (0,31÷0,34) : 1,0, що відповідають першим ефектам на pH-метричних кривих (рис. 4.14, 4.15), відповідають утворенню сульфітів складу $[O(CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)$ і $[HOCH_2CH_2N(CH_3)_2H]_2(SO_3)$. Очевидно, зазначені сполуки відрізняються високим ступенем дисоціації, подібно відповідним сполукам з амонієвими катіонами TMEDA, DETA, на відміну від EDA, Pz та PEPA [326] (розділ 4.4). На кондуктометричних кривих (рис. 4.17) останні максимуми з

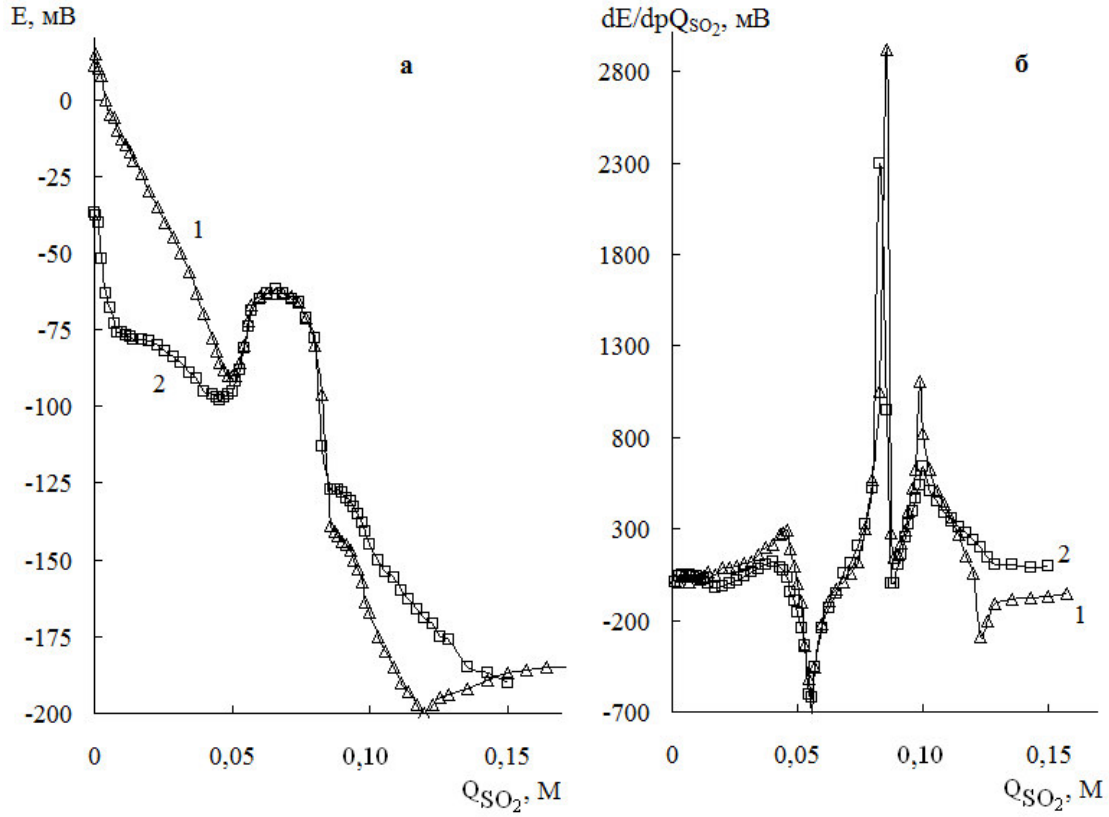


Рис. 4.16. Інтегральні (**а**) і диференційні (б) потенціометричні криві титрування водних 0,1 М розчинів DMMEA (1) і Mf (2) газоподібним SO_2 при 293 К.

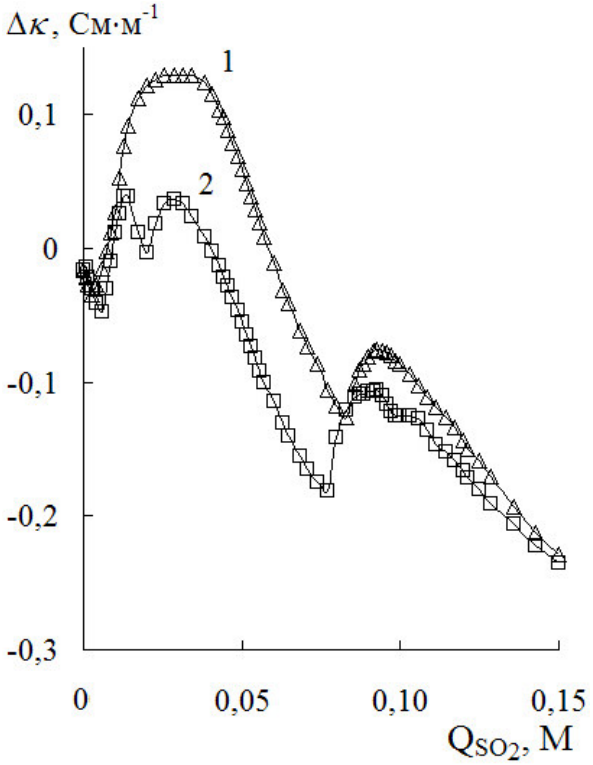


Рис. 4.17. Кондуктомеричні криві титрування водних 0,1 М розчинів DMMEA (1) і Mf (2) газоподібним SO_2 при 293 К.

$\Delta\kappa < 0$ вказують на утворення слабодисоційованих амонієвих гідро-, або піросульфіту (SO_2 : АМ = 1,0 : 1,0) [206], аналогічно системам з етаноламінами [262] (розділ 4.2) і DETA [326] (розділ 4.4).

Використання методів pH-, редокс- і кондуктометрії, дані яких підтверджують і доповнюють один одного, дозволяє отримати достовірну інформацію про склад амонієвих сполук, що утворюються у системах SO_2 – АМ – H_2O, що узгоджується з [207, 262, 326].

4.4. Системи оксид сульфуру (IV) – 1,2-діаміни (поліетиленполіамін) – вода

Структурним похідним MEA є EDA, одержуваним шляхом амінування (заміни OH-групи у першого на додаткову NH_2-) [327]. EDA, його похідні і їхні розчини є хемосорбентами SO_2 [328-331]. Крім того, водні розчини є контейнерами для безпечного зберігання та транспортування зазначеного газу [332].

Очевидно, у водних розчинах діамінів з оксидом сульфуру (IV) окрім реакцій (4.2)–(4.5) та (4.16) відбувається протонування [рівняння (4.24)] та дипротонування [реакція (4.25)] діамінів [326, 333].

$$AM + H^+ \rightleftarrows AMH^+ \qquad K_{a2}=\frac{[Am]\cdot[H^+]}{[AmH^+]} \tag{4.24}$$

$$AMH^+ + H^+ \rightleftarrows \{AMH_2\}^{2+} \qquad K_{a1}=\frac{[AmH^+]\cdot[H^+]}{[\{AmH_2\}^{2+}]} \tag{4.25}$$

Оскільки $K_{a1} >> K_{a2}$, слід очікувати постадійне утворення різнопротонованих амонієвих сульфітів, гідросульфітів та піросульфіту.

У молекулі EDA за здатністю до протонування атоми N аміногруп нееквівалентні: спочатку протонується один, а потім – другий) [334]. Першу аміногрупу позначимо як H_2NR', а другу – H_2NR''. Виходячи з цього постадійне утворення амонієвих сульфітів з EDA можна описати рівняннями (4.26) і (4.27):

$$2H_2NR' + 2H_2NR'' + SO_2\cdot H_2O \rightleftarrows (H_3NR')_2SO_3 + 2H_2NR''; \tag{4.26}$$

$$(H_3NR')_2SO_3 + 2H_2NR'' + SO_2\cdot H_2O \rightleftarrows (H_3NR')_2SO_3 + (H_3NR'')_2SO_3, \tag{4.27}$$

а гідросульфітів із сульфітів – рівняннями (4.28) та (4.29):

$$(H_3NR')_2SO_3 + (H_3NR'')_2SO_3 + SO_2\cdot H_2O \rightleftarrows 2(H_3NR')HSO_3 + (H_3NR'')_2SO_3; \tag{4.28}$$

$$2(H_3NR')HSO_3 + (H_3NR'')_2SO_3 + SO_2\cdot H_2O \rightleftarrows 2(H_3NR')HSO_3 + 2(H_3NR'')HSO_3. \tag{4.29}$$

Однак у літературі немає відомостей про склад сполук, що утворюються у вказаних системах та їхню відносну стійкість. Мета даного етапу дослідження – встановлення складу оксисульфурвмісних сполук з 1,2-діамінами (для перевірки ко-

ректності викладених представлень) і проведення можливої оцінки їх відносної стійкості незалежними методами pH-, редокс- і кондуктометрії.

Криві потенціометричного і кондуктометричного титрування водних розчинів АМ оксидом сульфуру (IV) наведені на рис. 4.18-4.22 [326]. На інтегральних pH- метричних кривих титрування (рис. 4.18, 4.19) присутні два стрибка, яким відповідають максимуми на диференційних кривих (див., наприклад, рис. 4.20), тобто спостерігається аналогія з системами на основі етаноламінів (розділ 4.2, 4.3), HMTA та HMDA (розділ 4.5) [207, 253, 260, 261].

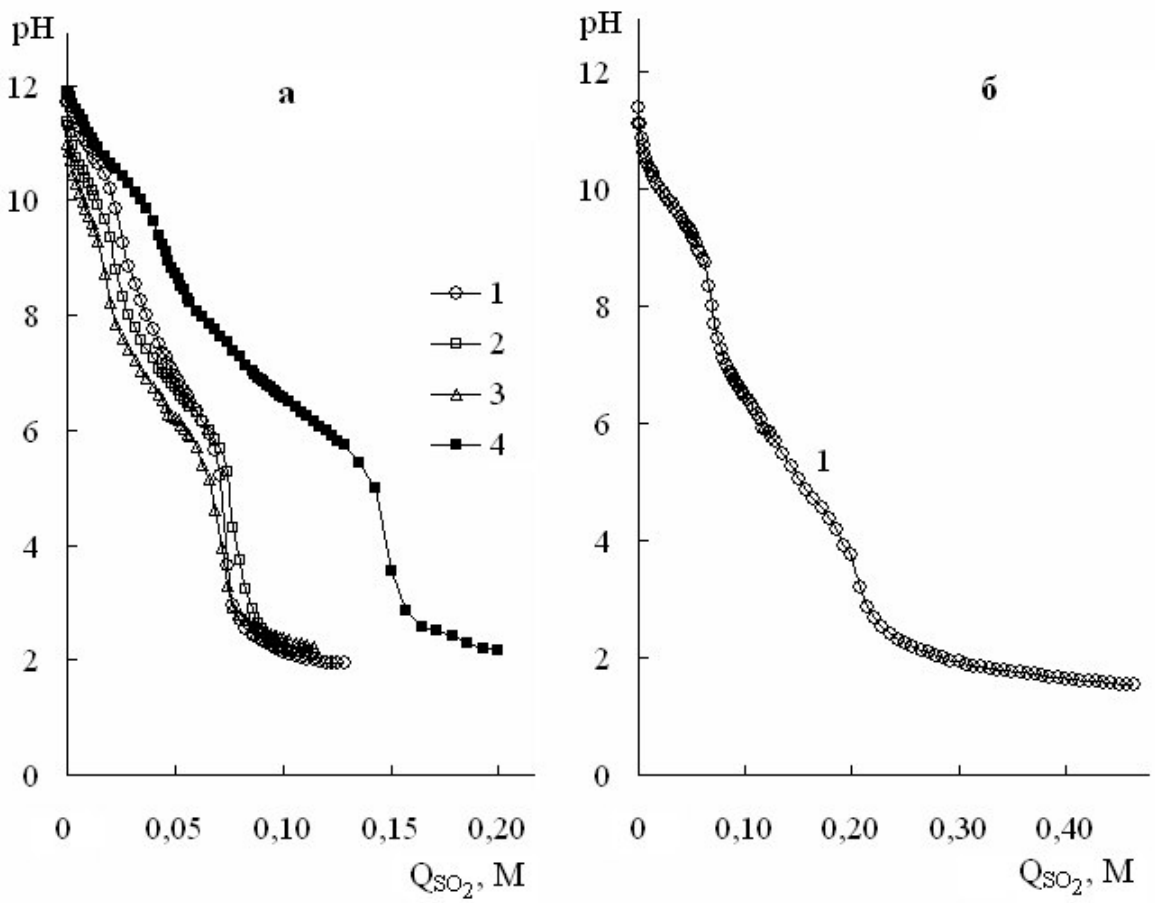


Рис. 4.18. Інтегральні pH-метричні криві титрування водних розчинів EDA (а) і DETA (б) газоподібним SO_2. C^0_{AM}, M: 0,05 (1а-3а), 0,10 (4а, 1б); T (K): 283 (1а), 293 (2а, 4а, 1б), 303 (3а).

Для систем з EDA положення перших максимумів на диференційних pH-метричних кривих (рис. 4.20а, табл. 4.10) збігаються і відповідають мольному співвідношенню SO_2 : AM = 1,0 : 2,0 (область pH 8,5 – 9,5 в усьому вивченому діапазоні концентрацій EDA і температур), що, очевидно, відповідає утворенню сульфіту моноамонієвої солі $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)$ [рівняння (4.26)]. Другі максимуми відповідних кривих pH-метричного титрування спостерігаються при співвідношенні SO_2 : AM = 3,0 : 2,0 (наприклад, рис. 4.20а), що пов'язано з утворенням змішаної солі – сульфіту-гідросульфіту $[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_3)\cdot[H_3NCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$. Тобто, за рахунок послідовного протонування один N-атом зв'язується у сульфітну форму, а другий – у гідросульфітну [рівняння (4.28)]. При цьому співвідношення S : N = 3,0 : 4,0.

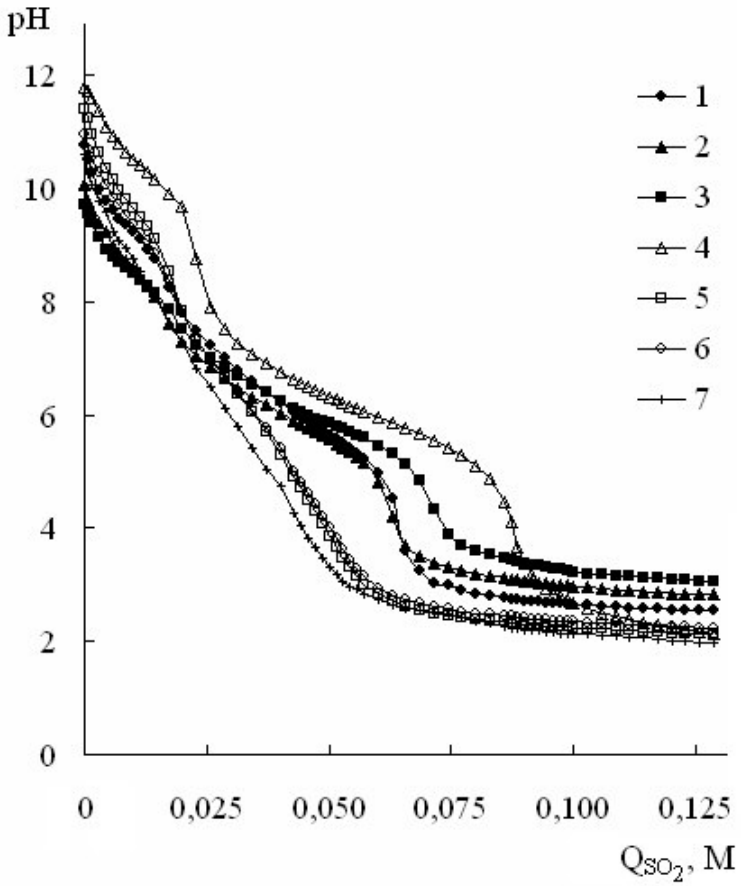


Рис. 4.19. Інтегральні pH-метричні криві титрування водних розчинів похідних EDA газоподібним SO_2. C^0_{AM} = 0,1 н; AM: TMEDA (1-3), Pz (4), PEPA (5-7); T, K: 283 (1, 5), 293 (2, 4, 6), 303 (3, 7).

Подібний хід pH-метричних кривих спостерігається і для інших представників 1,2-діамінів (рис. 4.19, криві 1-4; табл. 4.10). Положення перших максимумів на диференційних кривих відповідають молярному співвідношенню SO_2 : AM = 1,0 : 2,0, а друге – SO_2 : AM = 3,0 : 2,0.

Таблиця 4.10

Характеристики максимумів на диференційних pH-метричних кривих титрування водних розчинів етилендіаміну та його похідних газоподібним оксидом сульфуру (IV)

C^0_{AM}, M	T, K	1-ий ефект		2-ий ефект	
		SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}	SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}
етилендіамін (pK_{a1}=7,49; pK_{a2} = 10,17 [166, 334])					
0,10	303	1,0 : 2,0	18,61	3,0 : 2,0	51,9
0,05	283	1,0 : 2,0	11,73	3,0 : 2,0	91,0
0,05	293	1,0 : 2,0	9,58	3,0 : 2,0	57,0
0,05	303	1,0 : 2,0	7,32	3,0 : 2,0	39,3
N,N,N’,N’-тетраметилетилендіамін (pK_{a1} = 6,32; pK_{a2} = 9,44 [166, 334])					
0,05	283	1,0 : 2,0	6,87	3,0 : 2,0	47,7
0,05	293	1,0 : 2,0	6,06	3,0 : 2,0	29,7
0,05	303	1,0 : 2,0	5,00	3,0 : 2,0	28,8
піперазин (pK_{a1} =5,35; pK_{a2} = 9,73 [166, 335])					
0,10	293	1,0 : 2,0	19,02	3,0 : 2,0	57,0
0,05	293	1,0 : 2,0	16,81	3,0 : 2,0	65,1
діетилентриамін (pK_{a1} = 4,42; pK_{a2} = 9,21; pK_{a3} = 10,02 [166, 336])					
0,10	293	2,0 : 3,0	20,20	2,0 : 1,0	36,1
поліетиленполіамін*					
0,10	283	1,0 : 5,0	10,45	1,0 : 2,0	18,3
0,10	293	1,0 : 5,0	8,66	1,0 : 2,0	26,6

*вказано співвідношення S : N.

При введенні аміноетиленового фрагменту до молекули MEA шляхом заміни атому гідрогену NH_2-групи (отримавши HEEDA) перший максимум на диференційній кривій [326] спостерігається при співвідношенні SO_2 : HEEDA ≈ 1,0 : 2,0 що відповідає утворенню моноамонієвого сульфіту $[H_2NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2OH]_2(SO_3)$, а другий – при співвідношенні SO_2 : HEEDA ≈ 3,0 : 2,0 (відповідає утворенню зміша-

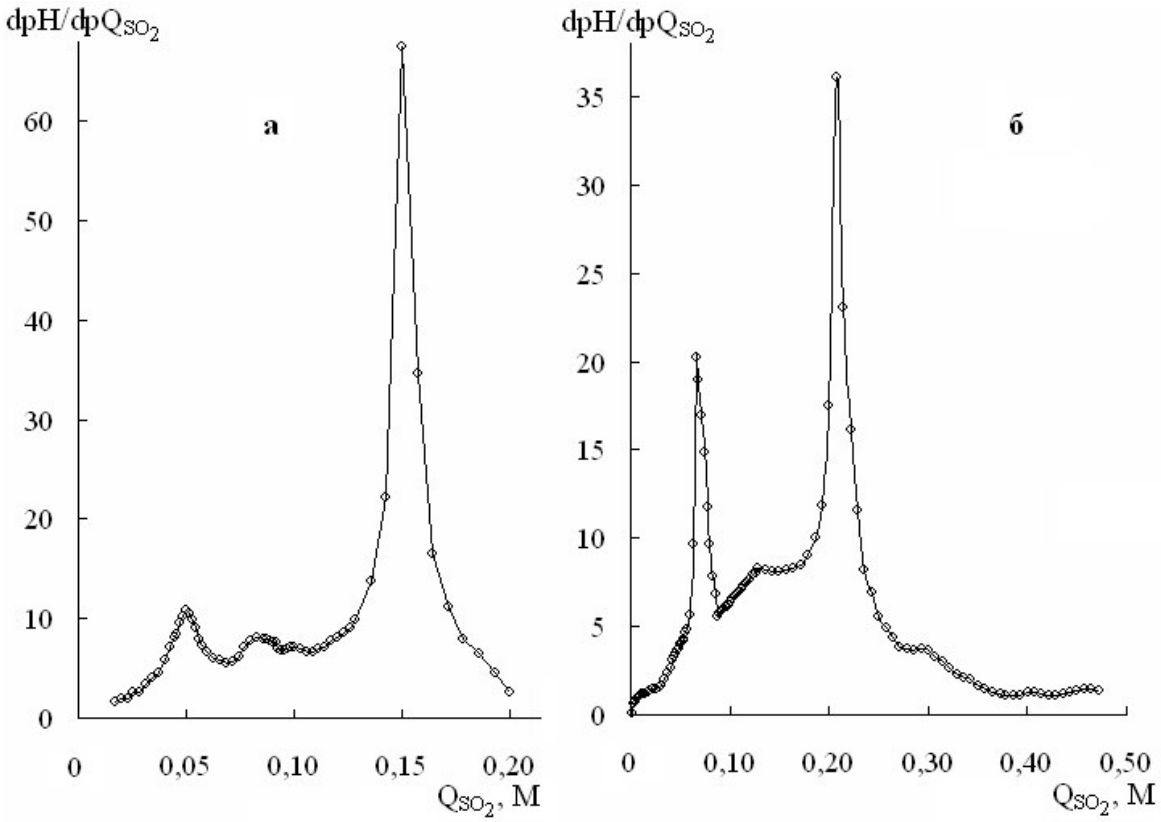


Рис. 4.20. Диференційні pH-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів EDA (а) та DETA (б) газоподібним SO_2 при 293 К.

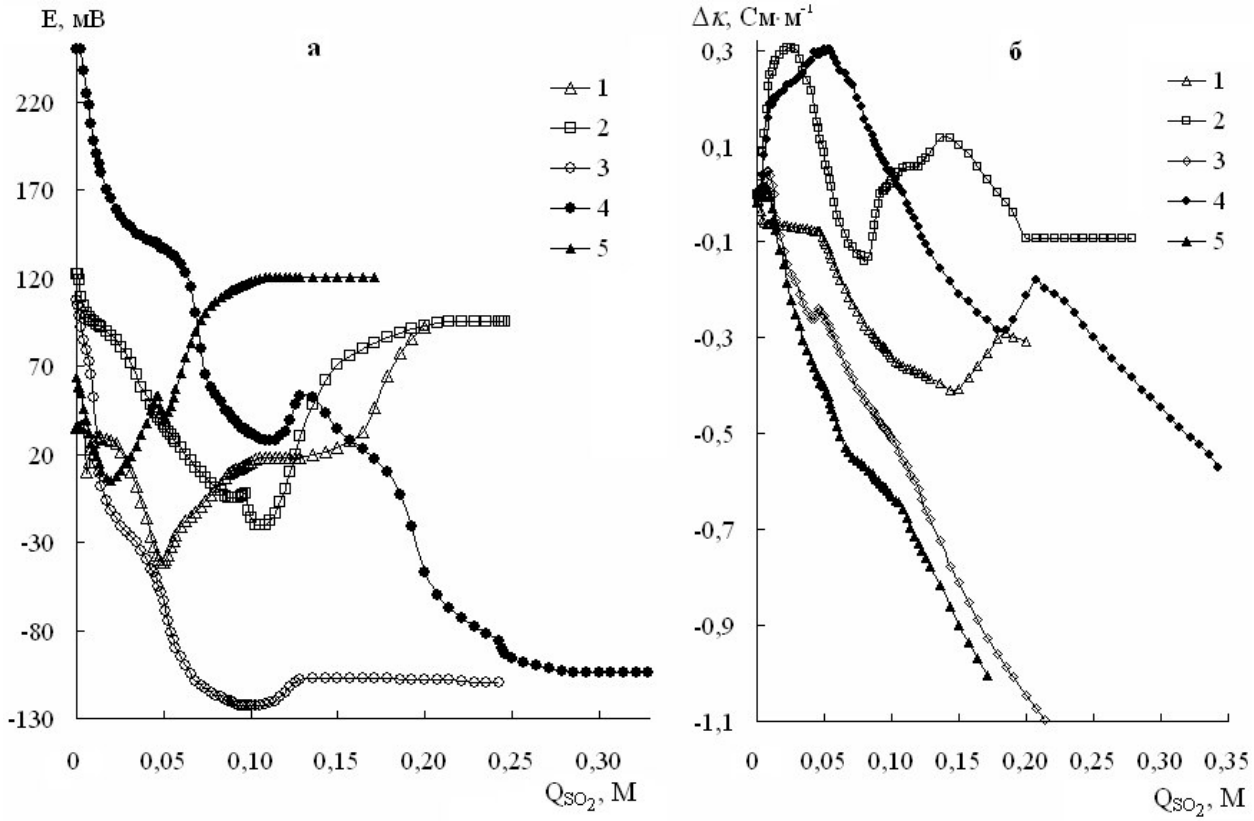


Рис. 4.21. Редокс- (а) та кондуктометричні (б) криві титрування водних 0,1 М розчинів EDA і його похідних газоподібним SO_2 при 293 К. АМ: EDA (1), TMEDA (2), Pz (3), DETA (4), PEPA (5).

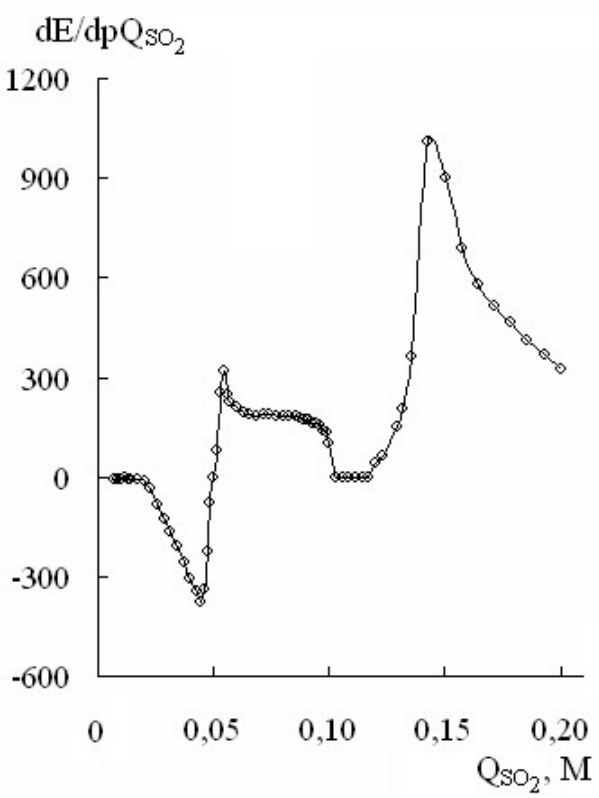


Рис. 4.22. Диференційна редоксметрична крива титрування водного 0,1 М розчину EDA газоподібним SO_2 при 293 К.

ної солі – сульфіту-гідросульфіту $[H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2OH](SO_3)\cdot[H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2OH](HSO_3)_2$, подібно до EDA [326]). При цьому співвідношення S : N = 3 : 4.

Для системи з DETA (рис. 4.21б, табл. 4.10) на диференційній pH-метричній кривій спостерігається також два максимуми при співвідношенні SO_2 : AM = 0,67 та 2,00 (pH 8,00 та 3,20), але зменшується співвідношення S : N = 2 : 3. Оскільки до складу DETA входить три атома амінного N, то відбувається часткове його спрацьовування, у результаті чого утворюються амонієві гідросульфіт і піросульфіт складу $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$ і $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](S_2O_5)$, відповідно.

У випадку з PEPA (рис. 4.19, криві 5-7) на інтегральних pH-метричних кривих спостерігається два стрибка при співвідношенні S : N = 1,0 : 5,0 та 1,0 : 2,0. Останній відповідає утворенню амонієвого сульфіту $[NH_3(CH_2CH_2NH_2)_n\text{-}H]_2(SO_3)_{n+1}$ (n = 4–6).

Таким чином, згідно з даними pH-метрії, введення додаткової NH_2-групи замість OH- у молекулу MEA дає двухкислотну основу – EDA і призводить до підвищення поглинальної ємності отриманої сполуки щодо SO_2 у 1,5 рази замість очікуваного 2,0 (співвідношення S : N = 1,0 : 1,0 для MEA [260] (розділ 4.2), і 3,0 : 4,0 для EDA, TMEDA та Pz). Подальше збільшення числа аміногруп шляхом введення до молекули EDA додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного H знижує поглинальну ємкість до співвідношення S : N = 2,0 : 3,0. Для комерційного зразка PEPA (CAS 29320-38-5), що складається на 90 % з гептаміну (решта – пентамін і гексамін), при 293 К співвідношення S : N становить лише 1,0 : 2,0.

Слід зазначити, що положення плато і екстремумів на інтегральних редоксметричних кривих (рис. 4.21а; табл. 4.11) у першому наближенні збігається з положенням максимумів на відповідних диференційних pH-метричних кривих (рис. 4.20;

Таблиця 4.11

Характеристики редоксметричних кривих титрування водних розчинів етилендіаміну та його похідних газоподібним SO_2 при 293 К

Ефект	SO_2 : АМ	Інтегральна		Диференційна	
		вид	E, мВ	вид	dE/dpQ_{SO_2}, мВ
етилендіамін (pK_{a1}=7,49; pK_{a2} = 10,17 [166, 334])					
1-ий	1,0 : 2,0	*мін*	-40		0
2-ий	1,0 : 1,0	*плато*	18		0
3-ій	3,0 : 2,0		24	*макс*	1015
N,N,N’,N’-тетраметилетилендіамін (pK_{a1} = 6,32; pK_{a2} = 9,44 [166, 334])					
1-ий	1,0 : 1,0	*мін*	-20		0
2-ий	2,0 : 1,0	*плато*	95		0
піперазин (pK_{a1} =5,35; pK_{a2} = 9,73 [166, 335])					
1-ий	1,0 : 2,0		-75	*мін*	-520
2-ий	1,0 : 1,0	*мін*	-125		0
3-ій	3,0 : 2,0	*плато*	-105	*плато*	0
діетилентриамін (pK_{a1} = 4,42; pK_{a2} = 9,21; pK_{a3} = 10,02 [166, 336])					
1-ий	2,0 : 3,0		80	*мін*	-1130
2-ий	1,0 : 1,0	*мін*	30		0
3-ій	5,0 : 4,0	*макс*	53	*макс*	900
5-ий	2,0 : 1,0		-45	*мін*	-1650
6-ий	3,0 : 1,0	*плато*	-104	*плато*	0
поліетиленполіамін*					
1-ий	1,0 : 5,0	*мін*	5		0
2-ий	1,0 : 2,0	*мін*	40		0
3-ій	1,0 : 1,0	*макс*	-120		0

*вказано співвідношення S : N.

табл. 4.10). Крім того, з’являються додаткові екстремум і плато для EDA, TMEDA та Pz при співвідношенні S : N = 1,0 : 2,0, що пов’язано з утворенням сульфіту етилендіамонію $[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_3)$ [рівняння (4.26)], аналогічно [337]. У випадку з DETA додатково утворюється гідросульфіт $[H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3](HSO_3)_3$ та/або піросульфіт $[H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]_2(S_2O_5)_3$ при співвідношенні S : N =

3,0 : 3,0. Для PEPA методом редоксметрії додатково реєструється також утворення амонієвих гідросульфіту $[NH_3(CH_2CH_2NH_2)_nH](HSO_3)_{n+1}$ і піросульфіту $[NH_3(CH_2CH_2NH_2)_nH]_2(S_2O_5)_{n+1}$ при співвідношенні S : N = 1,0 : 1,0.

Від'ємні значення $\Delta\kappa$ (рис. 4.21б; табл. 4.12), характерні для систем з EDA, Pz і PEPA (рис. 4.22б, криві 1, 3, 5), вказують на утворення слабодисоційованих сполук у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій SO_2. Утворення малодисоційованих сульфіту $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)$ і сульфіту-гідросульфіту етаноламонію

Таблиця 4.12

Характеристики кондуктометричних кривих титрування водних розчинів етилендіаміну та його похідних газоподібним SO_2 при 293 К

Ефект	SO_2 : АМ	$\Delta\kappa$, См·м$^{-1}$	вид
етилендіамін (pK_{a1}=7,49; pK_{a2} = 10,17 [166, 334])			
1-ий	1,0 : 2,0	-0,08	*плато*
2-ий	3,0 : 2,0	-0,41	*мін*
N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін (pK_{a1} = 6,32; pK_{a2} = 9,44 [166, 334])			
1-ий	1,0 : 2,0	0,31	*макс*
2-ий	0,8 : 1,0	-0,14	*мін*
3-ій	1,2 : 1,0	0,06	*плато*
5-ий	3,0 : 2,0	0,12	*макс*
6-ий	2,0 : 1,0	-0,09	*плато*
піперазин (pK_{a1} =5,35; pK_{a2} = 9,73 [166, 335])			
1-ий	1,0 : 2,0	-0,25	*плато*
діетилентриамін (pK_{a1} = 4,42; pK_{a2} = 9,21; pK_{a3} = 10,02 [166, 336])			
1-ий	1,0 : 2,0	0,30	*макс*
2-ий	1,8 : 1,0	-0,28	*мін*
3-ій	2,0 : 1,0	-0,18	*макс*
поліетиленполіамін*			
1-ий	1,0 : 2,0	-0,64	*злам*

*вказано співвідношення S : N.

$[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_3)\cdot[H_3NCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$ або іонів з меншою рухливістю супроводжується відносним зниженням значення $\Delta\kappa$ аж до SO_2 : EDA ≈ 3,0 : 2,0 (рис. 4.21б, крива 1; табл. 4.12). Ділянка кривої (рис. 4.21б, крива 1), для якої спостерігається зростання значень $\Delta\kappa$, відповідає накопиченню сполук, що відрізняють-

ся більшим ступенем дисоціації з утворенням, ймовірно, H^+-іонів, оскільки pH < 3,55 (рис. 4.18а , крива 4). Стаціонарні ділянки на кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ (рис. 4.21а,) обумовлені тим, що накопичення оксиду сульфуру (IV) у системах SO_2 – AM – H_2O не супроводжується зміною ступеня дисоціації утворених амонієвих солей, що утворюються.

Для систем з TMEDA і DETA на кондуктометричних кривих (рис. 4.18б, криві 2, 4) спостерігаються ділянки з додатними значеннями $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ із максимумами, що відповідають утворенню $[(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]_2(SO_3)$ і $[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](SO_3)\cdot[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](HSO_3)_2$, а також $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2]_2(SO_3)$, подібно до амонієвих сульфітів Mf та DMMEA [265] (розділі 4.3). Очевидно, зазначені сполуки відрізняються високим ступенем дисоціації, на відміну від відповідних солей з амонієвими катіонами EDA, Pz, PEPA та етаноламінами [262] (розділ 4.2). Максимум для системи з DETA з від'ємним значенням $\Delta\kappa$ відповідає утворенню $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$ і $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](S_2O_5)$.

Як відмічено вище, у системах SO_2 – EDA (Pz) – H_2O на першій стадії утворюються слабодисоційовані амонієві сульфіти складу $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)$ та $[HN(CH_2CH_2)_2NH_2](SO_3)$ відповідно до реакції (4.18).

Враховуючи закон діючих мас [рівняння (4.3)–(4.5), (4.16)–(4.18)], рівняння матеріального балансу за сульфуром (4.30), нітрогеном (4.31), умову електронейтральності (4.32), отримуємо систему математичних рівнянь: (4.3)–(4.5), (4.16)–(4.18), (4.30)–(4.32).

$$Q_S = [SO_2\cdot H_2O] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + [(AMH)_2SO_3] \quad (4.30)$$

$$Q_N = 2[AM] + 2[AMH^+] + 2[\{AMH_2\}^{2+}] + 4[(AMH)_2SO_3] \quad (4.31)$$

$$[H^+] + [AMH^+] + 2[\{AMH_2\}^{2+}] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2[SO_3^{2-}] \quad (4.32)$$

Рішення наведеної вище системи рівнянь з використанням даних pH-метричного титрування призводить до встановлення компонентного (іонного і молекулярного) складу системи SO_2 – EDA (Pz) – H_2O в області утворення амонієвих

сульфітів $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)$ (наприклад, рис. 4.23) і $[HN(CH_2CH_2)_2NH_2](SO_3)$ при SO_2 : АМ ≤ 1,0 : 2,0; pH > 9,00 (рис. 4.18а; рис. 4.19, крива 4).

На рис. 4.23 представлені діаграми часткового розподілу різних форм, що утворюються у системі SO_2 – $H_2NCH_2CH_2NH_2$ – H_2O залежно від загального вмісту оксиду сульфуру (IV) при 293 К. Зі збільшенням Q_{SO_2} (від $5\cdot10^{-3}$ М до $5{,}0\cdot10^{-2}$ М) спостерігається зростання мольних часток амонієвих сульфіту (крива 8) і катіону $[H_2NCH_2CH_2NH_3]^+$ (крива 6) щодо загального вмісту нітрогену внаслідок зменшення pH і зв'язування вільного EDA (крива 7) у зазначені форми. Однак, при Q_{SO_2} > $3{,}7\cdot10^{-2}$ М спостерігається відносне зниження мольної частки амонієвого сульфіту, на відміну від системи з MEA (розділ 4.2) [262]. Паралельно відбувається збільшення відносного вмісту сульфіт-аніонів (крива 3) за рахунок дисоціації амонієвого сульфіту: зміни мольних часток $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)$ (крива 5) і SO_3^{2-} щодо загального вмісту сульфуру пов'язані антибатною залежністю. Збільшення мольних часток SO_3^{2-} (крива 3) і $[H_2NCH_2CH_2NH_3]^+$ (крива 6) відбувається симбатно. У зазначеному концентраційному інтервалі вміст $[SO_2\cdot H_2O]$, HSO_3^-, $S_2O_5^{2-}$ (криві 1, 2, 4) дуже малий. Діаграми часткового розподілу різних форм у системах з EDA за інших умов (рис. 4.18а) мають аналогічний характер і тому тут не наводяться.

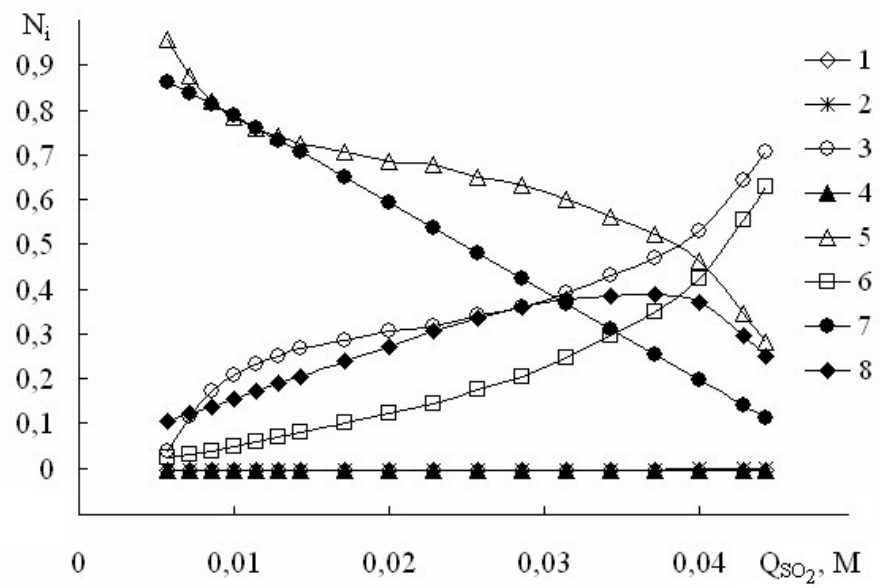


Рис. 4.23. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 – $NH_2CH_2CH_2NH_2$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка асоціату $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2SO_3$ (5, 8), $SO_2\cdot H_2O$ (1), HSO_3^- (2), SO_3^{2-} (3), $S_2O_5^{2-}$ (4), $[H_2NCH_2CH_2NH_3]^+$ (6), $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (7), відносно загального вмісту сульфуру (1-5) та нітрогену (6-8).

Залежності констант утворення моноамонієвого сульфіту етилендіаміну [рівняння (4.18)] від іонної сили розчинів [326] описуються рівнянням (4.33). Параметри рівняння (4.31) представлені в табл. 4.13.

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu}\,. \qquad (4.33)$$

Відповідно до визначення [313], коефіцієнт A_i у рівнянні (4.33) є від'ємним десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи утворення β_i.

Таблиця 4.13

Значення коефіцієнтів A_i, B_i у рівнянні (4.33) для амонієвих сульфітів етилендіаміну та піперазину*

C^0_{AM}, М	T, K	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$, M^{-1}	r^2	n
етилендіамін (pK_{a1}= 7,49; pK_{a2} = 10,17 [166, 334])					
0,10	293	-16,61 ± 0,05	15,55 ± 0,04	0,972	17
0,05	283	-16,72 ± 0,04	19,99 ± 0,08	0,976	10
0,05	293	-16,34 ± 0,09	17,45 ± 0,07	0,980	9
0,05	303	-17,03 ± 0,06	19,61 ± 0,09	0,9701	9
піперазин (pK_{a1} = 5,35; pK_{a2} = 9,73 [166, 335])					
0,05	293	-17,20 ± 0,08	18,20 ± 0,06	0,9903	9

*r^2 – величина достовірності апроксимації, n – кількість точок.

Згідно з отриманими даними (табл. 4.14), величини максимумів на диференційних кривих титрування змінюються антибатно величинам ΔG, які характеризують міцність сульфітних сполук (на відміну від систем з етаноламінами [262]). Однак значення $\Delta pH_{1/2}$ змінюються симбатно зазначеним характеристикам.

Таблиця 4.14

Характеристики, що описують відносну стійкість амонієвих сульфітів етилендіаміну та піперазину у водних розчинах

C^0_{Am}, М	T, K	dpH/dpQ_{SO_2}	$p\beta$	ΔG, кДж·моль$^{-1}$	$S_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$
етилендіамін (pK_{a1}=7,49; pK_{a2} = 10,17 [166, 334])						
0,10	293	10,88	-16,61	-93,12	0,191	1,35
0,05	283	11,73	-16,72	-90,54	0,100	1,00
0,05	293	10,05	-16,34	-91,61	0,151	1,45
0,05	303	7,32	-17,03	-98,74	0,125	1,85
піперазин (pK_{a1} =5,35; pK_{a2} = 9,73 [166, 335])						
0,10	293	19,02	-17,20	-89,7	0,117	1,47

Отже, з використанням методів pH, редокс- і кондуктометрії отримані дані про склад продуктів хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами EDA, TMEDA, Pz, DETA і PEPA.

4.5. Системи оксид сульфуру (IV) – гексаметилендіамін (гексаметилентетрамін) – вода

Запропонована в [338, 339] і апробована у промислових умовах абсорбційна система на основі водних розчинів HMTA дозволяє здійснювати очищення технологічних газів від SO_2 і HF при їх сумісній присутності. Технологічна схема очищення [338, 339] передбачає регенерацію абсорбенту та утилізацію фтороводню у вигляді кріоліту; сірчисті сполуки видаляються з технологічного циклу у вигляді сульфіту кальцію. Раніше показано [340], що у водних розчинах SO_2 з HMTA і HMDA утворює амонієві сульфіти і гідросульфіти.

З метою уточнення та доповнення даних [7, 9, 340] було проведено вивчення взаємодії SO_2 з 0,1 М водними розчинами поліамінів (HMTA і HMDA) незалежними методами pH, редокс- і кондуктометрії [207].

Криві pH, редокс- і кондуктометричного титрування 0,1 М розчинів HMTA і HMDA оксидом сульфуру (IV) представлені на рис. 4.24–4.26.

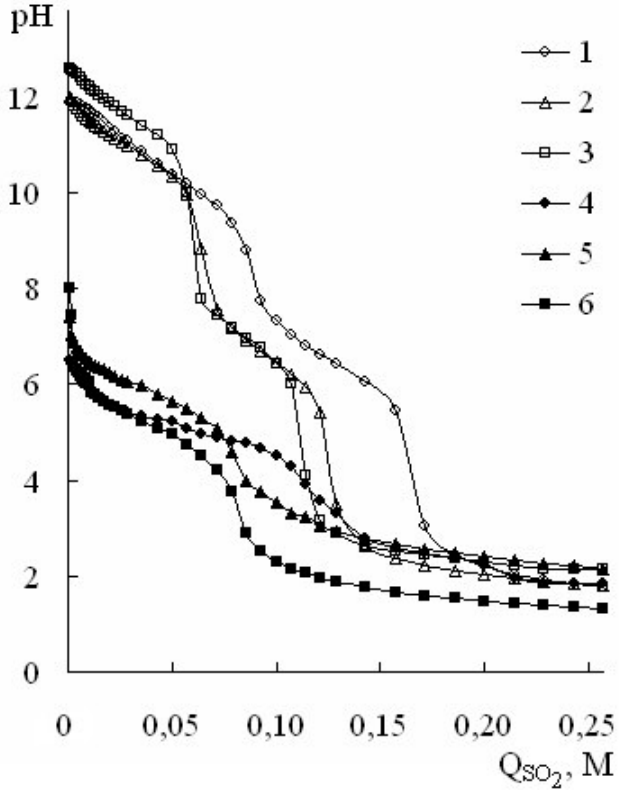


Рис. 4.24. pH-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів HMDA (1, 2, 3) і HMTA (4, 5, 6) газоподібним SO_2. T, K: 273 (3, 6), 293 (2, 5), 313 (1, 4).

На всіх інтегральних кривих pH-метричного титрування (рис. 4.24) фіксуються по два стрибки, подібно системам з етаноламінами (розділи 4.2, 4.3), EDA,

TMEDA та Pz (розділ 4.4). Перший в області pH 10,90 ÷ 7,60 (HMDA) відповідає утворенню амонієвих сульфітів, другий в області pH 6,00 ÷ 2,60 (HMDA) і 5,30 ÷ 2,30 (HMTA) – амонієвих гідро- і піросульфітів. Для системи з HMDA серединам стрибка титрування відповідають максимуми на диференційних кривих (табл. 4.15). Відзначимо істотне відхилення положення зазначених максимумів від очікуваної стехіометрії відповідних амонієвих солей. У разі монопротонування аміну при утворенні сульфітів співвідношення SO_2 : AM = 1,0 : 2.0, гідросульфітів (піросульфіту) – 1,0 : 1,0; дипротонуванню має відповідати співвідношення SO_2 : AM = 1,0 : 1,0 при утворенні сульфітів, та 2,0 : 1,0 – при утворенні гідросульфітів (піросульфіту) –. Спостережувана невідповідність значень стехіометрії пов'язана, на нашу думку, з різним ступенем участі аміногруп у протонуванні, особливо помітно проявляється в разі HMTA (табл. 4.15). Істотна різниця у значеннях pK_{a1} і pK_{a2} призводить до протонування лише однієї аміногрупи HMTA, тоді як у разі високоосновного HMDA у протонуванні беруть участь обидві аміногрупи.

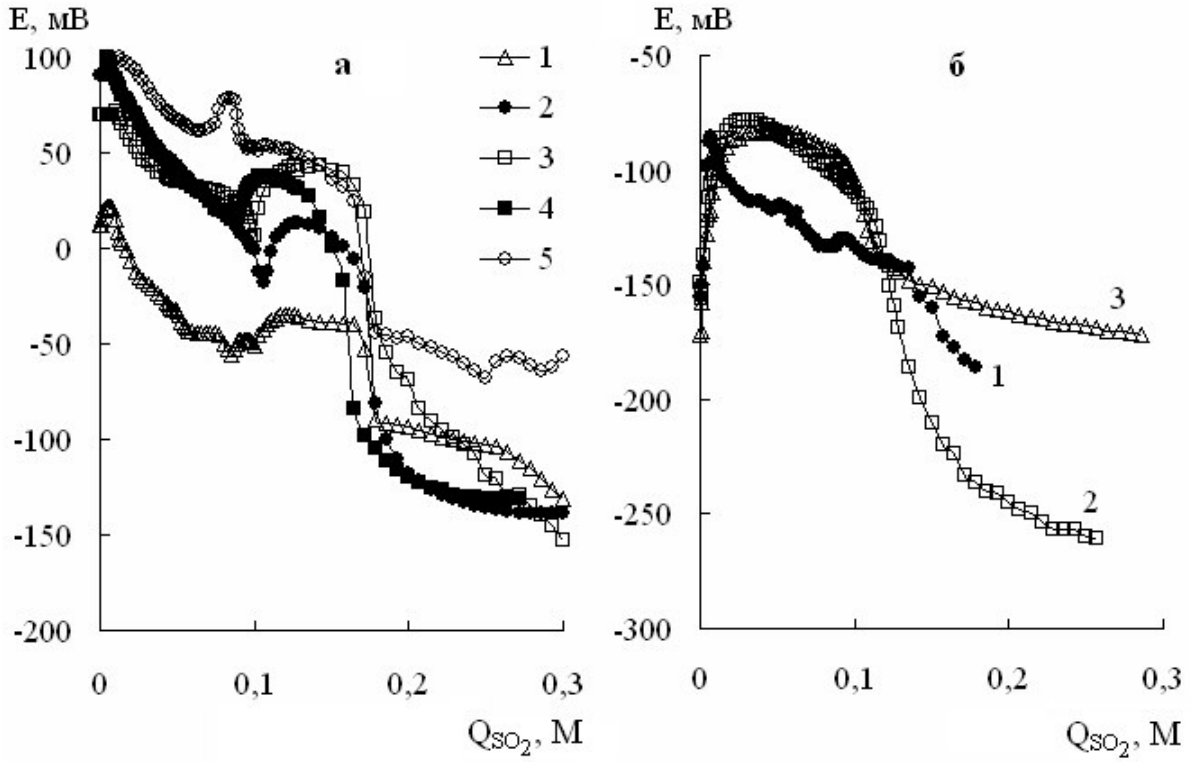


Рис. 4.25. Редоксметричні криві титрування водних 0,1 М розчинів HMDA (а) і HMTA (б) газоподібним SO_2. T (K): 273 – 1; 283 – 2а; 293 – 3а, 2б; 303 – 4а; 313 – 5а, 3б.

Звертає на себе увагу факт монопротонування ГМТА внаслідок кислотно-основної взаємодії у системі SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O. Така поведінка потенційно тетрадентантного ГМТА досить прогнозована, якщо взяти до уваги очікувані відмінності у значеннях констант основності ГМТА. Можливість дипротонуватися ГМТА виникає при взаємодії з сильними протонними кислотами в області високих концентрацій кислоти, що, наприклад, показано при вивченні фазових рівноваг у системі H_2SiF_6 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O [341]. У зв'язку з цим повідомлення авторів [7] про участь всіх чотирьох атомів нітрогену ГМТА у кислотно-основній взаємодії, що реалізується у розведених (Q_{SO_2} = (1,0÷8,0)·10^{-3} М) розчинах SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O, є мало ймовірним.

Таблиця 4.15

Характеристики максимумів на диференційних pH-метричних кривих титрування водних 0,1 М розчинів амінів газоподібним SO_2

T, K	1-ий ефект		2-ий ефект	
	SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}	SO_2 : AM	dpH/dpQ_{SO_2}
гексаметилентетрамін (pK_a = 6,31)				
273	0,90 : 1,00	22,5	–	–
293	0,90 : 1,00	15,9	–	–
313	0,94 : 1,00	7,54		
гексаметилендіамін (pK_{a1} = 10,76; pK_{a2} = 11,86)				
273	0,64 : 1,00	43,0	1,11 : 1,00	68,1
283	0,94 : 1,00	79,9	1,64 : 1,00	97,9
293	0,72 : 1,00	28,2	1,29 : 1,00	77,3
303	0,86 : 1,00	104,5	1,57 : 1,00	106,2
313	0,92 : 1,00	48,2	1,71 : 1,00	89,3

Відхилення положення екстремумів на диференційних (так само як і середини стрибка на інтегральних) pH-метричних кривих від очікуваної строгої стехіометричності спостерігається також у разі систем HBF_4 – AM – H_2O і H_2SiF_6 – AM – H_2O [324, 325]. Цей факт може бути пояснений утворенням одночасно декількох продуктів, що, ймовірно, пов'язано з гідролітичними перетвореннями. Відсутність на інтегральних кривих pH-метричного титрування системи з ГМТА (рис. 4.24; криві 2, 4) стрибка, відповідного утворенню амонієвого сульфіту, може бути пояснено слабки-

ми протоноакцепторними властивостями аміну: в обговорюваній області значень pH системи (pH < 7,0) утворюються і накопичуються гідро- і піросульфітні сполуки.

Таблиця 4.16

Характеристики мінімумів на диференційних редокс-метричних кривих титрування водних 0,1 М розчинів амінів газоподібним SO_2

Ефект	T, K	SO_2 : AM	E, мВ	dE/dpQ_{SO_2}, мВ
гексаметилентетрамін (pK_{a1} = 6,31)				
1-ий	273	1,0 : 1,0	-119	-672
	293	5,0 : 4,0	-151	-1076
	313	–	–	–
гексаметилендіамін (pK_{a1} = 10,76; pK_{a2} = 11,86)				
1-ий	273	1,0 : 2,0	-35	-336
	283	1,0 : 1,0	-12	-899
	293	1,0 : 1,0	307	-789
	313	0,9 : 1,0	62	-1150
2-ий	273	4,0 : 5,0	-50	-317
	283	1,8 : 1,0	-81,0	-3384
	293	1,8 : 1,0	263	-3158
	313	1,8 : 1,0	-15,0	-2164
3-ій	273	1,0 : 1,0	-51	-320
4-ий	273	1,8 : 1,0	-89,5	-2053

На диференційних редоксметричних кривих спостерігаються мінімуми при мольному співвідношенні SO_2 : HMDA ≅ 1,0 : 1,0 і 1,8 : 1,0 (табл. 4.16) при всіх досліджених температурах (273-313 К), а також 1,0 : 2,0 і 4,0 : 5,0 при 273 К. Першим ефектам на потенціометричних кривих титрування (табл. 4.15, 4.16) відповідають або максимуми, або початок (закінчення) плато на кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ (рис. 4.26а, табл. 4.17) [207].

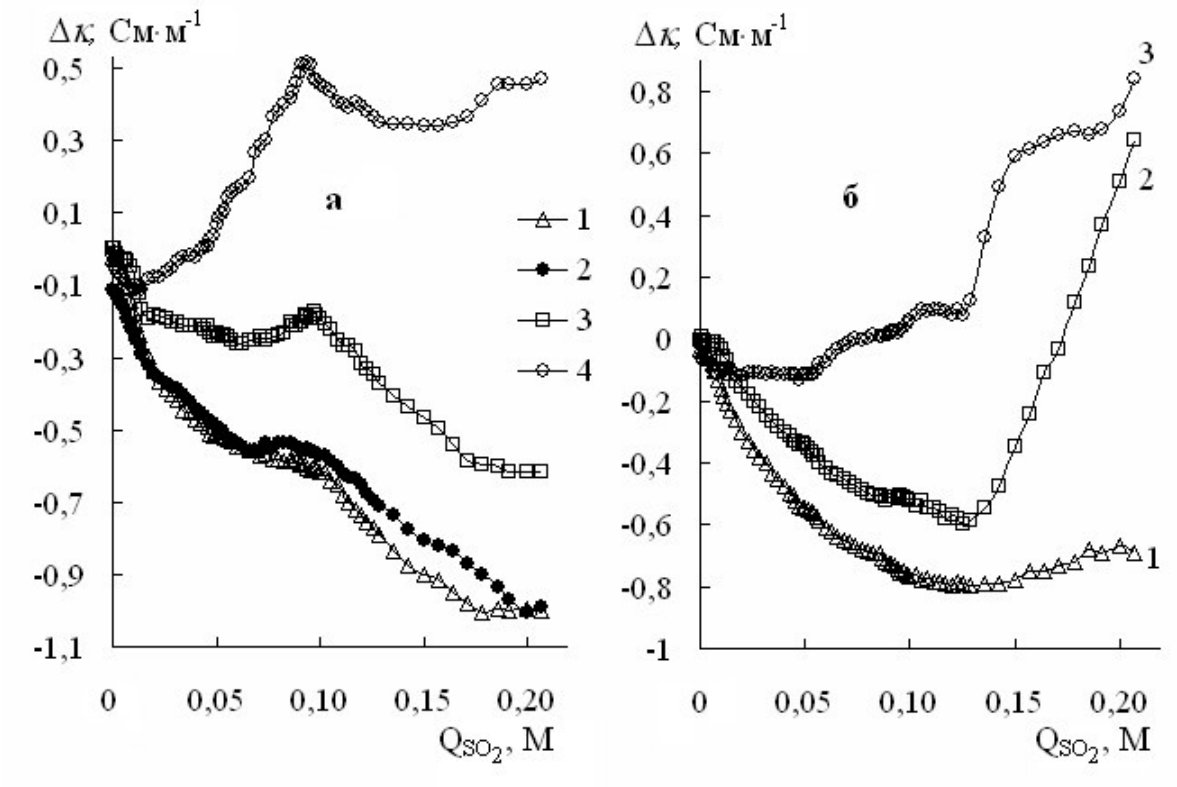


Рис. 4.26. Кондуктометричні криві титрування водних 0,1 М розчинів HMDA (а) і HMTA (б) газоподібним SO_2. Т (К): 273 – 1; 283 – 2а; 293 – 3а, 2б; 313 – 4а, 3б.

Таблиця 4.17

Характеристики кондуктометричних кривих титрування водних 0,1 М розчинів амінів газоподібним SO_2

Т, К	1-ий ефект			2-ий ефект			3-ій ефект		
	SO_2 : АМ	Δκ, См·м$^{-1}$	вид	SO_2 : АМ	Δκ, См·м$^{-1}$	вид	SO_2 : АМ	Δκ, См·м$^{-1}$	вид
гексаметилентетрамін (pK_a^1 = 6,31)									
273	0,9 : 1,0	-0,71	*плато*	5,0 : 4,0	-0,79	*мін*	–	–	–
293	1,0 : 1,0	-0,50	*плато*	5,0 : 4,0	-0,60	*мін*	–	–	–
313	1,0 : 2,0	-0,11	*плато*	1,0 : 1,0	0,02	*плато*	5,0 : 4,0	0,08	*плато*
гексаметилендіамін (pK_a^1 = 11,86; pK_a^2 = 10,76)									
273	0,68 : 1,0	-0,56	*плато*	1,0 : 1,0	-0,61	*плато*	–	–	–
283	0,65 : 1,0	-0,56	*мін*	1,0 : 1,0	-0,56	*макс*	–	–	–
293	0,62 : 1,0	-0,27	*мін*	1,0 : 1,0	0,19	*макс*	–	–	–
313	2,00 : 5,0	0	*плато*	1,0 : 1,0	0,51	*макс*	5,0 : 4,0	0,35	*плато*

Стехіометрії SO_2 : HMDA = 1,0 : 1,0 і 2,0 : 1,0 формально можуть відповідати сполуки молекулярного типу SO_2·HMDA і 2SO_2·HMDA, про препаративне виділення яких із водних розчинів повідомлялося раніше [131]. У світлі нових отриманих даних ми вважаємо, що ці результати потребують уточнення і, швидше за все, автори [131] мали справу з відповідними амонієвими солями. Так, мінімум на диференційних редоксметричних кривих при співвідношенні SO_2 : HMDA = 1,8 : 1,0 відповідає, можливо, утворенню гідросульфіту гексаметилендіамонію $[NH_3(CH_2)_6NH_3](HSO_3)_2$ або піросульфіту $[NH_3(CH_2)_6NH_3](S_2O_5)$. Однозначно судити про будову сполук складу SO_2 : HMDA = 4,0 : 5,0 та 5,0 : 4,0 у рамках отриманого експериментального матеріалу важко.

Для систем з HMTA максимумам на диференційних pH-метричних кривих титрування (табл. 4.15) відповідають мінімум на диференційній редокс-метричній кривій при 273 К (табл. 4.16), а також початок (закінчення) плато на кондуктометричних кривих (рис. 4.36б; табл. 4.17) при 273 – 313 К, що відповідає утворенню амонієвих гідро- або піросульфіту HMTA. На кондуктометричних кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$ з'являються плато при співвідношеннях SO_2 : HMTA = 1,0 : 2,0 (при 273 К) (рис. 4.36б; табл. 4.17), що відповідає утворенню амонієвого сульфіта HMTA.

Утворення слабодисоційованих сполук у системах з HMDA і HMTA при 273 – 293 К супроводжується відносним зниженням питомої електропровідності (рис. 4.36). Зі збільшенням вмісту оксиду сульфуру (IV) при 313 К відбувається утворення продуктів складу 2SO_2·5HMDA ($\Delta\kappa < 0$ См·м$^{-1}$ при $Q_{SO_2} < 0{,}04$ М) (рис. 4.36а, крива 4), а також SO_2·2HMTA, 5SO_2·4HMTA ($\Delta\kappa < 0$ См·м$^{-1}$ при $Q_{SO_2} < 0{,}08$ М) (рис. 4.36б, крива 3). Відносне підвищення $\Delta\kappa$ при 313 К у системах з HMDA ($\Delta\kappa > 0$ См·м$^{-1}$ при $Q_{SO_2} > 0{,}04$ М) і HMTA ($\Delta\kappa > 0$ См·м$^{-1}$ при $Q_{SO_2} > 0{,}08$ М) (рис. 4.36а, крива 4; рис. 4.36б, крива 3) пов'язане або з підвищенням ступеню дисоціації існуючих у системі сполук (H_2O, SO_2·H_2O), або з утворенням нових сильнодисоційованих сполук і підвищеною рухливістю новостворених іонів [206].

Як було зазначено вище, у системах SO_2 – HMDA (HMTA) – H_2O утворюються амонієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти (рівняння (4.18)-(4.20) – у разі HMTA; (4.34)-(4.36) – у разі HMDA):

$$AM + SO_2 \cdot H_2O \overset{\beta_{IV}}{\rightleftarrows} (AMH_2)SO_3 \tag{4.34}$$

$$2AM + 2SO_2 \cdot H_2O \overset{\beta_{V}}{\rightleftarrows} (AMH_2)(HSO_3)_2 \tag{4.35}$$

$$AM + 2SO_2 \cdot H_2O \overset{\beta_{VI}}{\rightleftarrows} (AMH_2)S_2O_5 + H_2O \tag{4.36}$$

Враховуючи закон діючих мас [рівняння (4.3)–(4.5), (4.16)–(4.20), (4.24), (4.25)], рівняння матеріального балансу за сульфуром ((4.21) – у разі HMTA, (4.37) – у разі HMDA), нітрогену ((4.38) – у разі HMTA; (4.39) – у разі HMDA), умову електронейтральності ((4.23) – у разі HMTA; (4.32) – у разі HMDA) отримуємо дві системи математичних рівнянь: (4.3)-(4.5), (4.16)-(4.21), (4.23), (4.38) і (4.3)-(4.5), (4.16), (4.24), (4.25), (4.32), (4.34)-(4.36), (4.37), (4.39).

$$\begin{gathered} Q_S = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + [(AMH_2)SO_3] + \\ + 2[(AMH_2)(HSO_3)_2] + 2[(AMH_2)S_2O_5] \end{gathered} \tag{4.37}$$

$$\begin{gathered} Q_N = 4[AM] + 4[AMH^+] + 8[(AMH)_2SO_3] + 2[(AMH)HSO_3] + \\ + 8[(AMH)_2S_2O_5] \end{gathered} \tag{4.38}$$

$$\begin{gathered} Q_N = 2[AM] + 2[AMH^+] + 2[(AMH_2)^{2+}] + 2[(AMH_2)SO_3] + \\ + 2[(AMH_2)(HSO_3)_2] + 4[(AMH_2)S_2O_5] \end{gathered} \tag{4.39}$$

Розв’язання наведених вище систем рівнянь з використанням даних pH-метричного титрування (рис. 4.24) дозволило встановити компонентний (іонний та молекулярний) склад систем SO_2 – AM – H_2O (AM = HMTA, HMDA) [207, 342, 343]. Із залученням отриманих даних були розраховані константи утворення амонієвих сульфітів (β_I та β_{IV}).

На рис. 4.27 і 4.28 представлені діаграми часткового розподілу різних форм у системах SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O і SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O залежно від загального вмісту оксиду сульфуру (IV) при 293 К. У зазначених системах основна частина поглинутого SO_2 знаходиться у складі амонієвих сполук $[NH_3(CH_2)_6NH_3](SO_3)$ (рис. 4.27, крива 3) і $[C_6N_4H_{13}]_2(SO_3)$ (рис. 4.28, крива 3). Молярні частки $[NH_3(CH_2)_6NH_3](SO_3)$ і $[C_6N_4H_{13}]_2(SO_3)$ щодо загального вмісту сульфуру складають $56 < N_i < 96\%$ і $70 < N_i < 90\%$, відповідно. Зі збільшенням Q_{SO_2} від 0,01 до 0,05 молярна частка сульфіту гексаметилендіамонію зменшується, а молярна частка вільного SO_3^{2-} (рис. 4.27, крива 2) збільшується за рахунок дисоціації $[NH_3(CH_2)_6NH_3](SO_3)$; молярна частка амонієвого сульфіту НМТА щодо загального вмісту сульфуру збільшується за рахунок зв'язування (рис. 4.28, криві 2 і 1 відповідно). При цьому молярні частки $[NH_3(CH_2)_6NH_3](SO_3)$ і $[C_6N_4H_{13}]_2(SO_3)$ щодо загального вмісту нітрогену (рис. 4.27, крива 7; рис. 4.28, крива 6) збільшуються за рахунок зв'язування

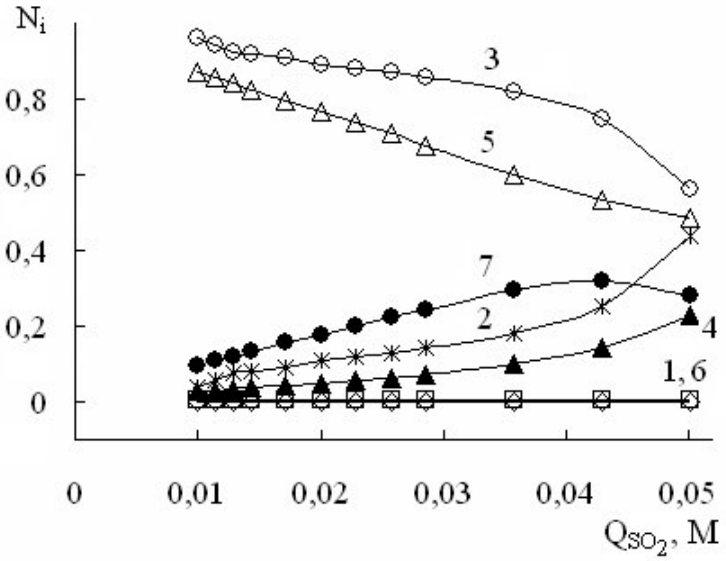


Рис. 4.27. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка HSO_3^- (1); SO_3^{2-} (2); $(AMH_2)SO_3$ (3, 7); AMH^+ (4); $(AMH_2)^{2+}$ (5); АМ (6) щодо загального вмісту сульфуру (1–3) і нітрогену (4–7).

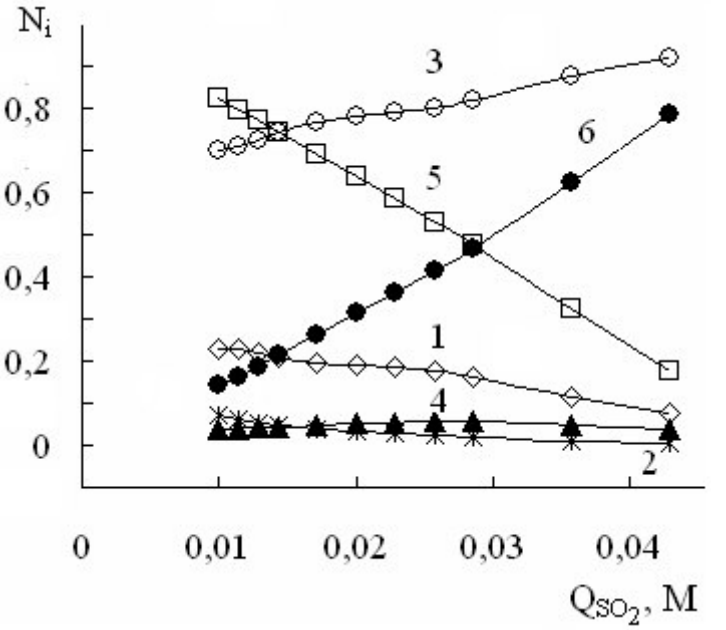


Рис. 4.28. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 - $C_6N_4H_{12}$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка HSO_3^- (1); SO_3^{2-} (2); $(AMH)_2SO_3$ (3, 6); AMH^+ (4); АМ (5) щодо загального вмісту сульфуру (1–3) і нітрогену (4–6).

$[NH_3(CH_2)_6NH_3]^{2+}$ (рис. 4.27, крива 5) і $C_6N_4H_{12}$ у відповідний амонієвий сульфіт (рис. 4.28, крива 5). У системі SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O вміст вільного HMDA (рис. 4.27, крива 6), гідросульфіт-, піросульфіт- іонів зневажливо малий.

У системі SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O зі збільшенням загального вмісту оксиду сульфуру (IV) іонна сила (μ, М) прямолінійно зменшується (рис. 4.29, залежність 1) за рахунок зв'язування $[NH_3(CH_2)_6NH_3]^{2+}$ з SO_3^{2-}, а у системі SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O – прямолінійно збільшується (рис. 4.29, залежність 2) за рахунок накопичення незв'язаних іонів HSO_3^-, SO_3^{2-}, і протонування вільного $C_6N_4H_{12}$. Причому іонна сила в першій системі більш ніж на порядок вища, ніж у другій системі, що, мабуть, відображає відмінності в основності HMDA і HMTA. Зазначені залежності описуються рівнянням:

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{SO_2} \tag{4.40}$$

Залежність концентраційних констант утворення β_{IV} и β_I для систем з HMDA і HMTA, відповідно від іонної сили описується рівнянням (4.33), параметри якого наведені в табл. 4.18.

Таблиця 4.18

Значення параметрів A_i та B_i у рівняннях (4.40) і (4.33)

Рівняння	Амін	A_i	B_i	r^2	n
(4.40)	HMDA	0,189	-1,356	0,976	11
(4.40)	HMTA	0,003	0,103	0,958	12
(4.33)	HMDA	0,18	-43,64	0,982	8
(4.33)	HMTA	-6,59	-112,3	0,949	7

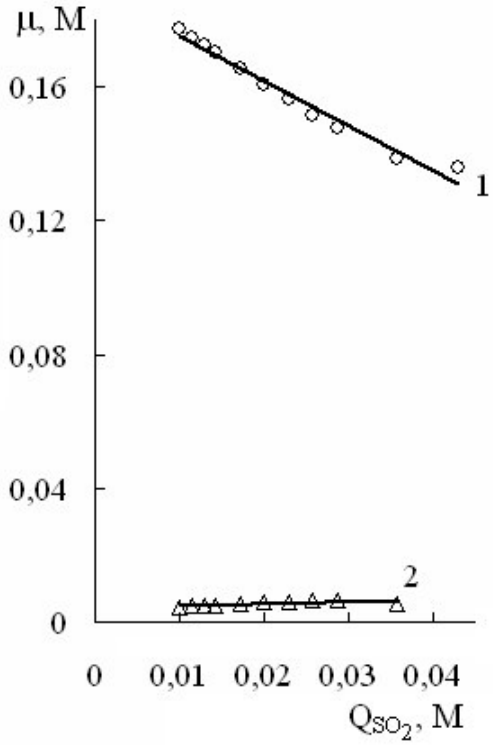


Рис. 4.29. Концентраційні залежності іонних сил (μ, М) у системах SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O (1) и SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O (2) при 293 К.

Умовна термодинамічна константа $\beta_{IV} < 1$, а $\beta_I > 1$ (табл. 4.18). Зв'язування оксиду сульфуру (IV) у стійкі амонієві сульфіти відбувається за ра-

хунок значного внеску концентраційної компоненти констант β_{IV} та β_{I} (B_i < -40, табл. 4.18).

Таким чином, як випливає з наведених даних pH-, редокс- і кондуктометрії, продуктами взаємодії в реакційних розчинах SO_2 – АМ – H_2O (АМ = HMTA, HMDA) є сульфіти, гідросульфіти і піросульфіти протонованих форм амінів, які виступають як одно- та двохкислотні основи, відповідно.

4.6. Системи оксид сульфуру (IV) – аміди – вода

Раніше було вивчено взаємодію SO_2 з водними розчинами амідів та їхніх похідних, встановлено вплив N-алкілування амідів на склад і властивості відповідних продуктів взаємодії. Слід зазначити, що досліджені в [71, 89, 91-93, 204, 205] аміди включають тільки один алкіламід (ацетамід) та його N,N-диметилпохідне; дані про взаємодію SO_2 з водними розчинами діамідів дикарбонових кислот та їхніх похідних, а також тіоамідів у літературі відсутні.

Метою даного етапу дослідження було встановлення впливу будови алкіламіду, а також переходу від аміду до тіоаміду на склад і відносну стійкість продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами моно- і діамідів карбонових кислот (пропіонамід, капролактам, малондіамід, N,N'-диметилмалондіамід) та ThioUr, а також 2-імідазолідинон і biu – похідні Ur, що містять етиленовий та амідний фрагменти.

Для встановлення характеру взаємодії SO_2 з водним розчином ThioUr були проведені pH- і редоксметричне титрування 0,1 М водного розчину ThioUr газоподібним оксидом сульфуру (IV) при 273 і 293 К (рис. 4.30, 4.31) [344].

З ходу редоксметричних кривих (рис. 4.30б) видно, що типового окислення ThioUr при його взаємодії з SO_2 у водному розчині не спостерігається, оскільки окислювально-відновний потенціал у процесі відновлення компоненту сорбційної системи повинен тільки знижуватися, а він спочатку зростає, а потім зменшується.

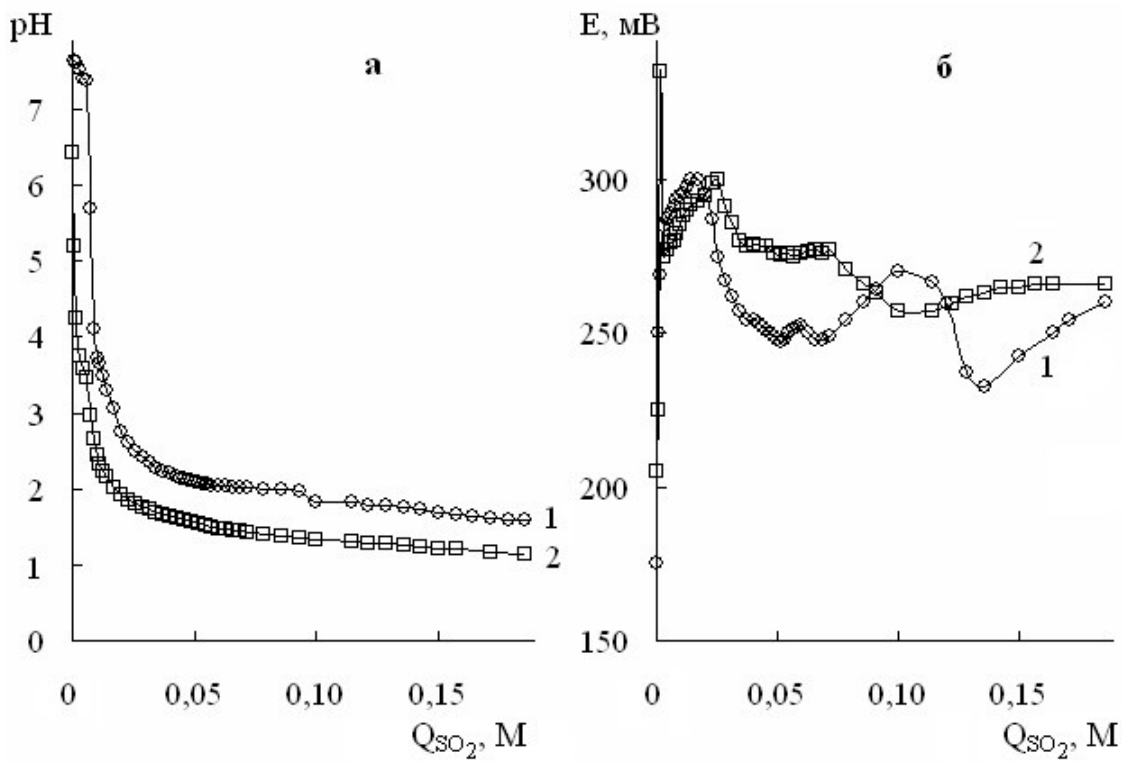


Рис. 4.30. pH-метричні (а) і редокс-метричні (б) криві титрування 0,1 М розчину ThioUr газоподібним SO_2 при 273 (1) і 293 К (2).

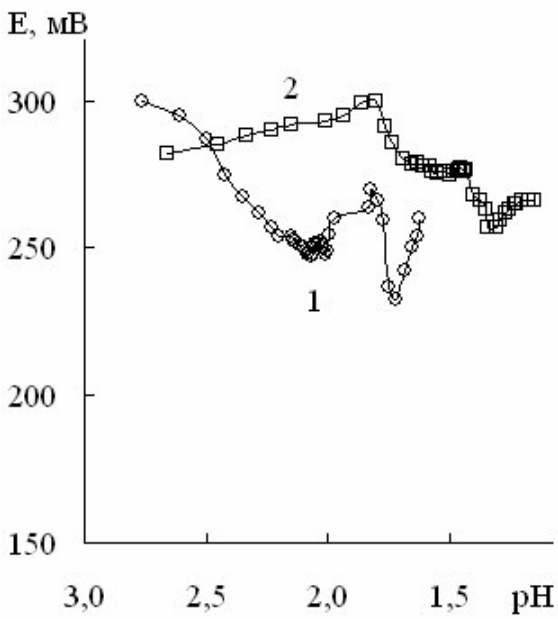


Рис. 4.31. Залежність потенціалу платинового електроду від pH 0,1 М розчину ThioUr, що містить SO_2 при 273 (1) і 293 К (2).

Така поведінка потенціалу платинового електроду обумовлена утворенням асоціатів між ThioUr і SO_2 різного складу, за рахунок чого змінюється оточення ThioUr.

На рис. 4.32-4.34 наведені дані pH-метричного титрування газоподібним SO_2 водних 0,10 М розчинів малондіаміду, N,N'-диметилмалондіаміду, пропіонаміду, капролактаму 2-імідазолідинону та biu [344, 345].

Судячи з даних, наведених на рис. 4.30, 4.34 при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами амідів утворюються сполуки різного складу. Аналогічно [67] у більшості

випадків на диференційних кривих (наприклад, рис. 4.34) спостерігаються екстремуми при співвідношеннях SO_2 : AM = 1 : 2 і 1 : 1, що відповідає стехіометрії основних форм в розчині.

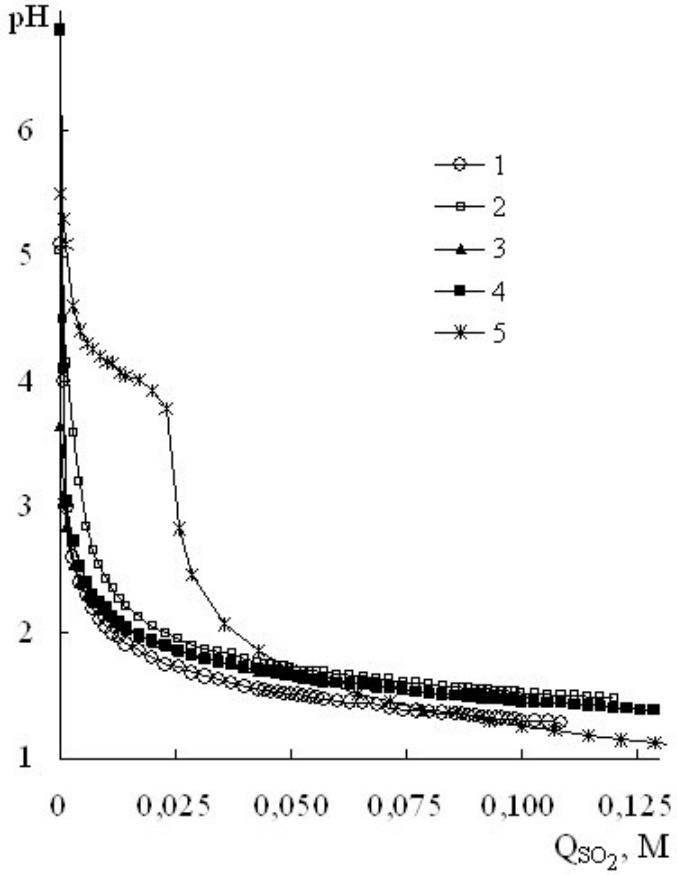


Рис. 4.32. pH-метричні криві титрування води (5) [92], 0,10 М водних розчинів малондіаміду (1) N,N'-диметилмалондіаміду (2), пропіонаміду (3) і капролактаму (4) газоподібним SO_2 при 293 К.

Більш високі значення pH розчинів оксид сульфуру (IV) – амід – вода у порівнянні з розчинами SO_2 – H_2O при о тому самому вмісті SO_2, вказують, згідно [67], на те, що в перших розчинах перебігають реакції (4.1) – (4.5), (4.41), (4.42) з утворенням сполук молекулярного складу $SO_2{\cdot}AM_2{\cdot}(H_2O)_n$ (**VII**) і $SO_2{\cdot}AM{\cdot}(H_2O)_m$ (**VIII**).

Про зв'язуванні ThioUr, малондіаміду, N,N'-диметилмалондіаміду, пропіонаміду і капролактаму (рис. 4.31-4.33) в сполуки **IX** та **X** аніонного типу, як і у випадку інших ациклічних амідів [92, 93] (формамід, DMFA, AA, DMAA, Ur, тетраметилкарбамід, *трет*-бутилкарбамід та biu), свідчать менші значення pH розчинів SO_2 – AM – H_2O, у порівнянні з розчинами SO_2 – H_2O з тим самим вмістом SO_2 при $Q_{SO_2} \leq 0{,}05$ М. Утворення продуктів аніонного типу **IX** та **X** [рівняння (4.41), (4.42)] спричинює зміщення рівноваги (4.3) праворуч і накопичення вільних іонів H^+. Це, мабуть, пов'язано з тим, що здатність амідів утворювати H-зв'язані асоціати з аніонами [346] вища, ніж їхня здатність до протонування.

$$2AM + SO_2{\cdot}H_2O + (n\text{-}1)H_2O \overset{\beta_{VII}}{\rightleftarrows} SO_2{\cdot}(AM)_2{\cdot}(H_2O)_n \qquad (4.41)$$

$$AM + SO_2{\cdot}H_2O + (m\text{–}1)H_2O \overset{\beta_{VIII}}{\rightleftarrows} SO_2{\cdot}AM{\cdot}(H_2O)_m \qquad (4.42)$$

$$2AM + HOSO_2^- \overset{\beta_{IX}}{\rightleftarrows} AM_2 \cdot HOSO_2^- \quad (4.43)$$

$$4AM + S_2O_5^{2-} \overset{\beta_X}{\rightleftarrows} AM_4 \cdot S_2O_5^{2-} \quad (4.44)$$

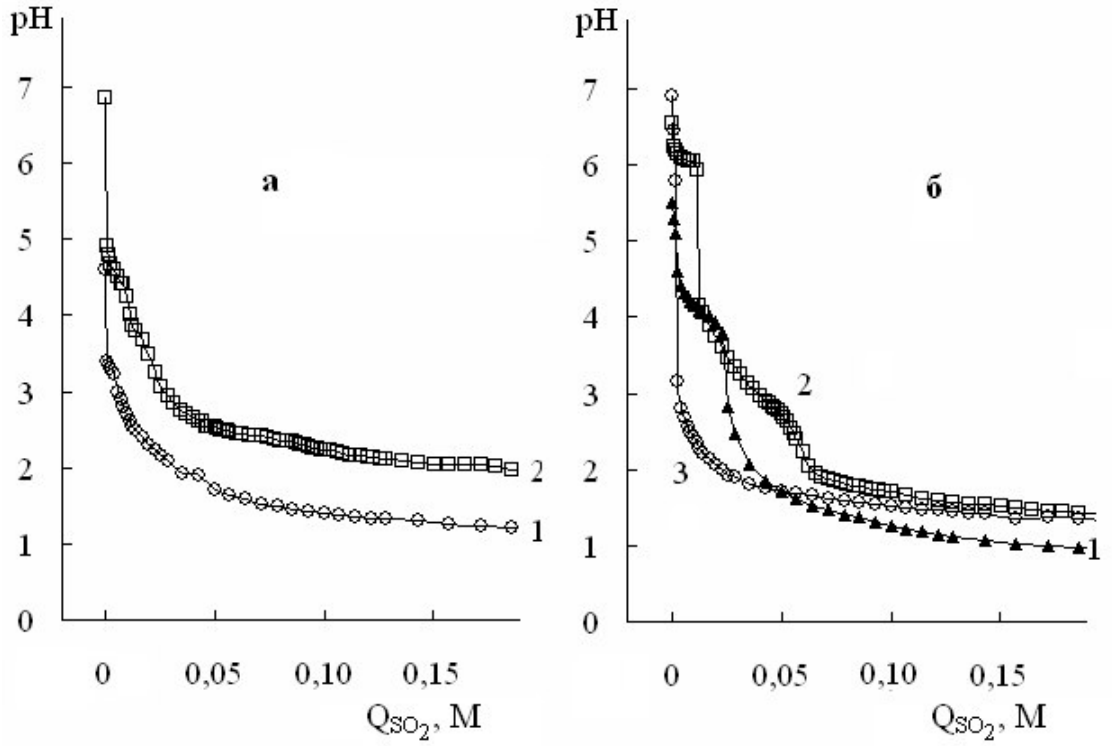


Рис. 4.33. pH-метричні криві титрування води (1), 0,10 М водних розчинів 2-імідазолідинону (2) і biu (3) газоподібним SO_2 при 278 (а) і 293 К (б).

ThioUr, малондіамід, N,N'-диметилмалондіамід, пропіонамід і капролактам, подібно амідам, дослідженим у роботах [67, 92, 345], з оксидом сульфуру (IV) у водних розчинах при $0{,}05 < Q_{SO_2} < 0{,}10$ М (рис. 4.30, 4.32) утворюють продукти молекулярного складу **VIII**. Утворення сполук молекулярного складу **VII** не спостерігається.

При 293 К з SO_2 у водних розчинах 2-імідазолідинону (рис. 4.33б) утворюється продукт молекулярного складу (**VII**) на відміну від ациклічних амідів (формаміду, DMFA, AA, DMAA, Ur, тетраметилкарбаміду, *трет*-бутилкарбаміду та biu), що утворюють продукти аніонного складу $AM_2 \cdot HOSO_2^-$ (**IX**) і $AM_4 \cdot S_2O_5^{2-}$ (**X**) [67, 92] за рахунок Н-зв'язування, в якому беруть участь NH протони аміду [345]. Це також,

очевидно, пов'язано з екрануючим ефектом етиленового фрагменту в структурі 2-імідазолідинону, що перешкоджає координації аніонів до карбону карбонільної групи.

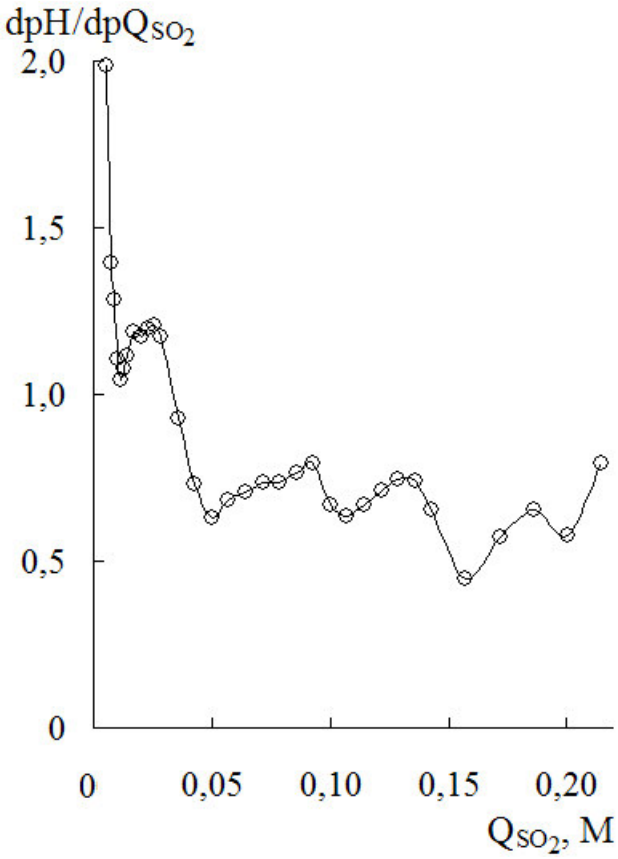


Рис. 4.34. Диференційна крива титрування 0,10 М розчину 2-імідазолідинону газоподібним SO_2 при 293 К.

Про зв'язування biu в сполуки **IX** та **X** аніонного типу, як і у разі інших ациклічних амідів [67, 92], свідчать менші значення pH розчинів SO_2 – $NH_2C(O)NHC(O)NH_2$ – H_2O, у порівнянні з розчинами SO_2 – H_2O з тим самим вмістом SO_2 при $Q_{SO_2} \leq 0{,}05$ М (рис. 4.30б). Утворення продуктів **IX** та **X** аніонного типу [рівняння (4.43), (4.44)] спричинює зміщення рівноваги (4.2) праворуч і накопичення вільних іонів H^+. Це, мабуть, пов'язано з тим, що здатність амідів утворювати Н-зв'язані асоціати з аніонами [345] вища, ніж їхня здатність до протонування.

Biu та 2-імідазолідинон, подібно амідам, дослідженим у роботах [67, 92], з оксидом сульфуру (IV) у водних розчинах при $0{,}05 < Q_{SO_2} < 0{,}10$ М (рис. 4.30б) утворюють продукти молекулярного складу **VIII**.

Розрахунок рівноваг у зазначених системах здійснений, як описано в [67, 92]. На основі отриманих даних були побудовані діаграми компонентного складу вивчених систем, наприклад таких, що містить 2-імідазолідинон (рис. 4.35) та малондіамід (рис. 4.36).

Як випливає з (рис. 4.35), збільшення Q_{SO_2} (до 0,05 М) супроводжується зростанням кислотності системи (рис. 4.33) та спостерігається збільшення мольної частки сполуки **VII** щодо загального вмісту нітрогену (рис. 4.35 , крива 2) від ~ 0,20 до > 0,90 за рахунок зв'язування вільного 2-імідазолідинону (рис. 4.33, крива 5) у зазна-

чений продукт при 278 і 293 К. Паралельно відбувається зменшення мольної частки сполуки **VII** щодо загального вмісту сульфуру (рис. 4.33, крива 1) від ~ 0,99 до ~ 0,91 при 278 К і від ~ 1,00 до ~ 0,95 при 293 К. При цьому сумарне накопичення форм $SO_2 \cdot H_2O$, $HOSO_2^-$ та $S_2O_5^{2-}$ (рис. 4.33, криві 6-8) щодо загального вмісту сульфуру досягає 0,09 (pH = 2,55) і 0,05 (pH = 2,75) при 278 і 293 К, відповідно. Подальше збільшення Q_{SO_2} (від 0,05 до 0,10 М) супроводжується руйнуванням сполуки **VII** (криві 1, 2) і утворенням продукту **VIII** (криві 3, 4). Сумарний вміст зв'язаного SO_2 у вигляді **VII** і **VIII** (криві 1, 4) при 278 К коливається у межах 0,91 ÷ 0,93, а при 293 К зменшується від ~ 0,95 до ~ 0,54. Паралельно відбувається збільшення мольних часток $SO_2 \cdot H_2O$ (рис. 4.33б, крива 7), $HOSO_2^-$ (рис. 4.35б, крива 8) та $S_2O_5^{2-}$ (рис. 4.35б, крива 6) при 293 К, причому їх сумарний вміст досягає 0,47 (Q_{SO_2} = 0,10 М; pH = 1,70). Сумарний вміст зв'язаного 2-імідазолідинону у вигляді **VII** і **VIII** (криві 2, 3) досягає свого максимального значення при Q_{SO_2} = 0,10 М (0,97 при 278 К і ~ 1,00 при 293 К).

Як випливає з рис. 4.36, зі збільшенням Q_{SO_2} (аж до 0,05 М), що супроводжується зростанням кислотності системи (рис. 4.32), спостерігається зростання мольних часток $SO_2 \cdot H_2O$ щодо загального вмісту сульфуру (крива 2) від ~0,11 до ~0,55 та сполуки **IX** щодо загального вмісту нітрогену (крива 7) від ~0,12 до ~0,36 за рахунок зв'язування вільного малондіаміду (крива 6). Паралельно відбувається зменшення мольної частки продукту **IX** щодо загального вмісту сульфуру (крива 4) від ~0,89 до 0,34. При цьому сумарне накопичення форм $HOSO_2^-$ та $S_2O_5^{2-}$ (криві 1, 3) щодо загального вмісту сульфуру досягає 0,04 і 0,08, відповідно, при pH = 1,50.

Подальше збільшення Q_{SO_2} (від 0,06 до 0,10 М) супроводжується утворенням продукту **VIII** (криві 5, 8) за рахунок руйнування сполуки **IX** (криві 4, 7) і зв'язування вільного малондіаміду (крива 6). Паралельно відбувається зменшення мольної частки $SO_2 \cdot H_2O$ (крива 2) і накопичення $S_2O_5^{2-}$ (крива 3). Сумарний вміст зв'язаного малондіаміду у вигляді **VIII** (крива 8) сягає свого максимального значення при Q_{SO_2} = 0,10 М (~ 0,26).

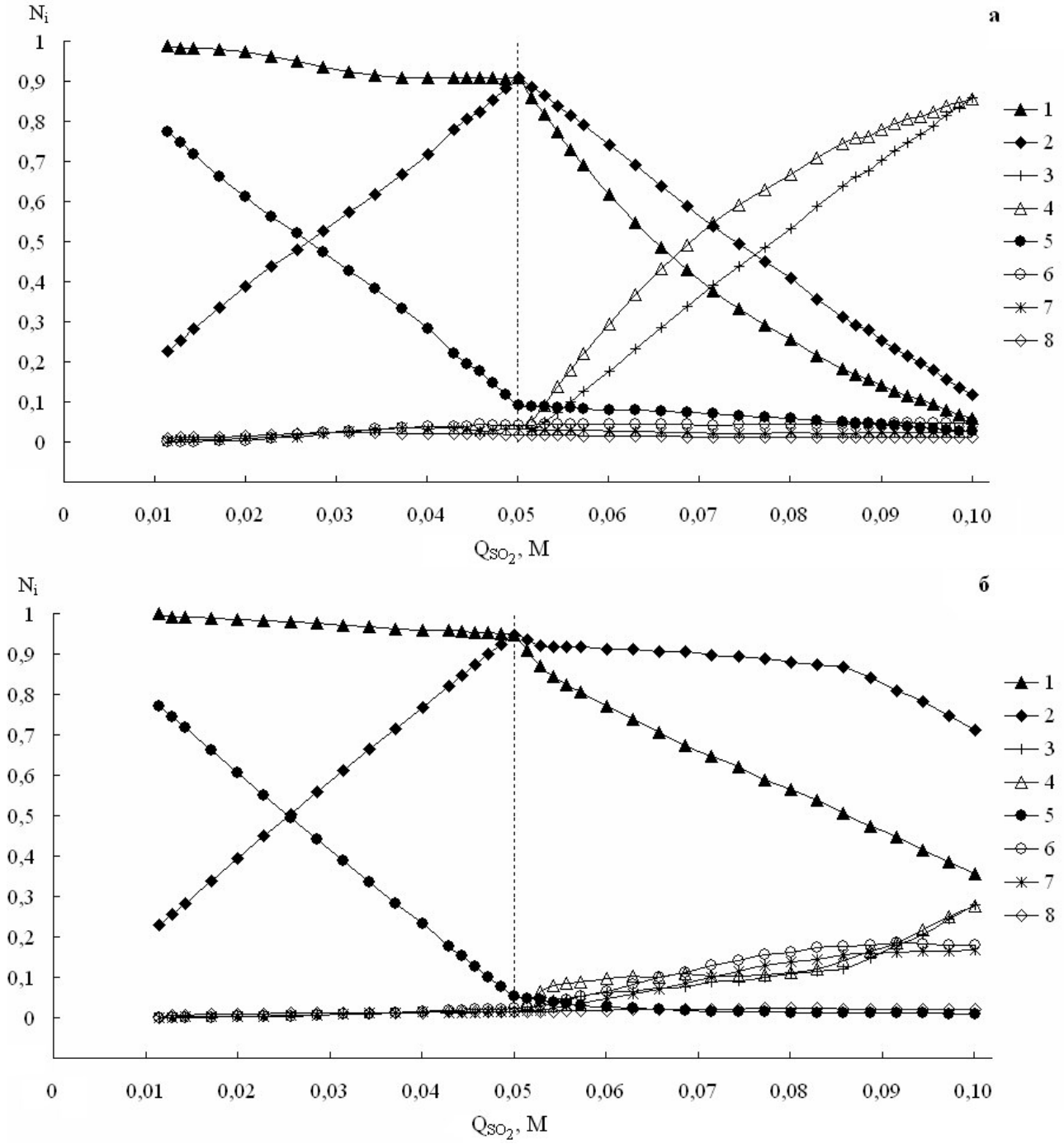


Рис. 4.35. Діаграми часткового розподілу різних форм у системі SO_2 – 2-імідазолідинон – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 278 К (**а**) та 293 К (**б**). N_i – мольна частка сполук **VII** (1, 2), **VIII** (3, 4), АМ (5), $S_2O_5^{2-}$ (6), $SO_2 \cdot H_2O$ (7); $HOSO_2^-$ (8) відносно загального вмісту сульфуру (1, 4, 6–8) та нітрогену (2, 3, 5).

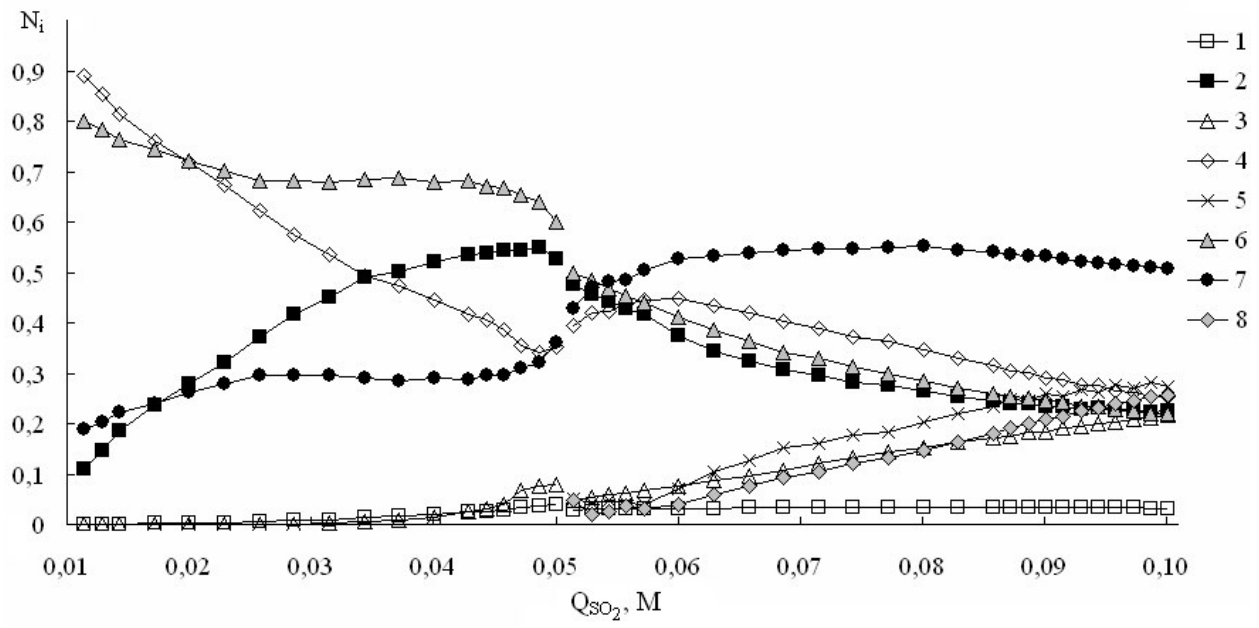


Рис. 4.36. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 – $H_2NC(O)CH_2C(O)NH_2$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка $HOSO_2^-$ (1), $SO_2 \cdot H_2O$ (2), $S_2O_5^{2-}$ (3), $H_2NC(O)CH_2C(O)NH_2$ (6), сполук **VIII** (5, 8) та **IX** (4, 7), відносно загального вмісту сульфуру (1–5) та нітрогену (6–8).

У результаті обробки експериментальних даних розраховані умовні концентраційні константи β_{VIII} – β_X для зазначених амідів. Залежність умовних концентраційних констант утворення від загального вмісту оксиду сульфуру (IV) має прямолінійний характер (подібно представленому в [92]) і описується рівнянням виду (4.45), параметри якого наведені у табл. 4.19.

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot Q_{SO_2} \qquad (4.45)$$

За визначенням константа рівноваги хімічної реакції в ідеальному розчині для речовин, узятих у стандартному стані, є термодинамічною. У реальних умовах цьому відповідають нескінченно розбавлені розчини, для яких іонна сила і концентрація речовин у розчині прагнуть до нуля [93]. У системах SO_2 – амід – H_2O при $Q_{SO_2} \to 0$ величина іонної сили також прагне до нуля, оскільки аміди – неелектроліти, а для рівняння (4.45) за цих умов величина A_i буде умовно відповідати умовній термодинамічній константі утворення β^T_i.

Таблиця 4.19

Значення параметрів у рівнянні (4.45)

Сполука *i*	АМ	A_i	B_i	R	n
Q_{SO_2} 0,01-0,05 М; 278 К					
VII	2-імідазолідинон	-1,26	-80,98	0,998	11
Q_{SO_2} 0,05-0,10 М; 278 К					
VIII	2-імідазолідинон	-2,37	-17,15	0,998	25
Q_{SO_2} 0,02-0,05 М; 293 К					
VII	2-імідазолідинон	-2,04	-80,02	0,975	7
IX	біурет	-4,36	35,94	0,967	9
X	біурет	-8,27	84,11	0,990	11
IX	тіокарбамід	-5,54	101,6	0,971	11
X	тіокарбамід	-10,27	215,3	0,985	11
IX	пропіонамід	-6,72	207,4	0,985	14
X	пропіонамід	-11,59	355,2	0,997	14
IX	капролактам	-6,39	186,4	0,995	14
X	капролактам	-11,39	342,86	0,998	14
IX	малонамід	-7,24	154,2	0,991	14
X	малонамід	-13,5	315,8	0,995	14
IX	N,N’-диметилмалонамід	-5,33	160,2	0,983	11
X	N,N’-диметилмалонамід	-9,47	292,4	0,994	11
Q_{SO_2} 0,05-0,10 М; 293 К					
VIII	2-імідазолідинон	-0,93	-23,12	0,975	7
VIII	біурет	0,24	-20,82	0,973	6
VIII	тіокарбамід	1,43	-55,84	0,937	10
VIII	пропіонамід	-0,07	-53,30	0,983	24
VIII	капролактам	-1,02	-26,82	0,985	17
VIII	малонамід	0,48	-37,90	0,977	17
VIII	N,N’-диметилмалонамід	-0,95	-37,19	0,973	20

Константа A_{VIII} у рівнянні (4.45), що відповідає -lgβ^{T}_{i} [92], для асоціату з biu набуває додатного значення (табл. 4.20).

При 293 К відносна стійкість сполуки молекулярного складу **VIII** з ThioUr (pβ^{T}_{VIII} = 1,43) нижча, ніж з Ur (pβ^{T}_{VIII} = -1,29) [67, 92]. Значення pβ^{T}_{IX} і pβ^{T}_{X} для ThioUr чисельно рівні -5,54 та -10,27 і відрізняються від значень констант стійкості аніонних сполук з Ur (pβ^{T}_{IX} = -4,40; pβ^{T}_{X} = -8,42).

N,N'-диметилування малондіаміду призводить до зниження відносної стійкості сполук аніонного типу і зміцнення молекулярного типу (табл. 4.19), тоді як у випадку з Ur [67] спостерігається зміцнення продуктів аніонного типу та послаблення молекулярного.

З урахуванням даних [67, 92, 345] ряд зміни спорідненості похідних Ur до оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах при 293 К має вигляд:

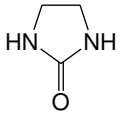
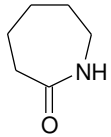
тіокарбамід < біурет < N,N-диметилкарбамід < N-етилкарбамід < 2-імідазолідинон < N,N’-диметилкарбамід < тетраметилкарбамід ≈ карбамід,

причому простежується тенденція до підвищення стійкості продуктів молекулярного складу **VIII** зі зниженням першого потенціалу іонізації Δ(НЗМО-ВЗМО) відповідних сполук (табл. 4.20). Згідно проведеним нами квантово-хімічним розрахункам (табл. 4.20) граничним орбіталям (ВЗМО і НЗМО) у сполуках **VIII** відповідають атомні орбіталі (АО) S (за винятком Ur та ThioUr).

Згідно з раніше отриманими нами даними [67, 92, 345] молекулярний асоціат оксиду сульфуру (IV) з 2-імідазолідиноном характеризується більш високим потенціалом іонізації, ніж продукти молекулярного типу з N,N-диметилкарбамідом. Умовна константа утворення β^{T}_{VIII}, визначена експериментально, для 2-імідазолідинону вища, ніж для N,N-диметилкарбаміду (табл. 4.19). Це, очевидно, обумовлено тим, що у зазначених системах одночасно можливе співіснування продуктів молекулярного типу **VIII** і аніонного складу $AM\cdot HOSO_2^-$, $AM_2\cdot S_2O_5^{2-}$ [67, 92, 93, 345], причому здатність 2-імідазолідинону до утворення сполук аніонного типу у водних розчинах SO_2нижча, ніж у ациклічних амідів, про що вже згадувалося вище. З вико-

Таблиця 4.20

Результати квантовохімічних розрахунків сполук молекулярного типу VIII методом Монте-Карло у напівемпіричному наближенні PM3

Амід	lg β^T	μ, Д	Енергія, еВ							Літ-ра
			Атом	АО	ВЗМО	Атом	АО	НЗМО	Δ(НЗМО-ВЗМО)	
$H_2NCONHCONH_2$	-0,24	5,357	S	3s	-10,04	S	$3p_x$	-1,10	8,94	[345]
$(CH_3)_2NHCONH_2$	0,64	4,063	S	$3p_y$	-9,57	S	$3p_z$	-1,41	8,16	[92]
$C_2H_5NHCONH_2$	0,86	5,993	S	$3p_y$	-9,74	S	$3p_z$	-1,68	8,06	[92]
	0,93	3,107	S	$3p_x$	-9,91	S	$3p_y$	-1,10	8,81	[345]
$CH_3NHCONHCH_3$	1,00	5,142	S	$3p_y$	-9,60	S	$3p_z$	-1,68	7,92	[92]
$(CH_3)_2NCON(CH_3)_2$	1,27	5,103	S	3s	-9,19	S	$3p_x$	-1,68	7,51	[92]
$H_2NCONHC(CH_3)_3$	-	4,387	S	3s	-9,61	S	$3p_x$	-1,74	7,87	[92]
H_2NCONH_2	1,29	7,562	O*	2s	-9,64	O*	$2p_x$	-1,98	7,66	[92]
H_2NCSNH_2	-1,43	7,950	O*	2s	-8,41	O*	$2p_x$	-1,98	6,43	[92]
$HCONH_2$	1,15	3,681	N**	$2p_x$	-9,80	N**	$2p_y$	-1,78	8,02	[92]
$HCON(CH_3)_2$	1,89	6,324	O**	$2p_z$	-9,77	C**	2s	-1,18	8,59	[92]
CH_3CONH_2	-	7,249	N**	2s	-9,64	N**	$2p_x$	-1,86	7,78	[92]
$CH_3CON(CH_3)_2$	1,56	4,201	S	$3p_y$	-9,48	S	$3p_z$	-1,39	8,09	[92]
$CH_3CH_2CONH_2$	0,07	4,888	N**	$2p_z$	-10,06	O**	2s	-1,65	8,41	[344]
	1,02	6,350	C**	$2p_z$	-9,97	C**	2s	-1,39	8,58	[344]
$H_2NCOCH_2CONH_2$	-0,48	2,498	C**	2s	-10,11	C**	2px	-1,64	8,47	[344]
$CH_3NHCOCH_2CONHCH_3$	0,95	9,108	O**	2py	-9,29	O**	2pz	-1,60	7,69	[344]

* МО SO_2; **МО АМ

використанням даних лише методу pH-метрії не виявляється можливим одночасно зафіксувати сполуки молекулярного і аніонного типу і розділити їх внески до кислотно-основних характеристик (pH) зазначених систем. Так, якщо у водних розчинах оксиду сульфуру (IV) з амідами міжмолекулярні асоціати превалюють над аніон-молекулярними, то для них значення pH вищі, ніж для системи SO_2 – H_2O, при однаковому вмісті SO_2 [67, 92, 93, 345].

Перший потенціал іонізації у сполуці **VIII** з Ur вище, ніж у продукту з тетраметилкарбамідом, при цьому відносні стійкості першого і другого асоціатів приблизно однакові (табл. 4.20). Це пов'язано з тим, що вищевказаним потенціалам відповідають $\sigma_s \rightarrow \sigma_{p_x}$ переходи, за які у асоціаті з тетраметилкарбамідом відповідальні АО S, а у асоціаті з Ur – АО оксигену [92, 345].

Заміна атома O на S у молекулі Ur призводить до зниження першого потенціалу іонізації у сполуці **VIII**, що сприяє суттєвому послабленню його міцності (табл. 4.20).

У ряду алкіл амідів ацетамід – пропіонамід – капролактам із зниженням першого потенціалу іонізації, відбувається зміцнення сполук молекулярного типу **VIII** (табл. 4.20), подібно похідним Ur. За перший потенціал іонізації у продуктах з алкіламідами відповідальними є їхні МО. При цьому відбуваються $\sigma_s \rightarrow \sigma_{p_x}$ (АО N ацетаміду), $\pi_{p_z} \rightarrow \sigma_s$ (АО N та O пропіонаміду) та $\pi_{p_z} \rightarrow \sigma_s$ (АО C капролактаму) переходи.

4.7. Вплив кисню на продукти взаємодії в системі оксид сульфуру (IV) – N,O-вмісна органічна основа – вода

Зіставлення даних pH-, редокс- та кондуктометричного вивчення систем SO_2 – АМ – H_2O [розділи 4.2–4.4; 253, 260, 262, 265, 326] з результатами дослідження продуктів взаємодії в системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2 [розділи 3.3, 3.4, 3.6; 191, 195, 196, 201] наведено в табл. 4.21.

Таблиця 4.21

Характеристика продуктів взаємодії в системах SO_2 – АМ – H_2O та SO_2 – АМ – H_2O – O_2

Амін	SO_2 – АМ – H_2O*		SO_2 – АМ – H_2O – O_2**			
	S : N		Формула	Сполука (мольн. %)	Формальний ступінь окиснення	S : N
MMEA	1,0 : 1,0	$[MMEAH](HSO_3)$	$[MMEAH]_2SO_3$	**13**	+4	1,0 : 2,0
MEA		$[MEAH](HSO_3)$	$[MEAH](HSO_3)$	**12**	+4	1,0 : 1,0
DEA		$[DEAH](HSO_3)$	$[DEAH](HSO_3)$	**14**	+4	1,0 : 1,0
MDEA		$[MDEAH](HSO_3)$	$[MDEAH](HSO_3)$	**15**	+4	1,0 : 1,0
TEA		$[TEAH](HSO_3)$	$[TEAH](HSO_3)$	**16**	+4	1,0 : 1,0
DMMEA		$[DMMEAH](HSO_3)$	$[DMMEAH](HSO_3)\cdot 2H_2O$	**17**	+4	1,0 : 1,0
DEMEA		$[DEMEAH](HSO_3)$	$[DEMEAH](HSO_3)\cdot 2H_2O$	**18**	+4	1,0 : 1,0
Mf		$[MfH](HSO_3)$	$[MfH]_2SO_4\cdot H_2O$	**30**	+6	1,0 : 2,0
EDA	3,0 : 4,0 (0,75)	$[EDAH_2]SO_3\cdot[EDAH_2](HSO_3)_2$	$[EDAH_2]SO_4$	**24**	+6	1,0 : 2,0
TMEDA		$[TMEDAH_2]SO_3\cdot[TMEDAH]_2(HSO_3)_2$	$[TMEDAH_2]SO_4$ $[TMEDAH](S_2O_6)\cdot H_2O$	**25a** (51,2) **25b** (48,3)	+6 +5	3,0 : 4,0
Pz		$[PzH_2](SO_3)\cdot[PzH_2](HSO_3)_2$	$[PzH_2]SO_3\cdot H_2O$ $[PzH_2]S_2O_6$ $[PzH_2]SO_4\cdot H_2O$	**26a** (77,5) **26b** (6,9) **26c** (15,6)	+4 +5 +6	0,54
HEEDA		$[HEEDAH_2]SO_3\cdot[HEEDAH_2](HSO_3)_2$	$[HEEDAH_2](SO_3)\cdot H_2O$	**21**	+4	1,0 : 2,0
DETA	2,0 : 3,0 (0,67)	$[DETAH_2](HSO_3)_2$	$[DETAH_3]_2(SO_3)_2S_2O_6$ $[DETAH_3]_2(SO_3)_2SO_4\cdot 3H_2O$	**29a** (81,1) **29b** (18,9)	+4, +5 +4, +6	0,63
PEPA	1,0 : 2,0	$[NH_3(CH_2CH_2NH_2)_n\text{-}H]_2(SO_3)_{n+1}$ (n=4–6)			+4	1,0 : 2,0

* у водних розчинах за даними pH-, редокс- та кондуктометрії; **у препаративно виділених зразках

При хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами етаноламінів кінцевими продуктами взаємодії є амонієві гідросульфіти (S : N = 1,0 : 1,0), які при ізотермічному випаровуванні води на повітрі (окрім MMEA та HEEDA) виділяються в або індивідуальному стані (MEA, DEA, MDEA, TEA), або у вигляді відповідних дигідратів (DMMEA та DEMEA). Найбільш високоосновні у вивченому ряді аміноспиртів MMEA та HEEDA внаслідок гідролізу утворюють сульфітні форми:

$$2[HOCH_2CH_2N(CH_3)H_2]HSO_3 \rightarrow \mathbf{[HOCH_2CH_2N(CH_3)H_2]_2(SO_3)} + SO_2 + H_2O \quad (4.46)$$

$$[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2 \rightarrow \mathbf{[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3](SO_3)\cdot H_2O} + SO_2 \quad (4.47)$$

При поглинанні SO_2 водним розчином EDA утворюється змішана сіль:

$$3SO_2 + 3H_2O + 2H_2NCH_2CH_2NH_2 \rightleftarrows \rightleftarrows \mathbf{[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_3)\cdot[H_3NCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2}. \quad (4.48)$$

Очевидно, у процесі витримування реакційної суміші SO_2 – EDA – H_2O на повітрі відбувається випаровування води з одночасним сульфоокисненням та гідролізом з утворенням амонієвого сульфату **24**.

$$[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_3)\cdot[H_3NCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2 + O_2 \rightarrow \mathbf{2[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_4)} + SO_2\uparrow + H_2O. \quad (4.49)$$

У результаті хемосорбції SO_2 водним розчином Mf утворюється амонієвий гідросульфіт:

$$SO_2 + H_2O + O(CH_2CH_2)_2NH \rightarrow \mathbf{[O(CH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3)}, \quad (4.50)$$

який при витримуванні на повітрі внаслідок сульфоокснення та гідролізу перетворюється в амонієвий сульфат **30**:

$$4[O(CH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3) + O_2 \rightarrow \mathbf{2[O(CH_2CH_2)_2NH_2]_2SO_4\cdot H_2O} + 2SO_2\uparrow. \quad (4.51)$$

В системі SO_2 – TMEDA – H_2O утворюється змішана сіль $[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](SO_3)\cdot[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](HSO_3)_2$, яка в

результаті сульфоокиснення переходить у суміш двох солей **25a** та **25b** з приблизно еквімолярним співвідношенням (табл. 4.21):

$$[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](SO_3)\cdot[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](HSO_3)_2 + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\mathbf{25a}}{[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](SO_4)} + \underset{\mathbf{25b}}{[H(H_3C)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H](S_2O_6)\cdot H_2O}, \quad (4.52)$$

при цьому співвідношення S : N у розчині та препаративно виділеній суміші залишається майже незмінним (табл. 4.21).

При взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водним розчином Pz (подібно EDA та TMEDA) утворюється змішана сіль $[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](SO_3)\cdot[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3)_2$, яка в результаті гідролізу та сульфоокиснення переходить у суміш трьох солей **26a**, **26b** та **26c**:

$$[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](SO_3)\cdot[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3)_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\underset{\mathbf{26a}}{\mathbf{2[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2]SO_3\cdot H_2O}} + SO_2\uparrow, \quad (4.53)$$

$$[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](SO_3)\cdot[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3)_2 + O_2 \rightarrow$$
$$\underset{\mathbf{26c}}{\mathbf{[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2]_2SO_4\cdot H_2O}} + \underset{\mathbf{26b}}{\mathbf{[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](S_2O_6)}}, \quad (4.54)$$

$$[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](SO_3)\cdot[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2](HSO_3)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\underset{\mathbf{26c}}{\mathbf{2[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2]_2SO_4\cdot H_2O}} + SO_2\uparrow. \quad (4.55)$$

При хемосорбції SO_2 водним розчином DETA утворюється амонієвий гідросульфіт $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$, в якому, очевидно, термінальні атоми нітрогену протоновані, подібно сульфіту $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](SO_3)\cdot H_2O$ [138]. У процесі витримування реакційної суміші SO_2 – DETA – H_2O на повітрі утворюються дві змішані солі:

$$4[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2 + O_2 \rightarrow$$
$$\mathbf{2[H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)_2S_2O_6} + H_2O, \quad (4.56)$$

$$4[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\mathbf{2[H_3NCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]_2(SO_3)_2SO_4\cdot 3H_2O} + SO_2\uparrow, \quad (4.57)$$

причому ступінь перетворення за реакцією (4.56) в 4,3 рази більша, ніж за реакцією (4.57).

Процес автоокиснення сульфіту в лужних середовищах [323] за вільнорадикальним механізмом [61] за участю РЕРА, як і у випадку етаноламінів [розділ 3.2], не відбувається. У зразку, отриманому з системи SO_2 – РЕРА – H_2O шляхом ізотермічного випаровування при кімнатній температурі на повітрі до повного видалення води, сульфат-іони та дитіонат-іони не виявлені.

4.8. Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що процес дисоціації сірчистої кислоти в області концентрацій $0{,}020 \le Q_{SO_2} \le 0{,}150$ М ендотермічний. Складові вказаного процесу, що визначаються ентальпією ($\Delta H^{\#}$) та ентропією ($\Delta S^{\#}\cdot T$), розрахованих за даними кондуктометричного дослідження системи SO_2 – H_2O при 283 ÷ 303 К, взаємно компенсують одна одну, що відповідає наявності компенсаційного ефекту.
2. За даними pH-, редокс- і кондуктометрії встановлено склад продуктів хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами АМ (АМ – етаноламіни, 1,2-діаміни та поліаміни) при 273 – 313 К. Зазначена взаємодія супроводжується утворенням сульфітів, гідросульфітів та піросульфітів відповідних амонієвих катіонів. В області відносно високих концентрацій оксиду сульфуру (IV) у розчинах зафіксовано утворення слабодисоційованих продуктів молекулярного складу $SO_2\cdot$2HMTA, 5$SO_2\cdot$4HMTA, 2$SO_2\cdot$5HMDA, 4$SO_2\cdot$5HMDA и 5$SO_2\cdot$4HMDA.
3. Екстремумам на інтегральних та (або) диференційних потенціометричних кривих титрування водних розчинів АМ газоподібним оксидом сульфуру (IV) відповідають злами на кондуктометрчних кривих $\Delta\kappa = f(Q_{SO_2})$. Використання методів pH, редокс і кондуктометрії, дані яких підтверджують і доповнюють один одного, дозволяє отримати несуперечливу і об’єктивну

інформацію про склад амонієвих сполук, що утворюються у системах оксид сульфуру (IV) – N,O-вмісна органічна основа – вода.

4. N,N-діалкілування MEA або укладення його у циклічну сполуку (Mf) призводить до зниження поглинальної спроможності отриманих сполук щодо SO_2. Введення додаткової NH_2-групи замість -OH до молекули MEA дає двохкислотну основу – EDA, що призводить до підвищення поглинальної ємності отриманої сполуки по відношенню до SO_2 у 1,5 рази, замість очікуваного 2.0. Подальше збільшення числа NH_2-груп шляхом введення до молекули EDA додаткового аміноетиленового фрагменту замість гідрогену аміногруп знижує поглинальну ємність до співвідношення S : N = 2,0 : 3,0. Для PEPA, що складається на 90% з гептаміну, досягається лише співвідношення S : N = 1,0 : 2,0.
5. Відносна стійкість етаноламонієвих сульфітів зменшується з ростом температури; взаємозв'язок відносної стійкості сульфітних асоціатів з величинами pK_a етаноламінів має симбатний характер. З використанням даних pH-метрії визначено молекулярний та іонний склад продуктів, що утворюються в досліджуваних системах. Виявлені кореляції між даними pH-метрії та відносною стійкістю амонієвих сульфітів дозволяють без проведення додаткових розрахунків здійснювати якісну оцінку ефективності зв'язування SO_2 в амонієві сульфіти, що може виявитися корисним при розробці методів санітарної очистки повітря від оксиду сульфуру (IV), регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції.
6. Встановлено залежність складу та відносної стійкості асоціатів, утворених при взаємодії SO_2 з амідами у водних розчинах, від їхніх електронних характеристик. При переході від Ur до ThioUr спостерігається підвищення міцності зв'язування у сполуки аніонного типу і зниження міцності зв'язування у продукти молекулярного типу. На прикладі малондіаміду показано, що N,N'-диметилування діамідів дикарбонових кислот призводить до зниження відносної стійкості сполук аніонного типу і підвищення

відносної стійкості продуктів молекулярного типу, на відміну від відповідних сполук Ur.

7. N-Алкілування EDA з утворенням TMEDA та Pz призводить до часткового інгібування сульфоокиснення сірчистих сполук. Збільшення числа аміногруп шляхом введення до молекули EDA додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного H (з утворенням DETA) також спричинює часткове пригнічення вказаних процесів. Поліетиленполіаміни загальної формули $NH_2(CH_2CH_2NH)_n$-H (n=4–6) зв'язують оксид сульфуру (IV) в амонієві сульфіти, які не піддаються окисненню O_2 повітря.

РОЗДІЛ 5
ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ (IV) ВОДОЮ ТА ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ N,O-ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ ЗА СТАТИЧНИХ УМОВ

Перспективними хемосорбентами оксиду сульфуру (IV) є N,O-вмісні органічні основи та їхні водні розчини. У даному розділі наведені результати досліджень хемосорбції SO_2 за статичних умов водою і водними розчинами етаноламінів (MEA, MMEA, DEA та TEA), що має разом з практичною значимістю і звісний теоретичний інтерес.

5.1. Хемосорбція оксиду сульфуру (IV) водою за статичних умов

Раніше [67, 207, 262, 326] нами була детально вивчена хемосорбція 100 %-го газоподібного SO_2 водними розчинами N,O-вмісних органічних основ (алкіламінів, амідів, етаноламінів, ді- та поліамінів): визначено склад і природа сполук, що утворюються, проведена оцінка їхньої відносної стійкості, виділені та охарактеризовані різними фізико-хімічними методами індивідуальні продукти взаємодії; досить докладно описані хімічні процеси, що перебігають у водній фазі, що описано у розділах 3 та 4.

Фізико-хімічна модель SO_2 водою

Питанням розчинення оксиду сульфуру (IV) у воді та водних розчинах присвячена велика кількість робіт, в яких описано механізм розчинення SO_2 у іонному вигляді [2, 10, 57-59, 69]:

Газо-рідинна рівновага

$$SO_2^{г} \rightleftarrows SO_2^{р} \qquad (5.1)$$

де $SO_2^г$, $SO_2^р$ - оксид сульфуру (IV) у газовій фазі та розчинений у воді, відповідно. Стадія фізичного розчинення [рівняння (5.1)] швидка і відповідає закону Генрі [48].

Міжмолекулярна та іон-молекулярна рівновага

$$SO_2^р + H_2O \rightleftarrows SO_2{\cdot}H_2O \tag{5.2}$$

$$H_2O{\cdot}SO_2 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HSO_3^- \tag{5.3}$$

$$2\,HSO_3^- \overset{K^*}{\rightleftarrows} S_2O_5^{2-} + H_2O \tag{5.4}$$

$$HSO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} H^+ + SO_3^{2-} \tag{5.5}$$

Відповідно до закону діючих мас:

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HSO_3^-]}{[SO_2\cdot H_2O]}, \tag{5.6}$$

$$K^* = \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HSO_3^-]^2}, \tag{5.7}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}. \tag{5.8}$$

Загальний вміст розчиненого SO_2 у воді дорівнює:

$$Q_{SO_2} = [SO_2{\cdot}H_2O] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] \tag{5.9}$$

З іншого боку:

$$Q_{SO_2} = \eta\cdot[SO_2^p] = \eta\cdot H_{SO_2}\cdot p_{SO_2}. \tag{5.10}$$

де H_{SO_2} – константа, що описує стадію фізичного розчинення SO_2; p_{SO_2} – парціальний тиск SO_2 у газо-повітряній суміші (ГПС); η – відношення загального вмісту SO_2 до концентрації $SO_2^р$ у розчині [72].

Згідно рівнянням (5.6) - (5.8), вирази для $[HSO_3^-]$, $[S_2O_5^{2-}]$ та $[SO_3^{2-}]$ через $[SO_2{\cdot}H_2O]$ мають вигляд:

$$[HSO_3^-] = \frac{K_1\cdot[SO_2\cdot H_2O]}{[H^+]}; \qquad 5.11)$$

$$[S_2O_5^{2-}] = K^* \cdot [HSO_3^-]^2 = K^* \cdot \left(\frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]}\right)^2; \quad (5.12)$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2}. \quad (5.13)$$

У результаті рівняння (5.9) з урахуванням (5.11) - (5.13) перетворюється в (5.14):

$$Q_{SO_2} = [SO_2 \cdot H_2O] + \frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} + 2K^* \cdot \left(\frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]}\right)^2 + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \quad (5.14)$$

Розділивши ліву і праву частини рівняння (5.9) на $[SO_2 \cdot H_2O]$, отримуємо:

$$\frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + 2K^* \cdot \frac{K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (5.15)$$

Величина η без урахування процесу утворення піросульфіт-іонів [рівняння (5.4)] визначається виразом такого виду [72]:

$$\eta = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (5.16)$$

Очевидно, автори [72, 344, 345] (як і багато інших) нехтують утворенням піросульфіт-іонів у водних розчинах.

Умова електронейтральності для системи $H_2O - SO_2$ має вигляд:

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2[SO_3^{2-}]. \quad (5.17)$$

Нехтуючи вкладом гідроксид-іонів та сульфіт-іонів в області pH < 4,0 з рівнянь (5.9) та (5.17), отримуємо:

$$[SO_2 \cdot H_2O] = Q_{SO_2} - [H^+]. \quad (5.18)$$

Константа, що чисельно дорівнює відношенню Q_{SO_2} до $[SO_2^г]$, визначається згідно [72, 347, 348]:

$$H^*_{S(IV)} = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2^г]} = \frac{Q_{SO_2}}{p_{SO_2}} = H_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right) \quad (5.19)$$

З іншого боку, враховуючи утворення у розчинах піросульфіт-іонів, рівняння (5.16) і (5.19) приймають вигляд (5.20) та (5.21), відповідно:

$$\eta = 1 + \frac{K_1}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^{\,2} \cdot [\mathrm{SO_2 \cdot H_2O}]}{[\mathrm{H}^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\mathrm{H}^+]^2}, \qquad (5.20)$$

$$H^*_{S(IV)} = H_{\mathrm{SO_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^{\,2} \cdot [\mathrm{SO_2 \cdot H_2O}]}{[\mathrm{H}^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\mathrm{H}^+]^2}\right). \qquad (5.21)$$

Необхідно відзначити, що автори [344] визначали $H^*_{S(IV)}$ розрахунковим шляхом за рівнянням (5.19). Правильність рівняння (5.19) ніким не перевірялася.

З метою більш детального дослідження гетерогенної рівноваги у системі SO_2 – H_2O та перевірки вище написаного нами була експериментально досліджена взаємодія SO_2 з водою при 298 К [208].

Дослідження проводилися при 298 К; парціальні тиски оксиду сульфуру (IV) становили: 3,325, 6,5, 13,3, 19,95 і 26,6 кПа. Про кількість поглинутого хемосорбційною системою SO_2 судили за даними попередньо проведеного потенціометричного титрування модельного розчину за методикою [207] (рис. 5.1).

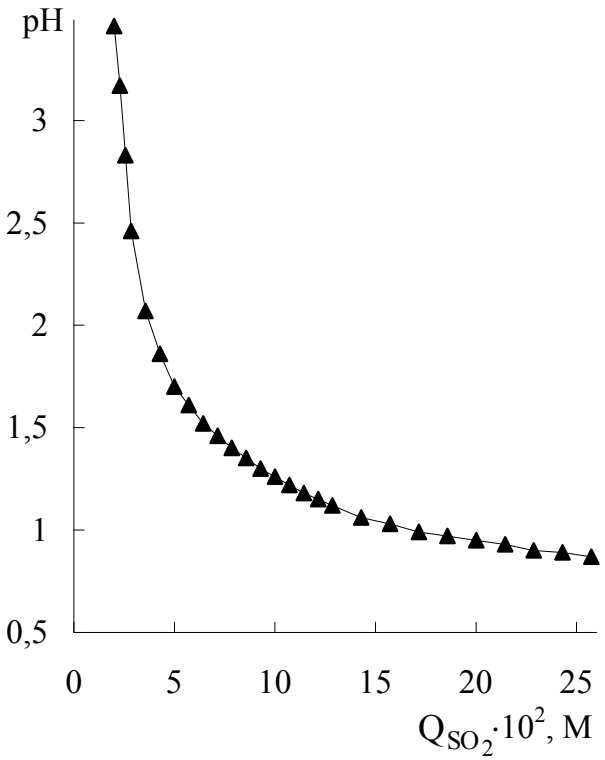


Рис. 5.1. pH-метрична крива титрування води газоподібним SO_2 при 298 К

Кінетичні криві поглинання SO_2 водою наведено на рис. 5.2. Згідно з отриманими даними, хід кінетичних кривих і час досягнення насичення залежить від парціального тиску оксиду сульфуру (IV) в ГПС. При наставанні фазової рівноваги газ-рідина залежності $Q_{SO_2} = f(p_{SO_2})$ та pH = $f(p_{SO_2})$ описуються рівняннями (5.22) та (5.23), відповідно. Параметри рівнянь (5.22) та (5.23) наведені у табл. 5.1.

$$Q_{SO_2} = A_i + B_i \cdot p_{SO_2} + C_i \cdot (p_{SO_2})^2 \qquad (5.22)$$

$$pH = A_i + B_i \cdot p_{SO_2} + C_i \cdot (p_{SO_2})^2 \qquad (5.23)$$

Для дослідженої системи отримана залежність $H^*_{S(IV)} = f\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$ (рис. 5.3), що описується рівнянням (5.24), параметри якого наведені у табл. 5.1.

$$H^*_{S(IV)} = A_i \cdot \left(1 + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i}{[H^+]^2}\right) \qquad (5.24)$$

Згідно з отриманими даними, враховуючи ідентичність рівнянь (5.19) і (5.24), для системи SO_2 – H_2O розрахована константа, що описує стадію фізичного розчинення SO_2, $H_{SO_2} = 5{,}76 \cdot 10^{-6}$ М·Па$^{-1}$ (в ≈2,06÷2,57 рази менше значення [72, 347, 349]), а константи рівноваг (5.6) та (5.8) ($K_1 = B_i$ та $K_2 = C_i/B_i$, відповідно) набувають від'ємні значення (табл. 5.1). Останнє свідчить про неадекватність моделі авторів [72, 347], яка, ймовірно, не враховує утворення піросульфіт-іонів [рівняння (5.4)] в області pH < 7,0.

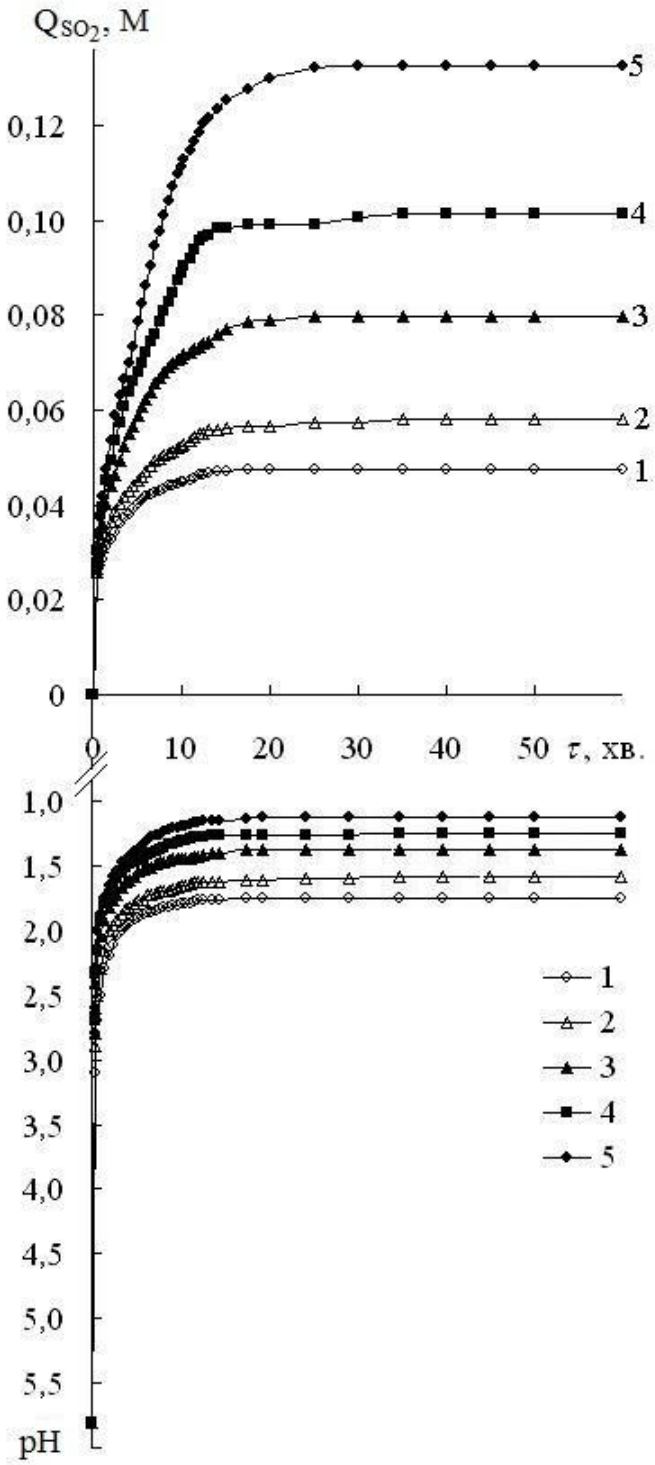


Рис. 5.2. Кінетичні криві хемосорбції SO_2 водою при 298 К. $p(SO_2)$, кПа: 3,325 (1); 6,5 (2); 13,3 (3); 19,95 (4); 26,6 (5).

Таблиця 5.1

Значення коефіцієнтів A_i, B_i и C_i у рівняннях (5.22-5.24)[a]

Рівняння	A_i,	B_i	C_i	r^2	n
(5.22)	$3{,}86\cdot10^{-2}$	$1{,}46\cdot10^{-6}$	$6{,}5\cdot10^{-11}$	0,9998	5
(5.23)	1,87	$-4{,}12\cdot10^{-5}$	$4{,}7\cdot10^{-10}$	0,9974	5
(5.24)	$5{,}76\cdot10^{-6}$	$-2{,}54\cdot10^{-2}$	$8{,}36\cdot10^{-4}$	0,9954	36

Примітка. а) r^2 – величина достовірності апроксимації, n – число точок.

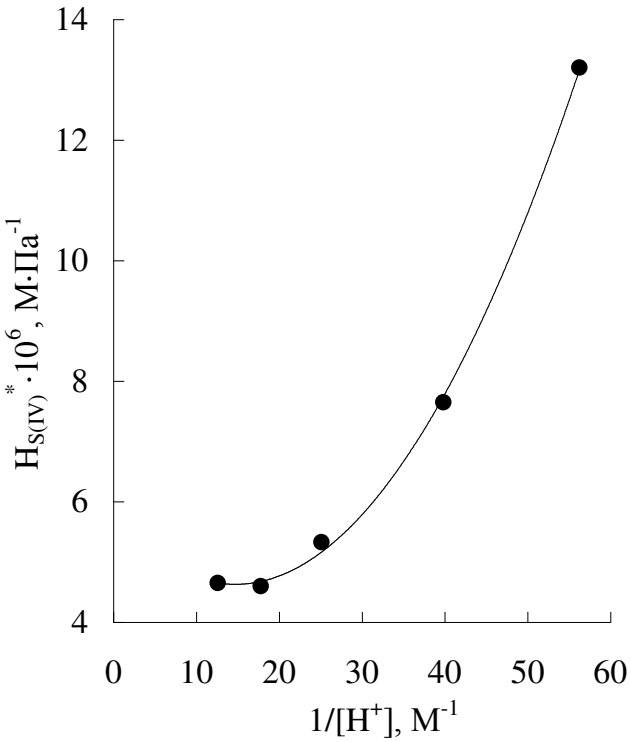


Рис. 5.3. Залежність ефективної константи ($H^*_{S(IV)}$, М·Па$^{-1}$) від кислотності середовища у системі SO_2 – H_2O при 298 К

Для отримання залежності $H^*_{S(IV)} = f\left(\frac{1}{[H^+]}, \frac{[SO_2\cdot H_2O]}{[H^+]^2}\right)$ були оброблені дані, наведені на рис. 5.2. Значення $[H^+]$ та Q_{SO_2} для проміжних p_{SO_2} (відмінних від наведених на рис. 5.2) розраховані з використанням вище описаних залежностей (5.22) та (5.23). У результаті проведення зазначених операцій отримана графічна залежність (рис. 5.4), яка описується рівнянням (5.25), параметри якого представлені в табл. 5.2.

$$H^*_{S(IV)} = A_i\cdot\left(1+\frac{B_i}{[H^+]}+\frac{C_i\cdot[SO_2\cdot H_2O]}{[H^+]^2}\right) \qquad (5.25)$$

Враховуючи ідентичність рівнянь (5.21) та (5.25) і нехтуючи внеском сульфіт-іонів (pH < 1,75), константа H_{SO_2} чисельно дорівнює $5{,}87\cdot10^{-6}$ М·Па$^{-1}$, а K_1 =

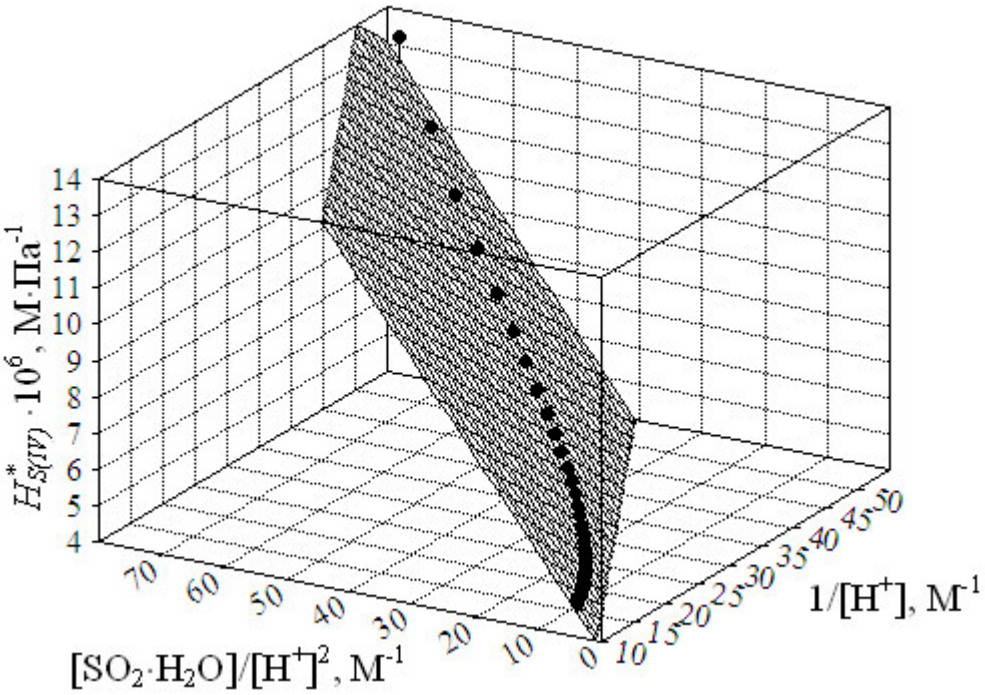


Рис. 5.4. Ізотерма хемосорбції SO_2 водою при 298 К

$7{,}77 \cdot 10^{-2}$. Однак, згідно з отриманими даними, K^* (чисельно рівна $\frac{C_1}{2 \cdot K_1^2}$) набуває мінусового значення. Очевидно, вказане пов'язане з тим, що у даному випадку при проведенні розрахунків не враховувалися коефіцієнти активності іонів.

Шляхом обробки експериментальних даних (рис. 5.2) отримані графічні залежності $\eta = f\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$ та $\eta = f\left(\frac{1}{[H^+]}, \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2}\right)$, наведені на рис. 5.5 та 5.6, відповідно, які описуються рівняннями (5.26) та (5.27), параметри яких представлені в табл. 5.2.

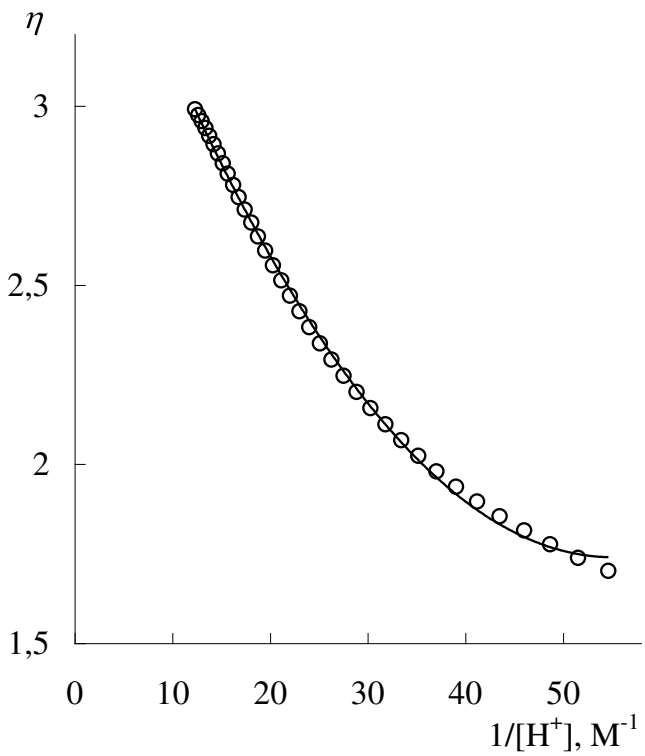


Рис. 5.5. Залежність η від кислотності середовища у системі $SO_2 - H_2O$ при 298 К

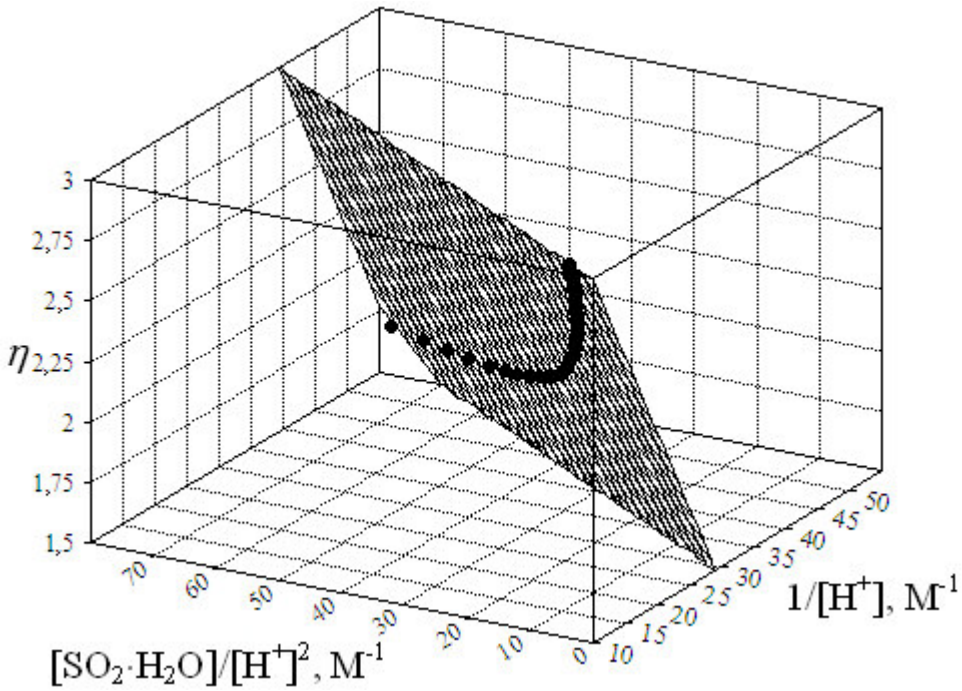


Рис. 5.6. Концентраційна залежність η в системі SO_2 – H_2O при 298 К

$$\eta = A_i + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i}{[H^+]^2} \tag{5.26}$$

$$\eta = A_i + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \tag{5.27}$$

Згідно з даними, представленими у табл. 5.2, отримані рівняння (5.26) та (5.27) з досить великою точністю (судячи за значеннями r^2) описують існуючі залежності, причому їх вільні члени приблизно однакові (значення A_i). Це ж стосується і множників у $\frac{1}{[H^+]}$ (значення B_i).

Таблиця 5.2

Значення коефіцієнтів A_i, B_i та C_i у рівняннях (5.25)-(5.27)

Рівняння	A_i	B_i	C_i	r^2	n
(5.25)	$5{,}87 \cdot 10^{-6}$	$-3{,}49 \cdot 10^{-2}$	$3{,}92 \cdot 10^{-2}$	0,9976	36
(5.26)	3,81	$-7{,}53 \cdot 10^{-2}$	$6{,}84 \cdot 10^{-4}$	0,9989	36
(5.27)	3,78	$-7{,}84 \cdot 10^{-2}$	$2{,}88 \cdot 10^{-2}$	0,9991	36

Зіставляючи рівняння (5.27) та (5.20), слід зазначити відмінність вільного члена в (5.27) від очікуваної одиниці (1), а K_1 (рівне B_i) набуває від'ємного значення.

Зазначене, ймовірно, пов’язано з тим, що K_1 і K^* у рівнянні (5.20) є не термодинамічними, а концентраційними константами, залежними від Q_{SO_2} [92]. Останнє також пояснює описане вище від’ємне значення K^*, яке не відповідає очікуваному додатному значенню в (5.26).

Слід відзначити, що внесок гідросульфіт- та піросульфіт-іонів до $H^*_{S(IV)}$ та η зіставимі, на що вказують значення коефіцієнтів B_i та C_i рівнянь (5.25) та (5.26) (табл. 5.2).

Очевидно, зазначене вище пов'язано з тим, що попередні дослідники [72, 73, 347, 350, 351] як поглинальні системи використовували не чисту воду, а водні розчини основ та/або солей. Крім того, як уже вказувалось, автори [72, 73, 347, 350, 351] при розрахунку рівноваги у системі SO_2 – H_2O не враховували утворення піросульфіт-іонів [рівняння (5.8)] в області pH < 7,0.

Враховуючи закон діючих мас [рівняння (5.6)–(5.8)], рівняння матеріального балансу за сульфуром (5.9) і умову електронейтральності (5.17), отримуємо систему рівнянь (5.6)–(5.8), (5.9), (5.17).

Рішення системи рівнянь (5.6)–(5.8), (5.9), (5.17) псевдоградієнтним методом, сутність якого докладно описана в роботі [69], дозволило розрахувати компонентний склад [рівняння (5.28) – (5.30)] і концентраційні константи K_1 і K^*. На основі отриманих даних були побудовані діаграми компонентного складу водних розчинів оксиду сульфуру (IV) при 298 К (рис. 5.7).

$$N_{SO_2 \cdot H_2O} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{Q_{SO_2}} \tag{5.28}$$

$$N_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{Q_{SO_2}} \tag{5.29}$$

$$N_{S_2O_5^{2-}} = \frac{2[S_2O_5^{2-}]}{Q_{SO_2}} \tag{5.30}$$

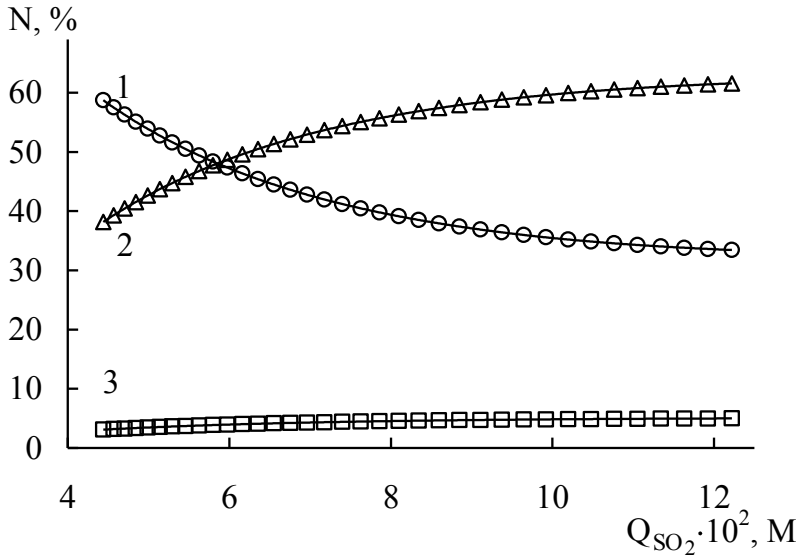


Рис. 5.7. Діаграма часткового розподілу різних форм взаємодії у системі $SO_2 – H_2O$ залежно від Q_{SO_2} при 298 К. N – мольна частка: $SO_2\cdot H_2O$ (1), HSO_3^- (2), $S_2O_5^{2-}$ (3) щодо загального вмісту SO_2 в системі.

З даних, представлених на рис. 5.7, видно, що в системі $SO_2 – H_2O$ при $Q_{SO_2} \leq 0{,}06$ М спостерігається така закономірність: $N_{HSO_3^-} < N_{S_2O_5^{2-}} < N_{SO_2\cdot H_2O}$, а при $0{,}06 < Q_{SO_2} \leq 0{,}12$ М – $N_{HSO_3^-} < N_{SO_2\cdot H_2O} < N_{S_2O_5^{2-}}$. При цьому відносний вміст піросульфіт-іонів (від 38,2 до 61,6%) та гідросульфіт-іонів (від 3,1 до 5,0%) збільшується за рахунок зменшення вмісту гідрату SO_2 у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій.

Відповідно до сказаного вище, η в області pH < 7,0 складається з трьох складових:

$$\eta = \eta_{SO_2\cdot H_2O} + \eta_{HSO_3^-} + \eta_{S_2O_5^{2-}}, \tag{5.31}$$

які визначаються виразами (5.32) – (5.34).

$$\eta_{SO_2\cdot H_2O} = \frac{[SO_2\cdot H_2O]}{[SO_2\cdot H_2O]} = 1 \tag{5.32}$$

$$\eta_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{[SO_2\cdot H_2O]} = \frac{K_1}{[H^+]} \tag{5.33}$$

$$\eta_{S_2O_5^{2-}} = \frac{2[S_2O_5^{2-}]}{[SO_2 \cdot H_2O]} = \frac{2K^* \cdot K_1^{\,2} \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \qquad (5.34)$$

Використання даних щодо компонентного складу системи SO_2 – H_2O дозволило оцінити внесок кожної складової до загального значення η (рис. 5.8).

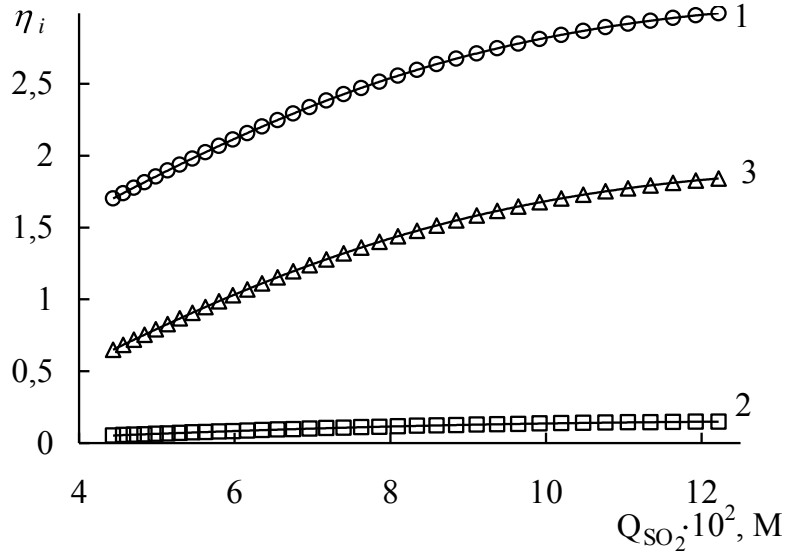


Рис. 5.8. Концентраційні залежності η (1), $\eta_{HSO_3^-}$ (2) та $\eta_{S_2O_5^{2-}}$ (3) в системі SO_2 – H_2O при 298 К

Як видно з рис. 5.7 та 5.8, відносний вміст піросульфіт-іонів на порядок більше вмісту гідросульфіт-іонів, що, в свою чергу, позначається на вкладі зазначених компонентів до загального значення η.

Використовуючи опубліковані нами експериментальні дані [67, 92] і результати проведених досліджень, встановлена залежність іонної сили розчинів (μ, М) [рівняння (5.35)] від активності іонів водню (a_{H^+}, М) в області 278 – 308 К, яка описується рівнянням (5.36).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot z_i^2 , \qquad (5.35)$$

де C_i, z_i – молярна концентрація і заряд i-го іону, відповідно [313].

$$\mu = (1{,}4625 \pm 0{,}0092) \cdot a_{H^+} \qquad (5.36)$$

Як показали дослідження, концентраційну залежність pK_1 и pK^* від іонної сили для системи SO_2 – H_2O можна представити у вигляді рівняння (5.37), параметри якого наведені у табл. 5.3.

$$pK_i = A_0 + A_1 \cdot \sqrt{\mu} + A_2 \cdot \mu \quad (5.37)$$

Таблиця 5.3

Значення параметрів у рівнянні (5.37) при 298 К

Константа	A_0	A_1	A_2	r^2	n
K_1	3,48	-12,63	18,86	0,997	34
K^*	-4,62	7,14	-7,13	0,999	34

У ході обробки експериментальних даних отримано залежність H_{SO_2} від μ (рис. 5.9), котра описується рівнянням (5.38).

$$-\lg H_{SO_2} = 5{,}08 + 13{,}08 \cdot \mu - 58{,}89 \cdot \mu^2 \ (r^2 = 0{,}994;\ n = 27) \quad (5.38)$$

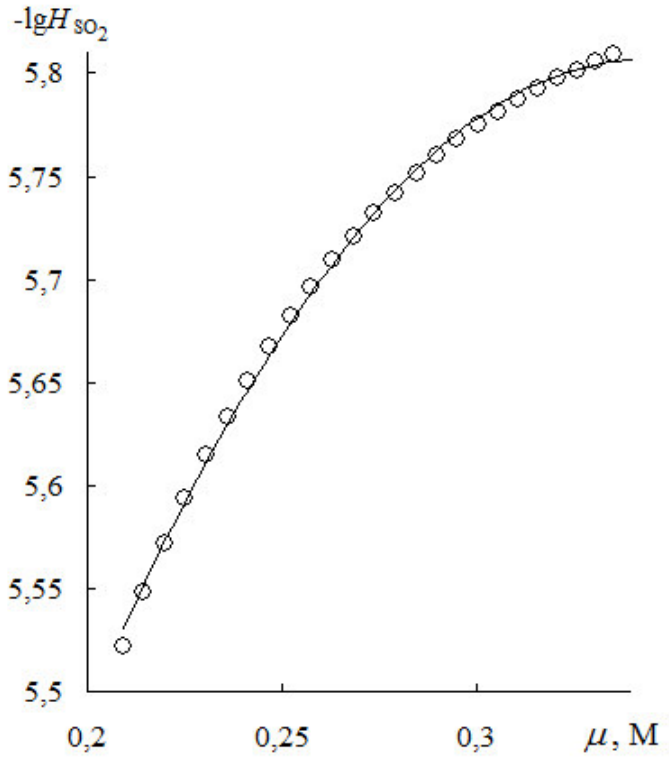


Рис. 5.10. Залежність константи фізичного розчинення SO_2 (H_{SO_2}, М·Па$^{-1}$) від іонної сили (μ, М) у системі $SO_2 – H_2O$ при 298 К

Застосовуючи визначення [313] до рівняння (5.38), одержуємо, що десятковий логарифм умовної термодинамічної константи H_{SO_2} дорівнює -5,08. Таке значення константи H_{SO_2} ($8{,}32 \cdot 10^{-6}$ М·Па$^{-1}$) добре узгоджується з літературними даними ($8{,}32 \cdot 10^{-6}$ М·Па$^{-1}$) [72, 347, 349, 351].

Таким чином, в результаті проведених досліджень визначено чисельне значення термодинамічної константи H_{SO_2}, що описує фізичне розчинення SO_2 у воді. Побудовано діаграми компонентного складу водних розчинів оксиду сульфуру (IV) залежно від загального вмісту SO_2. Отримано концентраційні залежності ефективної константи $H^*_{S(IV)}$ у системі $SO_2 – H_2O$. Зроблено оцінку вкладу гідросульфіт- і піросульфіт-іонів у $H^*_{S(IV)}$. Отримано залежності констант H_{SO_2} і $H^*_{S(IV)}$, дисоціації $SO_2 \cdot H_2O$ та димеризації HSO_3^- від іонної сили розчину.

Виявлені у даному розділі залежності були надалі використані при оцінці ефективності зв'язування SO_2 водними розчинами N,O-вмісних органічних основ та описування спостережуваної при цьому гетерогенної рівноваги.

5.2. Хемосорбція оксиду сульфуру (IV) водними розчинами етаноламінів за статичних умов

У даному розділі наведені результати досліджень взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами MEA, MMEA, DEA та TEA за статичних умов при 298 К.

Як показано у розділі 5.1 перша стадія процесу хемосорбції – розчинення оксиду сульфуру (IV) у воді, може бути представлена рівновагами (5.1)–(5.5). Згідно з даними, наведеними у розділах 1, 3.3 та 4.2 у хемосорбційних системах за участю етаноламінів разом з процесами (5.1)–(5.5) протікають також реакції (5.37)–(5.41) [262]:

$$AM + H_2O \rightleftarrows AMH^+ + OH^- \quad (\text{при pH} > 7) \tag{5.37}$$

$$AM + H^+ \rightleftarrows AMH^+ \quad (\text{при pH} < 7)\ K_a = \frac{[AM]\cdot[H^+]}{[AMH^+]} \tag{5.38}$$

$$2AM + SO_2\cdot H_2O \overset{\beta_I}{\rightleftarrows} (AMH)_2SO_3 \tag{5.39}$$

$$AM + SO_2\cdot H_2O \overset{\beta_{II}}{\rightleftarrows} (AMH)HSO_3 \tag{5.40}$$

$$2AM + 2SO_2{\cdot}H_2O \overset{\beta_{III}}{\rightleftarrows} (AMH)_2S_2O_5 + H_2O \tag{5.41}$$

З урахуванням вищевикладеного, матеріальний баланс по S, N та умова електронейтральності описуються рівняннями (5.42), (5.43) та (5.44), відповідно.

$$Q_{SO_2} = [SO_2{\cdot}H_2O] + [HSO_3^-] + 2{\cdot}[S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + C_I + C_{II} + 2{\cdot}C_{III}, \tag{5.42}$$

де $C_I = [(AMH)_2SO_3]$, $C_{II} = [(AMH)HSO_3]$ та $C_{III} = [(AMH)_2S_2O_5]$.

$$Q_{Am} = [AM] + [AMH^+] + 2{\cdot}C_I + C_{II} + 2{\cdot}C_{III} \tag{5.43}$$

$$[H^+] + [AMH^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2{\cdot}[S_2O_5^{2-}] + 2{\cdot}[SO_3^{2-}] \tag{5.44}$$

Ґрунтуючись на припущенні, що перша стадія фізичного розчинення SO_2 швидка [рівняння (5.1)] і відповідає закону Генрі [48], маємо:

$$Q_{SO_2} = \eta{\cdot}H_{SO_2}{\cdot}p_{SO_2}. \tag{5.45}$$

Ефективна константа $H^*_{S(IV)}$, що чисельно дорівнює відношенню Q_{SO_2} до $[SO_2^г]$ без урахування процесів димерізації (5.4) і утворення асоціатів (5.39)–(5.41), визначається рівнянням (5.19) згідно [72, 347]. Величина η визначається виразом (5.46) [72]:

$$\eta = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]}. \tag{5.46}$$

У підсумку, з урахуванням процесів (5.4) і (5.39)–(5.41), одержуємо рівняння (5.47) та (5.48):

$$\eta = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + 2K^*{\cdot}\frac{K_1^{\,2}\cdot[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \beta_I{\cdot}[AM]^2 + \beta_{II}{\cdot}[AM] + \beta_{III}{\cdot}[AM]^2{\cdot}[SO_2{\cdot}H_2O], \tag{5.47}$$

$$H^*_{S(IV)} = H_{SO_2}\cdot\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^*\cdot K_1^{\,2}\cdot[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \beta_I\cdot[AM]^2 + \beta_{II}\cdot[AM] + \beta_{III}\cdot[AM]^2\cdot[SO_2 \cdot H_2O]\right). \tag{5.48}$$

Однак, дані про поглинання оксиду сульфуру (IV) з ГПС водними розчинами етаноламінів у літературі конче обмежені [352]. Гетерогенний процес переходу SO_2 з газової фази у рідку з урахуванням перебігу іон-молекулярних реакцій у присутно-

сті АМ у воді не описаний. Для перевірки коректності викладених уявлень проведені дослідження по взаємодії SO_2 з водними 0,1 М розчинами етаноламінів при 298 К за статичних умов [300, 353].

Про кількість поглинутого хемосорбційною системою SO_2 судили за даними попередньо проведеного pH-метричного титрування модельного розчину за методикою [262] (рис.5.11). Криві pH-метричного титрування води та водних розчинів етаноламінів оксидом сульфуру (IV) представлені на рис. 5.11; ізотерми хемосорбції SO_2 – на рис. 5.12. Згідно з отриманими даними (рис. 5.12), з усіх хемосорбційних систем, тільки з ТЕА поглинальна ємність реалізується менш очікуваної (0,10 [262]) при p_{SO_2} < 13,3 кПа, що обумовлено гідролізом амонієвих солей. Крім того, згідно з даними [354], гідроліз сульфіту триетаноламонію більш ймовірний, ніж гідроліз сульфітів моноетаноламонію, діетаноламонію та N-метилмоноетаноламонію.

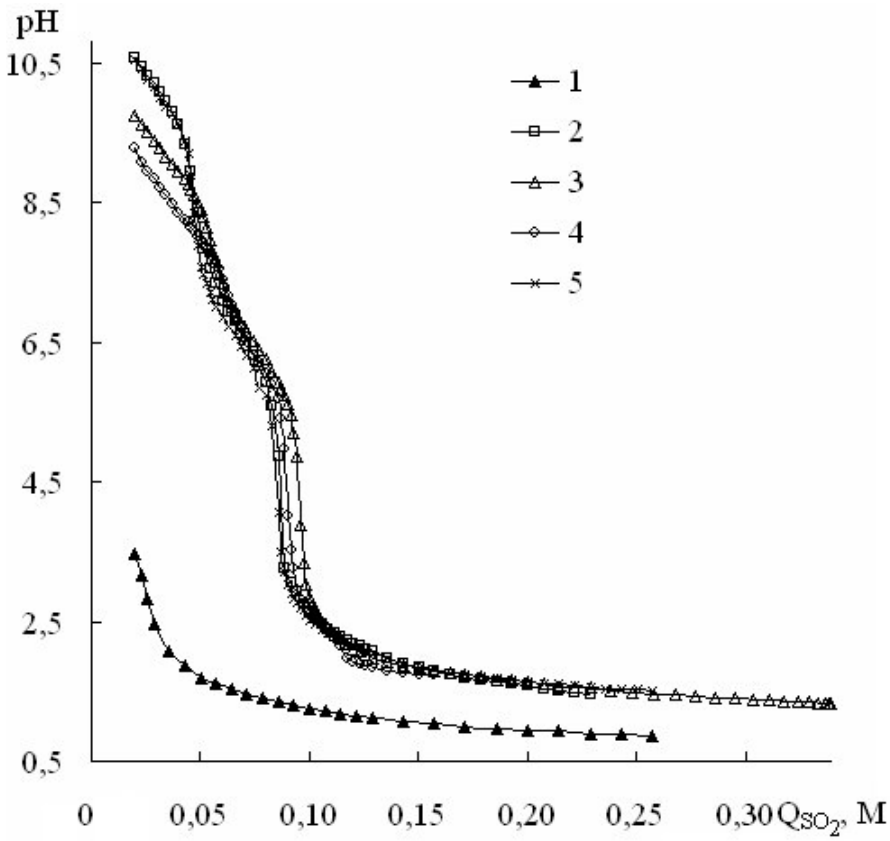


Рис. 5.11. pH-метричні криві титрування води (1) та водних розчинів етаноламінів газоподібним SO_2 при 298 К. C^0_{AM} = 0,1 М; АМ: MEA (2), DEA (3), TEA (4), MMEA (5).

У випадках MEA, DEA і MMEA повна статична ємність перевищує очікувану (до 3,4 рази); хемосорбційна рівновага досягається при pH < 3,2. При цьому із зростанням основності етаноламінів: TEA < DEA < MEA, збільшується їхня поглинальна ємність щодо SO_2. N-метилювання MEA з переходом до MMEA супроводжується збільшенням значення pK_a основи, але при цьому спостерігається зниження його поглинальної ємності (рис. 5.12).

Рішення системи рівнянь, що відображають закон діючих мас (5.6)–(5.8), (5.39)–(5.43), матеріальний баланс по S та N (5.44), (5.45), а також умову електронейтральності (5.46), з використанням даних pH-метрії дозволило встановити компонентний (іонний і молекулярний) склад систем SO_2 – AM – H_2O при $0{,}05 \le SO_2 : AM \le 2{,}5$ (наприклад, рис. 5.13, 5.14).

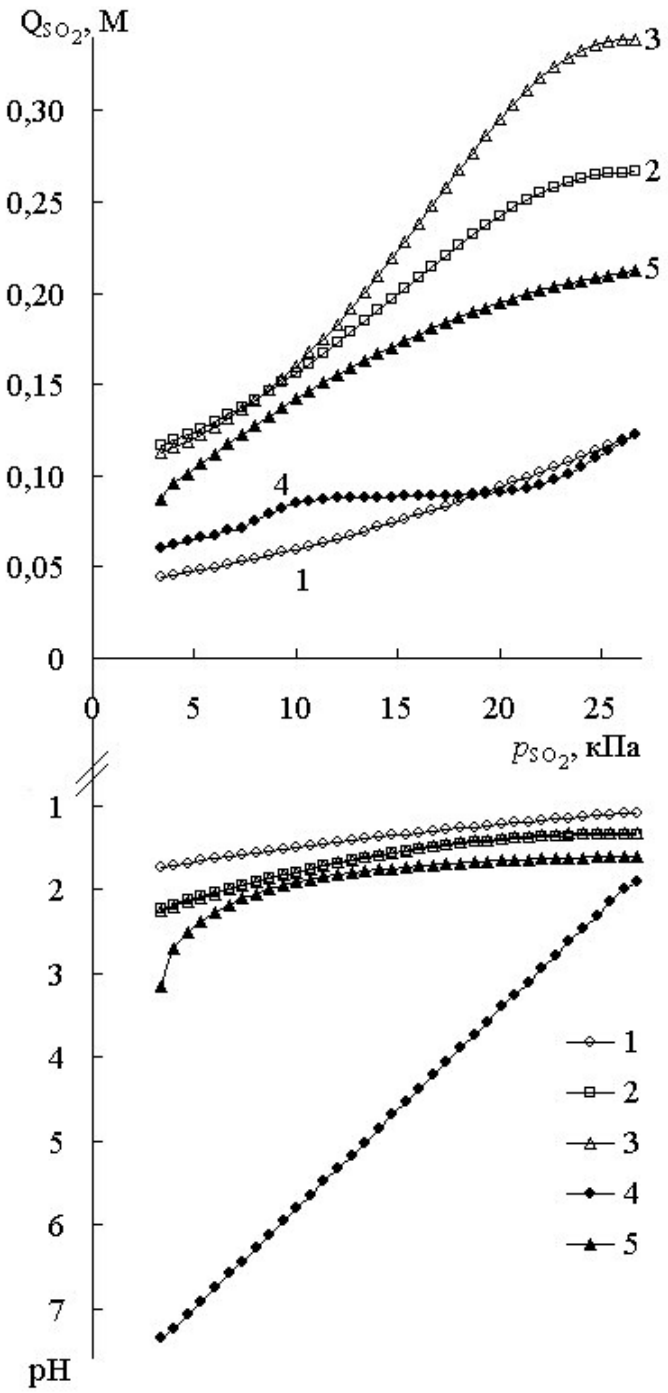


Рис. 5.12. Ізотерми хемосорбції SO_2 водою (1) і водними розчинами етаноламінів; MEA (2), DEA (3), TEA (4), MMEA (5). T = 298 K; C^0_{AM} = 0,1 M.

Необхідно відзначити, що за даними лише pH-метрії неможливо експериментально визначити концентрації асоціатів $(AMH)HSO_3$ і $(AMH)_2S_2O_5$. Аналогічна ситуація раніше відзначалася для аніонних асоціатів гідросульфіт- і піросульфіт-іонів з амідами [92] (розділ 4.5). Вирішення цього питання можливе за рахунок додаткового залучення методу редокс-метрії [93].

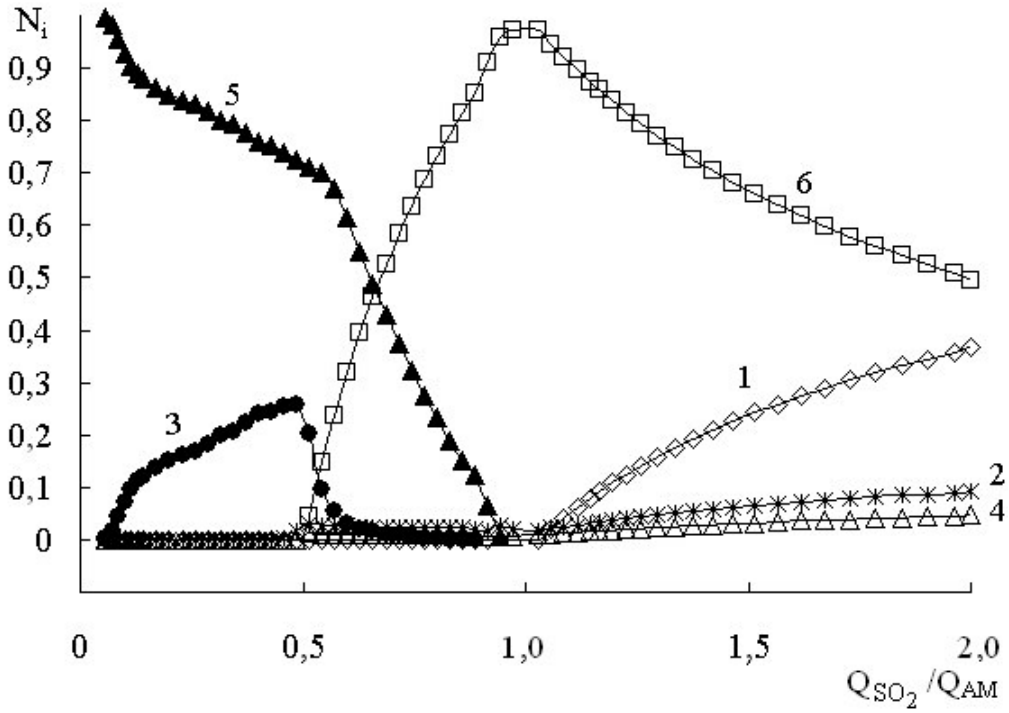


Рис. 5.13. Діаграми часткового розподілу різних форм компонентів N_i в системі SO_2 – $HOCH_2CH_2NH_2$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 298 К. N = $[H_2O{\cdot}SO_2]/Q_{SO_2}$ (1), N = $[HSO_3^-]/Q_{SO_2}$ (2), N = $[SO_3^{2-}]/Q_{SO_2}$ (3), N = $2{\cdot}[S_2O_5^{2-}]/Q_{SO_2}$ (4), $N = C_I/Q_{SO_2}$ (5), $N = (C_{II}+2{\cdot}C_{III})/Q_{SO_2}$ (6).

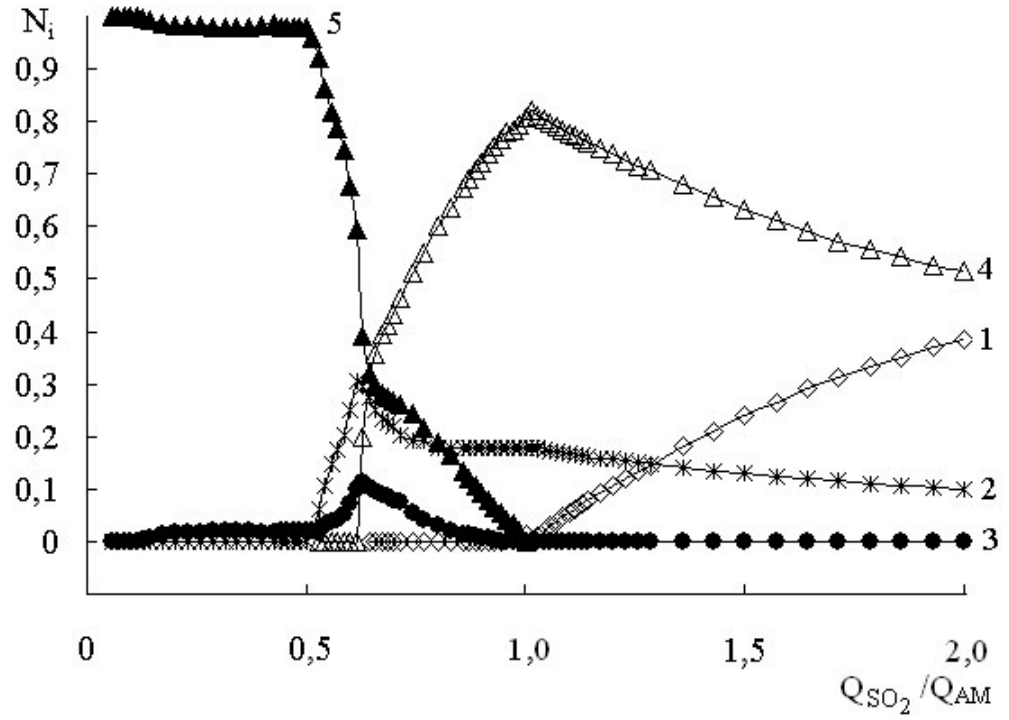


Рис. 5.14. Діаграми часткового розподілу різних форм Q_{SO_2} компонентів N_i в системі SO_2 – $(HOCH_2CH_2)_3N$ – H_2O залежно від Q_{SO_2} при 298 К. N = $[H_2O{\cdot}SO_2]/Q_{SO_2}$ (1), N = $[HSO_3^-]/Q_{SO_2}$ (2), N = $[SO_3^{2-}]/Q_{SO_2}$ (3), N = $2{\cdot}[S_2O_5^{2-}]/Q_{SO_2}$ (4), $N = C_I/Q_{SO_2}$ (5).

На рис. 5.13 представлена діаграма часткового розподілу різних форм, що утворюються у системі SO_2 – $HOCH_2CH_2NH_2$ – H_2O залежно від загального вмісту оксиду сульфуру (IV) при 298 К. Із збільшенням Q_{SO_2}/Q_{AM} (від 0,05 до 0,5) спостерігається збільшення відносного вмісту сульфіт-аніонів (крива 3) за рахунок дисоціації амонієвого сульфіту: зміни мольних часток $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (крива 5) і SO_3^{2-} (крива 3) пов'язані антибатною залежністю, хоча у [262] зафіксована симбатна залежність мольних часток SO_3^{2-} і $HOCH_2CH_2NH_3^+$. У зазначеному інтервалі Q_{SO_2}/Q_{AM} вміст форм $SO_2{\cdot}H_2O$, HSO_3^-, $S_2O_5^{2-}$ (криві 1, 2, 4) зневажливо малий (аналогічно [262]). Відносний вміст SO_3^{2-} сягає максимального значення при Q_{SO_2}/Q_{AM} ≈ 0,5, в області середини першого стрибка титрування (рис. 5.11). Подальше збільшення Q_{SO_2}/Q_{AM} призводить до появи, а потім (до 0,9, середини другого стрибка титрування) до відносного підвищення вмісту асоціатів **II** і **III** (крива 6) внаслідок переходу амонієвого сульфіту (крива 5) в амонієві гідросульфіт [рівняння (5.49)] та піросульфіт [рівняння (5.50)], а також реакцій (5.51) та (5.52).

$$(AMH)_2SO_3 + SO_2{\cdot}H_2O \rightleftarrows 2(AMH)HSO_3 \tag{5.49}$$

$$(AMH)_2SO_3 + SO_2{\cdot}H_2O \rightleftarrows (AMH)_2S_2O_5 + H_2O \tag{5.50}$$

$$2AMH^+ + SO_3^{2-} + SO_2{\cdot}H_2O \rightleftarrows 2(AMH)HSO_3 \tag{5.51}$$

$$2AMH^+ + SO_3^{2-} + SO_2{\cdot}H_2O \rightleftarrows (AMH)_2S_2O_5 + H_2O \tag{5.52}$$

В області $0{,}5 < Q_{SO_2}/Q_{AM} \leq 0{,}9$ сумарний вміст форм HSO_3^- і $S_2O_5^{2-}$ (криві 2 і 4) не перевищує 0,05, вміст $SO_2{\cdot}H_2O$ (крива 1) також зневажливо малий. При $Q_{SO_2}/Q_{AM} > 1{,}0$ накопичення оксиду сульфуру (IV) призводить до підвищення мольної частки $SO_2{\cdot}H_2O$. Паралельно відбувається незначне збільшення часток гідросульфіт- і піросульфіт-аніонів за рахунок перебігу реакцій (5.3) і (5.4), відповідно. При цьому значна частка (> 0,5) оксиду сульфуру (IV) знаходиться у вигляді асоціатів **II** і **III**.

Діаграми часткового розподілу різних форм у системах з DEA і MMEA мають аналогічний характер.

Для системи SO_2 – $(HOCH_2CH_2)_3N$ – H_2O (рис. 5.14) в області 0,05 ≤ Q_{SO_2}/Q_{AM} ≤ 0,5 спостерігаються незначні коливання мольних часток асоціату $(AMH)_2SO_3$ (0,98 ÷ 1,00; крива 5) і сульфіт-аніонів (крива 3). При цьому відносний вміст інших сульфурвмісних форм зневажливо малий. Подальше збільшення Q_{SO_2}/Q_{AM} до 0,63 (pH ≈ 7) призводить до підвищення мольних часток сульфіт-аніонів (крива 3) і гідросульфіт-аніонів (крива 2) за рахунок перебігу реакцій (5.53) і гідролізу, відповідно. При цьому відбувається руйнування асоціату **I** у процесі гідролізу і реакції (5.54).

$$SO_2 \cdot H_2O + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2H_2O \qquad (5.53)$$

$$(AMH)_2SO_3 + SO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows 2AMH^+ + 2HSO_3^- \qquad (5.54)$$

Подальше накопичення оксиду сульфуру (IV) до досягнення Q_{SO_2}/Q_{AM} = 0,9 супроводжується появою і подальшим підвищенням відносного вмісту піросульфіт-аніонів (крива 4) за рахунок зниження вмісту асоціату **I** (крива 5), сульфіт- (крива 3) і гідросульфіт-аніонів (крива 2) у процесі перебігу реакцій (5.55), (5.56) і (5.4), відповідно.

$$(AMH)_2SO_3 + SO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows 2(AMH)^+ + S_2O_5^{2-} + H_2O \qquad (5.55)$$

$$SO_3^{2-} + SO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows S_2O_5^{2-} + H_2O \qquad (5.56)$$

При Q_{SO_2}/Q_{AM} > 1,0 накопичення оксиду сульфуру (IV) призводить до підвищення лише мольної частки $SO_2 \cdot H_2O$ (крива 1). Паралельно відбувається зменшення мольних часток аніонів HSO_3^- і $S_2O_5^{2-}$.

У системах оксид сульфуру (IV) – етаноламіни – вода зі збільшенням Q_{SO_2}/Q_{AM} в області 0,05 ÷ 0,5 іонна сила розчинів (μ, моль/л) зростає (наприклад, рис. 5.15) внаслідок накопичення сульфіт-аніонів та етаноламонійних катіонів [262]. При цьому залежність $\mu = f(Q_{SO_2})$ описується рівнянням (5.57), коефіцієнти якого представлені у табл. 5.4.

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{SO_2} \qquad (5.57)$$

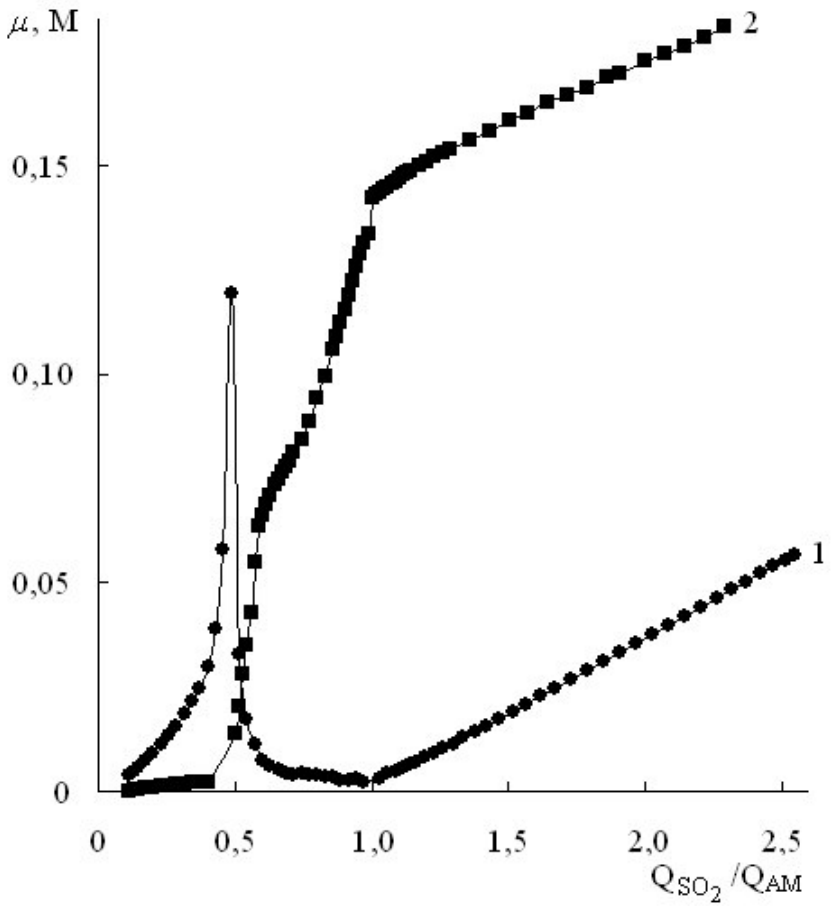


Рис. 5.15. Концентраційні залежності іонних сил (μ, M) у системах SO_2 – $HOCH_2CH_2NH_2$ – H_2O (1) та SO_2 – $(HOCH_2CH_2)_3N$ – H_2O (2) при 298 К.

Таблиця 5.4

Значення коефіцієнтів A_i та B_i у рівнянні (5.57)

Етаноламін	$A_i \pm \Delta A_i$, моль/л	$B_i \pm \Delta B_i$	Q_{SO_2}/Q_{AM}	r^2	n
MMEA	$-(6{,}74\pm0{,}77)\cdot10^{-3}$	0,8941±0,0293	0,10 ÷ 0,43	0,9862	15
MEA	$-(6{,}01\pm0{,}85)\cdot10^{-3}$	0,8167±0,0345	0,10 ÷ 0,40	0,9896	12
DEA	$-(1{,}57\pm0{,}24)\cdot10^{-4}$	0,1533±0,0317	0,10 ÷ 0,44	0,9967	14
TEA	$-(6{,}43\pm0{,}75)\cdot10^{-4}$	0,0788±0,0029	0,13 ÷ 0,37	0,9892	10
MMEA	$-(1{,}59\pm0{,}04)\cdot10^{-2}$	0,1931±0,0026	1,00 ÷ 2,36	0,9956	26
MEA	$-(3{,}47\pm0{,}02)\cdot10^{-2}$	0,3578±0,0012	1,06 ÷ 2,55	0,9996	32
DEA	$-(6{,}50\pm0{,}11)\cdot10^{-3}$	0,0809±0,0009	1,03 ÷ 2,29	0,9982	24
TEA	$(1{,}138\pm0{,}009)\cdot10^{-1}$	0,3064±0,0062	1,00 ÷ 2,29	0,9886	30

В області 0,5 < Q_{SO_2}/Q_{AM} < 0,9 накопичення оксиду сульфуру (IV) призводить до зменшення μ у системах з MEA, DEA і MMEA за рахунок зменшення вмісту сульфіт-іонів та протонованої форми аміну і підвищенню μ у системі з TEA внаслідок перебігу реакцій (5.55) і (5.56). Подальше збільшення вмісту оксиду сульфуру (IV) при Q_{SO_2}/Q_{AM} > 1,0 супроводжується прямолінійним зростанням μ (рис. 5.15, табл. 5.4). У концентраційному діапазоні 0,05 < Q_{SO_2}/Q_{AM} < 0,5 залежність відносної стійкості утворених амонієвих сульфітів (pβ_{Ii}) від μ описується рівнянням (5.58) [262] (розділ 4.2).

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \tag{5.58}$$

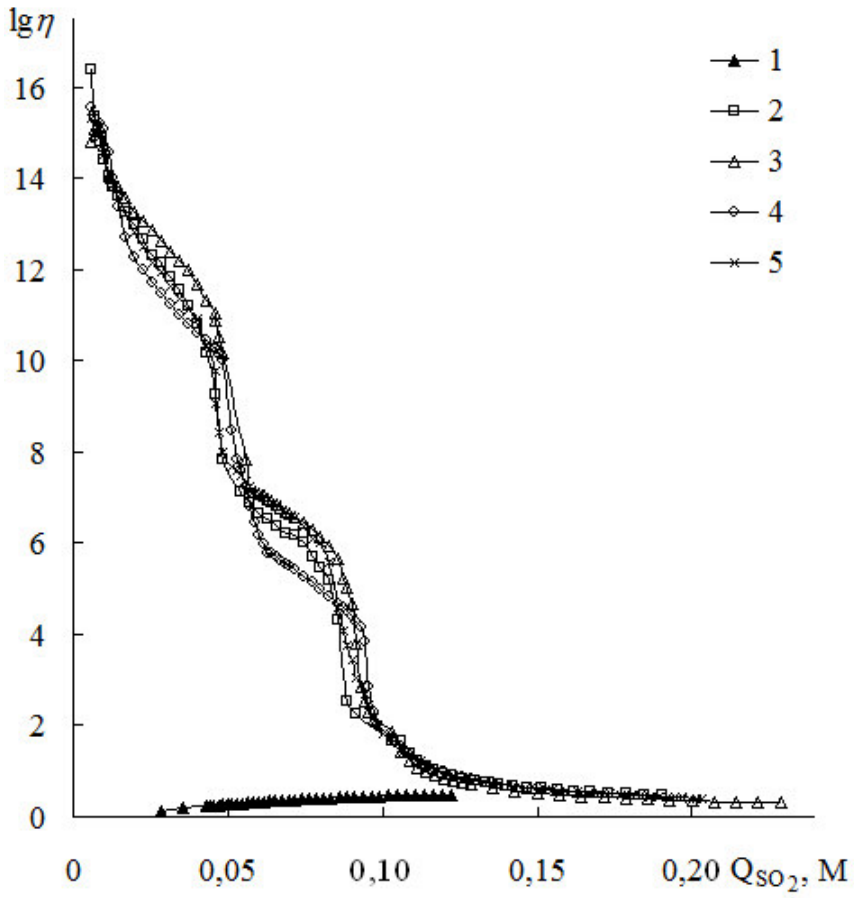
Раніше були виявлені кореляції між відносною стійкістю асоціату **I**, основністю етаноламінів (pK_a) та даними pH-метрії [262]. Залежність констант стійкості амонієвих гідросульфітів і піросульфітів (асоціатів **II** і **III**, відповідно) від іонної сили описується рівнянням (5.59), параметри якого представлені в табл. 5.5 (розділ 4.2).

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu} + C_i \cdot \mu \tag{5.59}$$

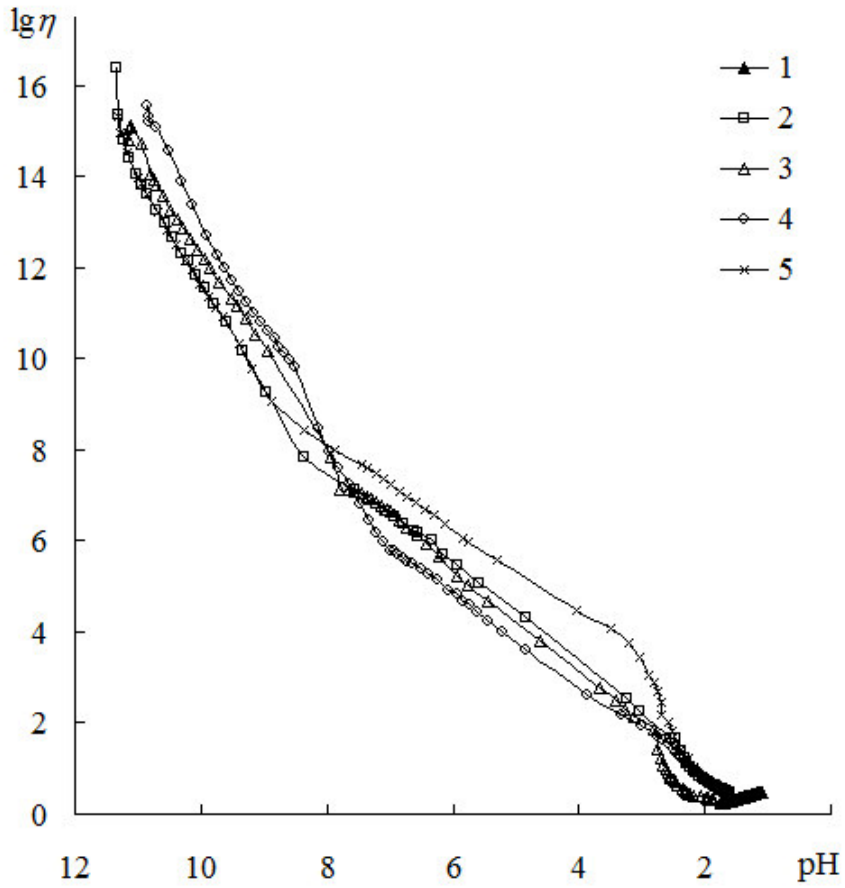
Згідно з визначенням [313], коефіцієнт A_i в рівнянні (5.60) є мінусовим десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи β_i. Оскільки $[(HOCH_2CH_2)_3NH](HSO_3)$ необоротно гідролізується, за відносною стійкістю у водних розчинах етаноламонійні гідросульфіти (значення A_i в табл. 5.5) в залежності від AM можуть бути розташовані у наступний ряд (подібно сульфітам [262]):

MMEA > MEA > DEA > TEA,

що корелює з їхньою основністю (Додаток Г; табл. Г.1). Використання даних щодо компонентного складу систем SO_2 – AM – H_2O дозволило одержати залежності $\eta = f(Q_{SO_2})$, $\eta = f$(pH) (рис. 5.16) та $H_{SO_2} = f(p_{SO_2})$ (рис. 5.17). Оскільки H_{SO_2} характеризує фізичну розчинність оксиду сульфуру (IV) у сорбційних системах [72], то відповідно до рівнянь (5.19) та (5.47)–(5.49), величина η – кількісна характеристика хімічної складової.



а)



б)

Рис. 5.16. Залежність η від Q_{SO_2} (*а*) та від кислотності середовища (*б*) в системах $SO_2 – H_2O$ (1) та SO_2 – АМ – H_2O (2-5) при 298 К. C^0_{AM} = 0,1 М; АМ: MEA (2), DEA (3), TEA (4), MMEA (5).

Таблиця 5.5

Значення параметрів у рівняннях (5.58) і (5.59)

Етаноламін (pK_a)	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$C_i \pm \Delta C_i$	r^2	n
Q_{SO_2} 0,05-0,10 M, i = **I**; T = 293 K [262]					
MMEA (9,85)	-20,43±0,09	100,4±6,2	–	0,998	12
MEA (9,44)	-19,74±0,11	114,5±7,5	–	0,985	13
DEA (8,88)	-17,38±0,07	143,5±6,5	–	0,998	13
TEA (7,76)	-15,23±0,09	190,3±9,2	–	0,964	13
Q_{SO_2} 0,05-0,10 M, i = **II**; T = 298 K					
MMEA (9,85)	-7,09±0,18	77,50±10,87	-266,9±15,25	0,993	15
MEA (9,44)	-5,76±0,25	33,15±5,17	-64,66±22,59	0,980	14
DEA (8,88)	-5,28±0,05	21,60±0,80	-31,07±1,81	0,997	20
Q_{SO_2} 0,05-0,10 M, i = **III**; T = 298 K					
MMEA (9,85)	-15,73±0,08	63,39±4,52	118,7±62,2	0,999	14
MEA (9,44)	-9,59±0,37	45,75±7,71	-89,46±33,65	0,977	14
DEA (8,88)	-13,38±0,04	32,05±0,65	-38,44±1,47	0,999	20

Згідно з отриманими даними, у системах SO_2 – АМ – H_2O (рис. 5.16; криві 2-5) при збільшенні Q_{SO_2} та, як наслідок, зменшенні pH, значення η знижуються у результаті збільшення мольної частки $SO_2 \cdot H_2O$ (рис. 5.13, 5.14; криві 1). У системі SO_2 – H_2O збільшення Q_{SO_2} (зменшення pH) призводить до підвищення відносного вмісту іонних форм (HSO_3^- та $S_2O_5^{2-}$) за рахунок зменшення відносного вмісту гідрату SO_2 [208], а отже і до збільшення значення η (рис. 5.16; крива 1).

Зі збільшенням основності етаноламіну умовні термодинамічні константи стійкості відповідних амонієвих сульфітів і гідросульфітів зростають. Концентраційні константи стійкості β_i залежать від іонної сили (5.58, 5.59), яка в свою чергу залежить від Q_{SO_2} (5.57). У зв'язку з цим ступінь зв'язування SO_2 в амонієвий сульфіт (сполука **I**) у системі з MEA (рис. 5.13, крива 5) менша, ніж у системі с TEA

(рис. 5.14, крива 5). Відносний вміст сульфіт-іонів при $Q_{SO_2}/Q_{AM} \leq 0,5$ у системі з MEA (рис. 5.13, крива 3), навпаки, більший, ніж у системі с TEA (рис. 5.14, крива 3).

У силу вищесказаного при однаковому значенні pH в області утворення амонієвих сульфітів (при pH > 8,0) в залежності від основності AM величина η підвищується у ряді (рис. 5.16б):

$$MMEA \approx MEA < DEA < TEA.$$

Представлений порядок амінів пов'язаний з їхньою основністю (Додаток Г; табл. Г.1) антибатною залежністю.

В області утворення амонієвих гідросульфітів та піросульфітів (при 2,75 < pH < 7,0) за значенням η етаноламіни розташовуються у зворотному порядку (рис. 5.16б):

$$MMEA > MEA \geq DEA > TEA.$$

Представлений порядок амінів корелює з їхньою основністю (Додаток Г; табл. Г.1) і умовним термодинамічними константами стійкості амонієвих гідросульфітів, які відповідають значенням A_{II} у рівнянні (5.61) (табл. 5.5). В області $Q_{SO_2} > 0,1$ М природа етаноламіну істотно не впливає на значення η (рис. 5.16а), як і при pH < 2,40 (крім TEA) (рис. 5.16б).

Підвищення p_{SO_2} (в області 3,33 ÷ 26,66 кПа) призводить до зменшення фізичної сорбції SO_2 чистою водою (рис. 5.17, крива 1); у системі з TEA – навпаки – до збільшення (крива 4). У системах з MEA, DEA і MMEA (криві 2, 3 і 5) із збільшенням p_{SO_2} значення H_{SO_2} збільшуються, досягаючи своїх максимальних значень ($5,20 \cdot 10^{-6}$ М·Па$^{-1}$при 20,66 кПа, $7,90 \cdot 10^{-6}$ М·Па$^{-1}$ при 22,00 кПа та $3,66 \cdot 10^{-6}$ М·Па$^{-1}$ при 18,00 кПа, відповідно), а потім зменшуються. При цьому, залежно від p_{SO_2}, MEA, DEA і MMEA по відношенню до розчинності оксиду сульфуру (IV) у воді мають як висолюючий ефект (значення H_{SO_2} у водному розчині Am нижче, ніж у чистій воді, при тому самому p_{SO_2}), так і всолюючий (значення H_{SO_2} у водному розчині Am вище, ніж в чистій воді, при тому самому p_{SO_2}) [355–358]. Тобто етаноламіни можуть як перешкоджати, так і сприяюти гідратації SO_2 [рівняння (5.1), (5.2)] в залежності від

парціального тиску SO_2. В умовах проведених досліджень ТЕА завжди має висолюючий ефект по відношенню до SO_2 за рахунок конкуруючої гідратації, що сприяє вище описаному гідролізу амонієвих солей. У ряду MEA, DEA, TEA ступінь гідратації зростає [299].

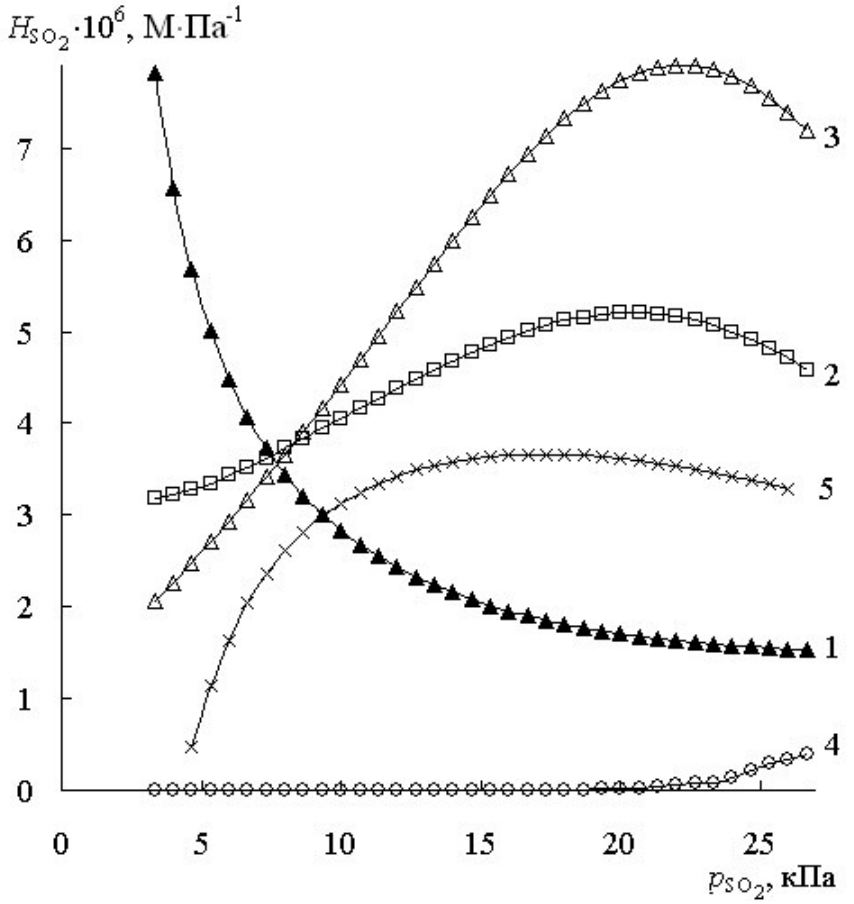


Рис. 5.17. Залежність константи фізичного розчинення SO_2 (H_{SO_2}, М·Па$^{-1}$) від його парціального тиску у ГПС (p_{SO_2}, кПа) у системах SO_2 – H_2O (1) та SO_2 – АМ – H_2O (2-5) при 298 К. C^0_{AM} = 0,1 М; АМ: MEA (2), DEA (3), TEA (4), MMEA (5).

В області 10 кПа $\leq p_{SO_2} \leq$ 26,66 кПа для систем з етаноламінами (крім ТЕА) залежності $\Delta\lg H_{SO_2}$ ($\Delta\lg H_{SO_2}$ – десятковий логарифм відношення H_{SO_2} у водному розчині етаноламіну до H_{SO_2} у чистій воді при тому самому p_{SO_2}) від іонної сили описуються рівнянням (5.60), параметри якого наведені у табл. 5.6.

$$\Delta\lg H_{SO_2} = A_i + K_{si}\cdot\mu, \qquad (5.60)$$

де K_s – константа, яка визначається сумою специфічних параметрів, характерних для газу (X_g), аніонів (X_a) та катіонів ($X_к$) [356, 357]:

$$K_{si} = X_g + X_a + X_к \tag{5.61}$$

Для системи з ТЕА зміна $\Delta \lg H_{SO_2}$ пов'язана з іонною силою обернено пропорційною залежністю (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Значення чисел гідратації етаноламінів (*h*), коефіцієнтів A_i і K_{si} у рівнянні (5.60)

Етаноламін (pK_a)	*h* [299]	$A_i \pm \Delta A_i$	$K_{si} \pm \Delta K_{si}$, л/моль	r^2	n
MMEA (9,85)		1,76 ± 0,03	67,63 ± 1,24	0,9930	26
MEA (9,44)	1,5	2,24 ± 0,06	25,67 ± 1,21	0,9586	26
DEA (8,88)	2,55	2,37 ± 0,04	18,68 ± 0,85	0,9583	26
TEA (7,76)	2,75	9,10 ± 0,16	-27,09 ± 1,21	0,9805	14

Додатні значення K_{si} у випадку з MEA, DEA і MMEA вказують на їхній всолюючий ефект по відношенню до SO_2; від'ємне K_{si}, для системи з ТЕА, визначає його висолюючий ефект [355–358]. У більшості випадків, при використанні фонових електролітів для створення певної іонної сили, константа A_i дорівнює нулю [356, 357]. Однак, згідно з отриманими даними (табл. 5.6), константа A_i в системах SO_2 – АМ – H_2O набуває ненульового значення (подібно системі CO_2 – MEA – H_2O), яке залежить від природи етаноламіну, його концентрації та температури [358].

Величини K_{si} (табл. 5.6) симбатно корелюють з характеристиками основності етаноламіну (pK_a), а величини A_i – антибатно.

У силу вищесказаного, зі збільшенням p_{SO_2} (в області 3,33 ÷ 26,66 кПа) ефективна константа $H^*_{S(IV)}$ зменшується для всіх вивчених систем (рис. 5.18).

При p_{SO_2} < 10 кПа розчинність SO_2 у системах з MEA і DEA (криві 2 і 3, відповідно) приблизно однакова; при p_{SO_2} > 19 кПа вплив ТЕА на розчинність SO_2 у воді нівелюється внаслідок суперпозиції хімічної (η) і фізичної (H_{SO_2}) складових.

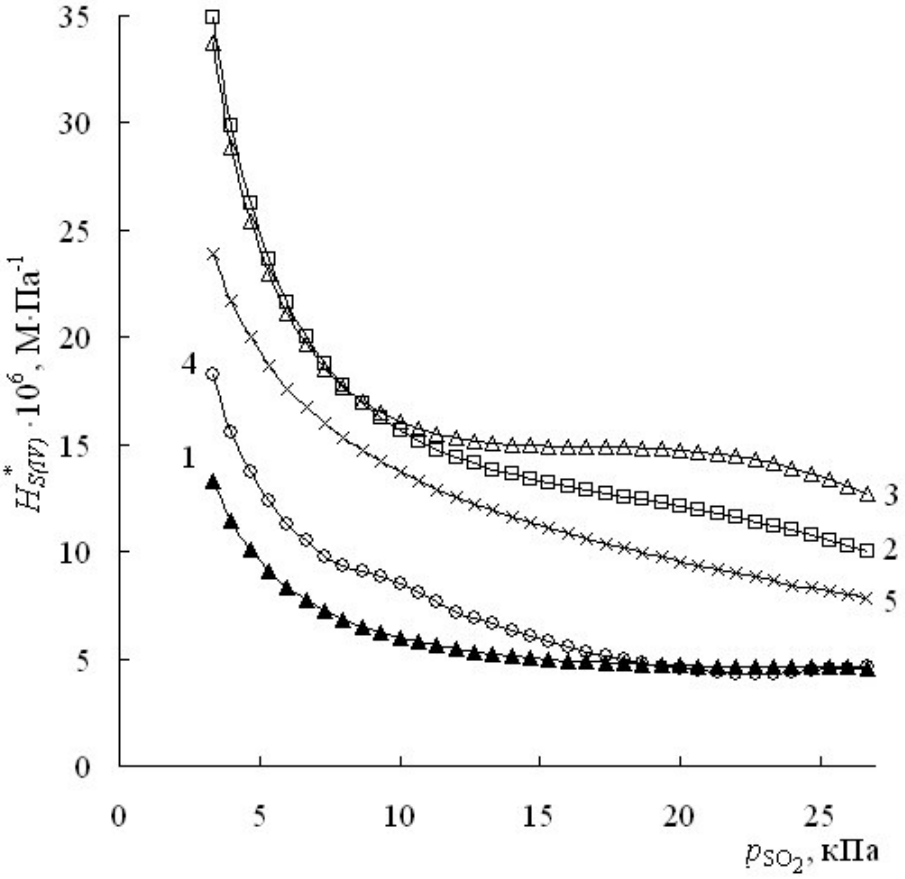


Рис. 5.18. Залежність ефективної константи ($H^*_{S(IV)}$,М·Па$^{-1}$) від парціального тиску SO_2 в ГПС (p_{SO_2}, кПа) у системах SO_2 – H_2O (1) і SO_2 – АМ – H_2O (2-5) при 298 К. C^0_{AM} = 0,1 М; АМ: MEA (2), DEA (3), TEA (4), MMEA (5).

За здатністю поглинати оксид сульфуру (IV) хемосорбційні системи можна розташувати у ряди:

$$DEA–H_2O \approx MEA–H_2O > MMEA–H_2O > TEA–H_2O > H_2O;$$

$$DEA–H_2O > MEA–H_2O > MMEA–H_2O > TEA–H_2O \geq H_2O$$

(при 3,33 кПа $\leq p_{SO_2} <$ 10,00 кПа та $\leq p_{SO_2} \leq$ 26,66 кПа, відповідно).

5.3. Висновки до розділу 5

1. Проведені дослідження з використанням pH-метрії дозволили визначити чисельне значення термодинамічної константи, що описує фізичне розчинення SO_2 у воді.

2. Побудовано діаграми компонентного складу водних розчинів оксиду сульфуру (IV) залежно від загального вмісту SO_2. Отримано концентраційні залежності ефективної константи $H^*_{S(IV)}$ у системі SO_2 – H_2O. Зроблено оцінку вкладу гідросульфіт- і піросульфіт-іонів у $H^*_{S(IV)}$. Отримано залежності констант H_{SO_2} і $H^*_{S(IV)}$, дисоціації $SO_2 \cdot H_2O$ та димеризації HSO_3^- від іонної сили розчину.
3. Розроблена математична модель гетерогенної рівноваги газ – рідина з використанням даних pH-метрії на відміну від попередників дозволила розрахувати компонентний іонно-молекулярний склад систем оксид сульфуру (IV) – етаноламін – вода та оксид сульфуру (IV) – етаноламін – вода з урахуванням наявності у системах піросульфіт-іонів та амонієвих солей сульфур(IV)вмісних оксианіонів, на відміну від попередників.
4. Проведено оцінку відносної стійкості амонієвих гідросульфітів і піросульфітів, що утворюються у системах. Як показник ефективності зв'язування SO_2 хемосорбційними системами поряд з константами стійкості амонієвих солей рекомендується використовувати ефективну константу (Генрі) $H^*_{S(IV)}$. Встановлено, що на розчинність SO_2 у водних розчинах етаноламінів впливають їхні основність та гідратаційні властивості, pH розчину і p_{SO_2}.

РОЗДІЛ 6
ХІМІЧНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У СИСТЕМАХ З ОКСИДОМ СУЛЬФУРУ (IV)

Відомі приклади трансформації органічних лігандів, зокрема, таких що містять амідні та тіоамідні групи, у результаті кислотно-каталітичної дії різних реагентів [359]. У даному розділі обговорюються результати вивчення перетворень амідних, тіоамідних і амінних сполук у системах SO_2 – Am – H_2O та SO_2 – Am – CH_2O – H_2O.

6.1. Будова та фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії у системах оксид сульфуру (IV) – аміди (тіоамід) – вода

Раніше [67, 71, 91–93, 204, 205, 344, 345; розділ 4.6] з використанням методів потенціометрії та УФ-спектроскопії були досліджені особливості кислотно-основної взаємодії оксиду сульфуру (IV) з рядом амідів у водних розчинах при різних концентраціях реагентів та температурах, встановлені склад та константи утворення сполук у розчинах; із системи SO_2 – $NH_2C(O)NH_2$ – H_2O шляхом ізотермічного випаровування виділено продукт складу $SO_2{\cdot}[NH_2C(O)NH_2]_2{\cdot}(H_2O)_2$, охарактеризований методами ЕА, ^1H і ^{13}C ЯМР, ІЧ спектроскопії та термогравіметрії. У даному підрозділі наведені результати синтезу та вивчення фізико-хімічних характеристик продуктів взаємодії, препаративно виділених із систем SO_2 – $H_3CC(O)NH_2$ – H_2O та SO_2 – $H_3CC(S)NH_2$ – H_2O [217, 360–362].

Для амідів не характерні реакції конденсації, що призводять до утворення циклічних структур, на відміну від їхніх тіоаналогів, які в умовах кислотно-каталізованого гідролізу схильні до процесів циклізації з утворенням N-,S-вмісних гетероциків [359, 363, 364]. Нами було виявлено [361], що взаємодія у розчинах SO_2 – $H_3CC(O)NH_2$ – H_2O ймовірно призводить до утворення циклічної *о*-хіноїдної сполуки – 4,5-біс(амінометил)-3,6-біс(1-аміновініл)циклогекса-3,5-дієн-

1,2-діону (**34**), яку формально можна розглядати як продукт самоконденсації ацетаміду, що супроводжується частковим деамінолізом та дегідратацією. Не виключено, що можливість здійснення спостережуваного перетворення у присутності SO_2 забезпечується слабкими СН-кислотними властивостями $H_3CC(O)NH_2$ [359].

Беручи до уваги отриманий раніше досвід [361] вивчення взаємодії оксиду сульфуру (IV) з АА у водних розчинах, який показав можливість реалізації незвичайної конденсації АА з утворенням циклічної *о*-хіноїдної структури, нами було досліджено взаємодію у спорідненій системі SO_2 – $CH_3C(S)NH_2$ – H_2O – O_2.

Моногідрат сульфамату метиламонію (35) синтезували за наступною методикою. Суспензію 0,075 моль (5,63 г) ThioAA в 5,0 мл води поміщали в реактор об'ємом 50 мл, охолоджували до 0 ºС та витримували при цій температурі протягом 30 хвилин. Потім протягом однієї години крізь суспензію здійснювали барботаж SO_2 зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$. При цьому відбувалося розчинення ThioAA з одночасним утворенням дрібнодисперсного осаду біло-жовтого кольору. При подальшому витримуванні реакційної суміші протягом 2-3 днів відбувалося додаткове виділення осаду. Перекристалізація з бензолу отриманого нерозчинного у воді осаду приводила до утворення кристалів жовтого кольору (**36**) (1,73 г). Декантований водний розчин випарювали на повітрі при кімнатній температурі до утворення білої кристалічної речовини **35** (3,56 г, вихід 64,93% по N). Отриманий продукт **35** очищений шляхом перекристалізації з води, охарактеризований ЕА та мас-спектрометрією. Знайдено, %: C 7,89; H 6,31; N 19,06; S 22,32. $CH_{10}N_2O_4S$. Обчислено,%: C 8,22; H 6,90; N 19,17; S 21,94. M 146,17. Мас спектр EI **35**: $[M_{H_3NO_3S}]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 97, *I*, 4 %); $[M_{H_3NO_3S}–NH_3]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 80, *I*, 100 %). Спектр ^{1}H ЯМР **35** (ДМСО-d_6, 400 МГц), δ, м.д. (*J*, Гц): 1,75 с (3H, NH–C$\underline{H}_3$), 6,70 с (1H, N$\underline{H}$), 7,12 с (1H, N$\underline{H}^+$), 7,30 с (1H, N$\underline{H}$); ^{13}C ЯМР **35** (ДМСО-d_6, 100 МГц)), δ, м.д.: 22,89 с (1C, $\underline{C}H_3$).

Мас спектр EI **36**: $[S_8]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 256, *I*, 7 %); $[S_6]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 192, *I*, 8 %); $[S_5]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 160, *I*, 16 %); $[S_4]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 128, *I*, 18 %); $[S_3]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 96, *I*, 10 %); $[S_2]^{+\cdot}$ (*m*/*z* 64, *I*, 100 %).

Характеристики продуктів фрагментації сульфамінової кислоти у мас-спектрі **35** і табульованому мас-спектрі сульфамінової кислоти [365] знаходяться у хорошій відповідності. Кристали жовтого кольору **36**, виділені з реакційної системи SO_2 – $CH_3C(S)NH_2$ – H_2O, судячи за даними мас-спектрометрії є елементарною сіркою.

У спектрі ^{1}H ЯМР реєструються сигнали протонів метильної групи (синглет з δ = 1,75 м.д.), а також розширені за рахунок обміну з водою сигнали нееквівалентних протонів аміногрупи (δ = 6,70, 7,30 м.д.) і амонійного фрагменту (δ = 7,12 м.д.). У спектрі ЯМР ^{13}C сполуки **35** з пригніченням протонного обміну фіксується синглетний сигнал карбону метильної групи при 22,89 м.д..

Віднесення характеристичних частот в ІЧ-спектрі **35** (табл. 6.1) зроблено у порівнянні з тіоацетамідом, віднесення яких здійснювалося з урахуванням даних роботи [366].

Коливання ν(NH) проявляються у вигляді широкої інтенсивної смуги з максимумами 3400, 3260, 3140, 3070 і 2670 см$^{-1}$, яка за положенням і формою відповідає коливанню груп –NH_2 та –NH_3^+, що беруть участь в утворенні Н-зв'язків [238, 239]. Смуги близько 1660, 1608 см$^{-1}$ можуть бути віднесені до деформаційних коливань цих груп.

Досить чітко фіксується "плече" асиметричних деформаційних коливань групи –CH_3 при 1480 см$^{-1}$, тоді як смуги коливань ν(CH) в області 2975 – 2900 см$^{-1}$ перекриваються більш інтенсивним поглинанням коливань $\nu(NH_2)$ і $\nu(NH_3^+)$. Слід підкреслити, що в ІЧ-спектрі **35** відсутня характерна для вільного тіоаміду смуга поглинання при 751 см$^{-1}$ з переважним внеском коливань ν(CS). Коливальний спектр фрагменту $NOSO_2$ можна інтерпретувати, виходячи з псевдотетраедричної структури: має місце зниження симетрії T_d (SO_4^{2-}) до C_1 ($NOSO_2$).

Згідно з правилами відбору число коливань, активних в ІЧ-спектрі, має збільшуватися від двох до дев'яти. З урахуванням кореляцій [241] для сульфоксидів і сульфонів передбачається, що в спектрі **35** до асиметричних валентних коливань зв'язків S = O можна віднести смугу поглинання при 1240 см$^{-1}$. Коливання ν_s(S=O)

Таблиця 6.1

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$)
в ІЧ-спектрах ThioAA та 35

ThioAA	Віднесення*	**35**
	$\nu(NH_2)$, $\nu(NH_3^+)$	3400 пл.
3295 сер.ш.	$\nu(NH_2)$	
	$\nu(NH_2)$, $\nu(NH_3^+)$	3260 сер.ш.
	$\nu(NH_2)$, $\nu(NH_3^+)$	3140 с.ш.
3085 с.	$\nu(NH_2)$,	
	$\nu(NH_2)$,$\nu(NH_3^+)$	3070 пл.
2975 сер.	$\nu(CH_3)$	
2921 сер.	$\nu(CH_3)$	
	$\nu(NH_2)$, $\nu(NH_3^+)$	2670 пл.
	$\delta_{as}(NH_3^+)$, $\delta(NH_2)$	1660 сер.
1650 с.	$\delta(NH_2)$	
	$\delta_{as}(NH_3^+)$, $\delta(NH_2)$	1608 пл.
	$\delta_{as}(CH_3)$	1480 пл.
1481 с.	$\delta_{as}(CH_3)$	
1446 пл.	$\delta_{as}(CH_3)$	
1423 сл.	$\delta_{as}(CH_3)$	
	$\nu(CN)$	1402 с.
1395 пл.	$\nu(CN)$	
1368 с.	$\delta_s(CH_3)$	
1305 с.	$\rho(NH_2) + [\nu(CC) + \nu(CS) + \delta(NCS)]$	
	$\nu_{as}(S{=}O)$	1240 пл.
	$\nu_s(S{=}O)$, $\nu(S{-}N)$, $\omega(NH_2)$	1113 с.
1030 сер.	$\rho(NH_2)$, $\rho(CH_3)$	
	$\rho(NH_2)$, $\rho(NH_3^+)$, $\rho(CH_3)$	1020 пл.
		1000 пл.
975 с.	$\nu(CS) + \nu(CC) + \rho(CH_3)$	
	$\rho(NH_2)$, $\rho(NH_3^+)$, $\rho(CH_3)$	980 пл.
751 сер.	$\nu(CS) + \nu(CC)$	
710 с.	$\omega(NH_2)$, $\tau(NH_2)$	
	$\nu(S\text{-}O)$	670 сл.
	$\delta_s(SO_2)$, $\delta_s(NSO)$	618 сер.
	$\delta_{as}(NSO_2)$	542 пл.
513 сер.	$\pi(CC)$	
472 сер.	$\delta(NCS)$	
	$\delta_s(NSO_2)$	465 сл.
460 сер.	$\delta(NCS)$	

* деформаційні: δ – ножничні, ω – віяльне, τ (t) – крутильне, ρ (r) – маятникове, γ – позаплощинні (лібраційні)

та ν(S─N) вносять, мабуть, свій внесок до інтенсивної смуги поглинання при 1113 $см^{-1}$, що включає також віяльні деформаційні коливання груп NH_2.

Смугу при 670 $см^{-1}$ можна ідентифікувати як валентне коливання зв'язку S–O фрагменту $^{-}O–SO_2$. Низькочастотне зміщення цієї смуги в згадуваному раніше спектрі щодо передбачуваного інтервалу [241] з положенням для протонованої сульфоксидної групи $HO–SO_2$ (870 – 810 $см^{-1}$) пов'язано, очевидно, зі зміцненням одинарного зв'язку сульфур-оксиген в отриманому продукті.

Складність смуги середньої інтенсивності з максимумом близько 618 $см^{-1}$ зумовлена, судячи з даних [241], накладенням симетричних деформаційних коливань фрагментів SO_2 і NSO. Деформаційним коливанням $\delta_{as}(NSO_2)$ та $\delta_s(NSO_2)$ відповідають плече при 542 $см^{-1}$ і смуга слабкої інтенсивності при 465 $см^{-1}$, відповідно.

На основі даних елементного аналізу і спектральних досліджень можна стверджувати, що продуктом **35** є моногідрат сульфамату метиламонію, що утворюється за схемою:

$$SO_2 + CH_3C(S)NH_2 + H_2O \xrightarrow{O_2} [CH_3NH_3]^+[OSO_2NH_2]^-\cdot H_2O + S\downarrow. \qquad (6.1)$$

Необхідно відзначити, що при відсутності кисню у реакційному середовищі SO_2 – $CH_3C(S)NH_2$ – H_2O взаємодія призводить лише до утворення елементарної сірки **36.**

Отримана сполука **35** плавиться при 117 – 118 ^0C на відміну від безводної форми солі ($T_{пл.}$ = 91 – 93 ^0C [367]). Розчинність у воді при 20 ^0C становить 32,48 мас. % (5,60 мол. %). Значення молярної електропровідності (λ, $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$) і pH розчинів сполуки **35** наведені у табл. 6.2. Очевидно, її розчини в органічних розчинниках є слабкими електролітами (табл. 6.2) [368]. Менші значення електропровідності водного розчину сульфамату метиламонію ($C = 1\cdot10^{-3}$ M), ніж водного розчину сульфамінової кислоти тієї ж концентрації ($\lambda \approx 384$ $Ом^{-1}\cdot см^2\cdot моль^{-1}$ [369]), вказує на взаємодію між $HOSO_2NH_2$ і CH_3NH_2 за рахунок H-зв'язування.

Таблиця 6.2

Молярна електропровідність та pH розчинів 35 при 25 ^{0}C (C_{35} = 1·10^{-3} M)

λ, Ом$^{-1}$·см^2·моль$^{-1}$					pH
C_2H_5OH	$(CH_3)_2SO$	CH_3CN	CH_3OH	H_2O	H_2O
6,2	7,6	8,0	14,1	352,8	4,25

Таким чином, розроблений метод синтезу відкриває шлях до синтезу похідних сульфамінової кислоти у м'яких умовах, про що відзначено авторами огляду [370]. Промисловий метод синтезу сульфамінової кислоти оснований на взаємодії олеуму з карбамідом; вона також може бути отримана шляхом взаємодії SO_3 і NH_3 у безводному середовищі або за реакціями хлорсульфонової кислоти з Ur, SO_2 з гідроксиламіном [371]. Пропонована нами схема синтезу сульфамінової кислоти відрізняється м'якими умовами реалізації і не вимагає застосування агресивних реагентів типу олеума і $ClSO_2OH$.

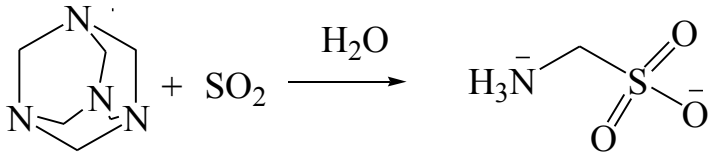
Необхідно відзначити, що при спробі виділити продукт взаємодії із розчину SO_2 – $CH_3CH_2C(O)NH_2$ – H_2O було отримано вихідну сполуку. Карбамід у подібних умовах утворює молекулярний комплекс складу $(NH_2CONH_2)_2{\cdot}SO_2{\cdot}(H_2O)_2$, у котрому реалізується S←O координація, а додаткова стабілізація відбувається за рахунок H-зв'язування за участю карбамідних протонів і молекул води [67, 360]. Взаємодія в системі SO_2 – $CH_2{=}CHC(O)NH_2$ – H_2O супроводжується аніонною гомополімеризацією акриламіду з утворенням поліакриламіду [372]. Очевидно, акриламід з оксидом сульфуру (IV) у воді утворює комплекси з переносом заряду (подібно до інших амідів [359]), які виступають як каталізатори спостережуваної гомополімеризації. Гідролітичної трансформації акриламіду під дією SO_2 у водному середовищі не відбувається, на відміну від AA [361] і ThioAA [217].

6.2. Продукти конденсації в системах оксид сульфуру (IV) – гексаметилентетрамін (первинний амін – формальдегід) – вода. Фізико-хімічні характеристики

6.2.1. Особливості конденсації в системі SO_2 – $C_6H_{12}N_4$– H_2O

ГМТА має слабкі основні та нуклеофільні властивості (Додаток Г; табл. Г.1). При взаємодії з мінеральними кислотами ГМТА, незважаючи на наявність чотирьох N-донорних центрів, поводить себе як одно- або двохкислотна основа, утворюючи схильні до розкладання амонієві солі. Зокрема, результати вивчення фазових рівноваг у системі H_2SiF_6 – ГМТА – H_2O при 25 °С [341, 373] вказують на утворення іонних сполук складу $H_2SiF_6{\cdot}2$ГМТА, $H_2SiF_6{\cdot}2$ГМТА$\cdot 2H_2O$ та $H_2SiF_6{\cdot}$ГМТА – гексафторосилікатів з моно- і дипротонованими формами ГМТА в якості катіонів відповідно, ідентифікованих методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії і термогравіметрії. Відома спроба використання водних розчинів ГМТА як абсо-рбента для вилучення фтороводню і оксиду сульфуру (IV) з відхідних газів алюмінієвого виробництва [338, 341]. Виділені з системи SO_2 – ГМТА – H_2O продукти взаємодії ідентифікуються різними дослідниками або як гідратні форми амонієвих сульфіту та гідросульфіту, або як AMSA [розділ 1.3]. На користь AMSA вказує факт утворення сполуки $H_2NCH_2SO_3Na$ у ході реакції гідросульфіту натрію з формальдегідом та аміаком [374].

У цьому підрозділі наведено умови синтезу та результати ідентифікації сполуки $H_3\overset{+}{N}CH_2SO_3^-$ (AMSA), виділеної як продукт взаємодії у системі SO_2 – ГМТА – H_2O за схемою [375, 376]:



(6.2)

Синтез **амінометансульфокислоти (37)** проводили наступним чином. Розчин ГМТА (5,0 г) у 30 мл води поміщали в реактор, охолоджували до 0 ºС. В отриману суміш барботували газоподібний SO_2 зі швидкістю 50 мл·хв$^{-1}$ до pH < 1,0. При цьому спостерігалося утворення аморфного осаду, який при подальшому

пропусканні SO_2 частково розчинявся. Розчин з осадом витримували при кімнатній температурі на повітрі до повного випаровування води (~10 днів). Виділено білий кристалічний продукт **37**, який очищали перекристалізацією з водно-метанольного розчину. Склад сполуки **37** встановлено за даними елементного аналізу (табл. 6.3). Мас-спектр EI **37**: *m*/*z* 64, *I*, 100 %, *m*/*z* 48, *I*, 31 %, *m*/*z* 42, *I*, 15 %.

Характеристики мас-спектру **37** добре узгоджуються з табульованим мас-спектром AMSA [377].

Рентгенофазовий аналіз **37** (пошук по картотеці PDF-1 [378]) однозначно показав, що лінії на дифрактограмі відповідають AMSA в полікристалічному стані (карт. 35-1804). Індиціюванням ліній дифрактограми сполуки **37** та її обробкою методом Ритвельда [220] у режимі віднесення ліній встановлено, що дана речовина відноситься до моноклінної сингонії (прост. група *P*n, a = 5,19655 (6), b = 7,27642 (9), c = 5,15818 (10) Å, β = 98,6785 (9) °, V = 192,809 (5) $Å^3$, Z = 2). Уточнена дифрактограма показана на рис. 6.1.

Результати аналізу коливальних спектрів AMSA наведені у табл. 6.4, які аналогічні табульованим спектрам зазначеної сполуки [377]. Віднесення коливальних частот структурних фрагментів сполуки проведено відповідно до даних робіт [238, 379].

Характер ІЧ-спектру AMSA в області валентних коливань зв'язків NH (3365–1913 $см^{-1}$) зумовлений участю групи $-NH_3^+$ в утворенні нееквівалентних за силою водневих зв'язків у кристалічній гратці сполуки. Так, коливання ν(NH) зафіксовані у вигляді широких смуг: середньої інтенсивності з максимумом при 3365 $см^{-1}$, сильної при 3160 $см^{-1}$ і мультиплету середньої інтенсивності з чітко означеними максимумами в інтервалі 2673–1913 $см^{-1}$.

Таблиця 6.3

Виходи, $t_{пл.}$ та дані елементного аналізу продуктів взаємодії у системах SO_2 – $C_6H_{12}N_4$– H_2O та SO_2 – АМ – CH_2O – H_2O

Спо-лука	Вихід, %	$t_{пл.}$, ^0C	Знайдено				Формула	Розраховано			
			C	N	S	H		C	N	S	H
37	71 – ~100	184 (розкл.)	10,92	12,80	27,93	4,33	CH_5NO_3S	10,81	12,60	28,86	4,54
38	~100	167-168	19,67	10,84	25,93	5,27	$C_2H_7NO_3S$	19,20	11,19	25,62	5,64
39	90 – ~100	136-137	21,92	8,85	20,87	5,62	$C_3H_9NO_4S$	23,22	9,03	20,66	5,85
40	~ 100	145-147	31,94	8,91	20,47	7,12	$C_4H_{11}NO_3S$	31,36	9,14	20,93	7,24
41	92,3	136-139	35,25	8,62	19,57	8,26	$C_5H_{13}NO_3S$	35,91	8,38	19,17	7,84
42	~ 100	184-186	35,20	8,50	20,05	8,31	$C_5H_{13}NO_3S$	35,91	8,38	19,17	7,84
43	67,3		45,63	6,43	15,67	8,83	$C_8H_{19}NO_3S$	45,91	6,69	15,32	9,15
44	56,2		48,15	6,49	14,02	9,11	$C_9H_{21}NO_3S$	48,40	6,27	14,36	9,48
45	~ 100	144-145	45,90	7,20	15,05	5,95	$C_8H_{11}NO_3S$	47,75	6,96	15,93	5,51
46	~ 100	82-83	27,29	6,32	13,85	6,41	$C_5H_{15}NO_7S$	25,75	6,01	13,75	6,48
47	~ 100	154-155 (розкл.)	56,98	9,38	11,12	5,41	$C_{14}H_{16}N_2O_3S$	57,52	9,58	10,97	5,52

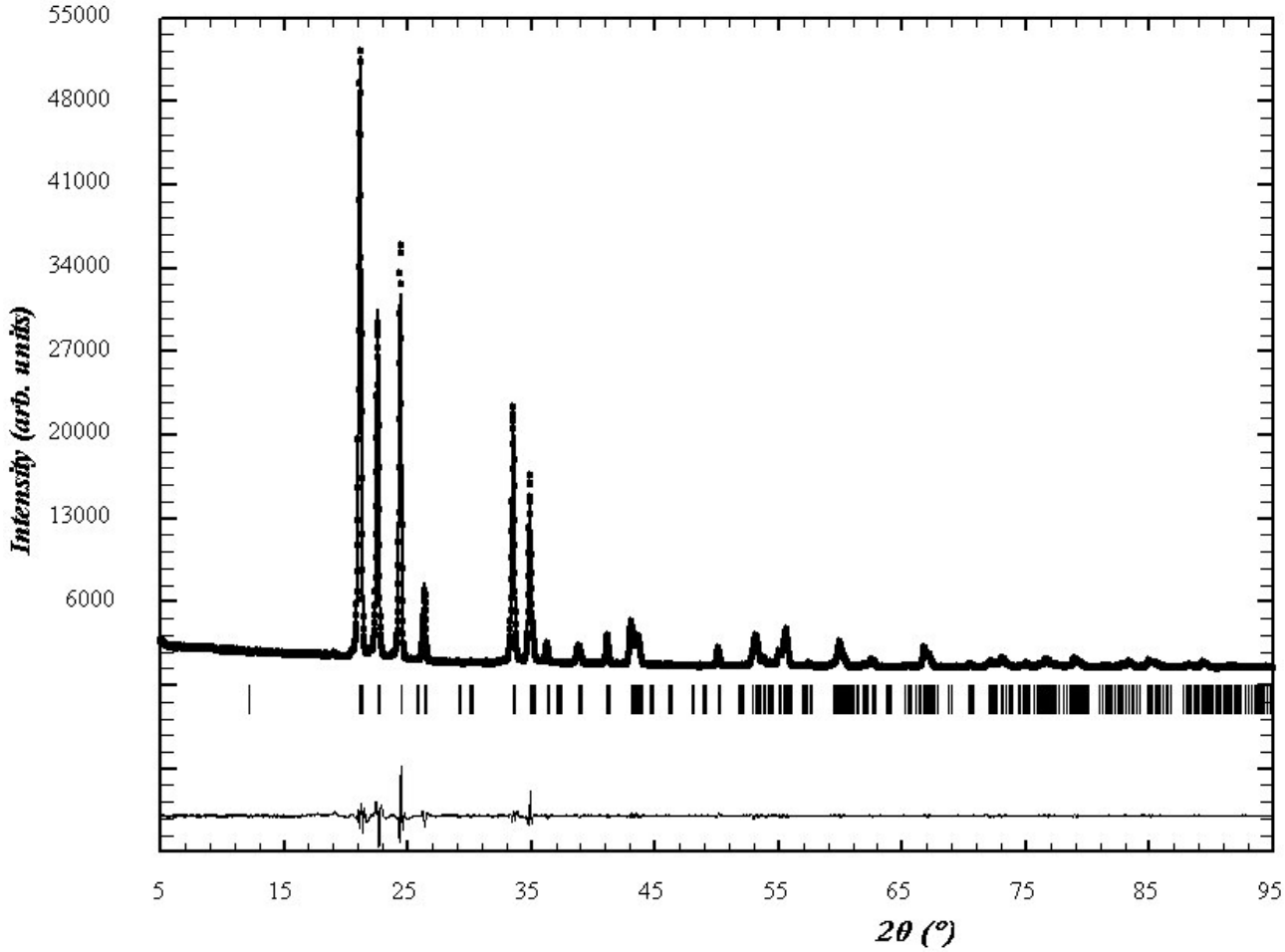


Рис. 6.1. Результати уточнення порошкової дифрактограми зразка **37** за методом Ритвельда. Експериментальна крива показана точками, розрахована – суцільною лінією, ряди вертикальних штрихів показують положення дифракційних максимумів; різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями інтенсивності в кожній точці показана на нижній кривій.

Спектр КР у цій області помітно спрощений: до коливань ν(NH) віднесені лінії середньої інтенсивності при 3095, 3027 см$^{-1}$ та малоінтенсивні при 2880 і 2785 см$^{-1}$ (на положення та інтенсивність ліній набагато менше впливає утворення Н-зв'язків). Слід зазначити, що в ІЧ-спектрі AMSA смуги коливань ν(CH) настільки малоінтенсивні, що їх важко виявити. Водночас у спектрах КР коливанням ν(CH) відповідають досить інтенсивні лінії в області 3000–2800 см$^{-1}$. Очевидно, що найінтенсивнішу лінію при 2979 см$^{-1}$ у спектрі КР AMSA можна віднести до коливань ν(CH) груп -CH_2-.

Таблиця 6.4

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) у коливальних спектрах AMSA

ІЧ-спектр	Віднесення*	Спектр КР
3365 сер. 3220 пл. 3160 д.с. 3025 пл.	ν(NH)	 3095 сер. 3027 сер.
2982 пл. 2908 пл.	ν(NH), ν(CH)	2979 с. 2880 сл. 2785 сл.
2673 сер. 2620 сер. 2580 сер. 2499 сер. 2403 сер. 2218 сер. 2148 сер. 1971 сер. 1913 сер.	ν(NH) групи - $\overset{+}{N}H_3$ у системі водневих зв'язків	
1609 с. 1508 с.	$\delta(NH_2)$	1607 сер. 1510 сер.
1450 сер. 1400 с.	$\delta(CH_2)$, $\omega(\overset{+}{N}H_3)$	1454 сер. 1348 сл.
1315 сер.	ν(CN), $\omega(CH_2)$	1318 сер.
1230 с. 1207 с.	$\nu_{as}(SO_2)$ у фрагменті $-SO_3^-$, $\tau(CH_2)$	1229 сер. 1177 сл.
 1076 сл.	$\rho(\overset{+}{N}H_3)$	1107 сл. 1080 сер.
1060 с.	$\nu_s(SO_2)$ у фрагменті $-SO_3^-$	1057 с. 1052 с.
1037 пл. 1000 с. 945 пл. 900 сл. 752 сл. 601 сер.	$\tau(\overset{+}{N}H_3)$, $\rho(CH_2)$ + скелетні коливання [ν(S=O) + ν(CS) + δ(NCS)]	 906 с 898 сер. 754 с.
579 сер.	ν(S-O)	581 сл.
550 с. 528 с.	$\tau(\overset{+}{N}H_3)$,δ(NCS), δ(OSO),	547 с. 528 сер. 405 сер.

*деформаційні: δ – ножничні, ω – віяльні, τ (t) – крутильні, ρ (r) – маятникові

Згідно [238, 379], коливання $\nu_{as}(SO_2)$ у спектрах сульфокислот та їхніх солей проявляються в області 1260 – 1150 см$^{-1}$. В ІЧ-спектрі AMSA коливання ν_{as} (SO_2) фіксується у вигляді інтенсивного дублету при 1230 і 1207 см$^{-1}$. Ці коливання проявляються в спектрі КР у вигляді лінії середньої інтенсивності близько 1229 см$^{-1}$. Малоінтенсивну лінію при 1177 см$^{-1}$ слід, очевидно, віднести до коливань $\tau(CH_2)$. В ІЧ-спектрі цим коливанням відповідають малоінтенсивні смуги поглинання, які перекриваються із смугами $\nu_{as}(SO_2)$. Для симетричних коливань (характеристична область 1080 – 1010 см$^{-1}$) спостерігається зворотна картина – відносна інтенсивність цих коливань у спектрах КР вища, ніж в ІЧ-спектрах (відповідно до принципу альтернативної заборони для високосиметричних коливань). У свою чергу, в ІЧ- і КР-спектрах аміносульфокислот у обговорюваній області проявляються як коливання $\nu_s(SO_2)$, так і $\rho(\overset{+}{N}H_3)$ [379]. У спектрі КР AMSA до коливань $\nu_s(SO_2)$ можна віднести інтенсивні лінії близько 1057 і 1052 см$^{-1}$. Зазначені коливання досить надійно ідентифікуються в ІЧ-спектрі (1060 см$^{-1}$) і відокремлюються від коливань $\rho(\overset{+}{N}H_3)$.

В ІЧ- та КР спектрах коливання ν(S-O) проявляється в одній області (700–600 см$^{-1}$) [238, 379]: у вигляді смуги поглинання середньої інтенсивності при 579 см$^{-1}$ і малоінтенсивної лінії при 580 см$^{-1}$ відповідно.

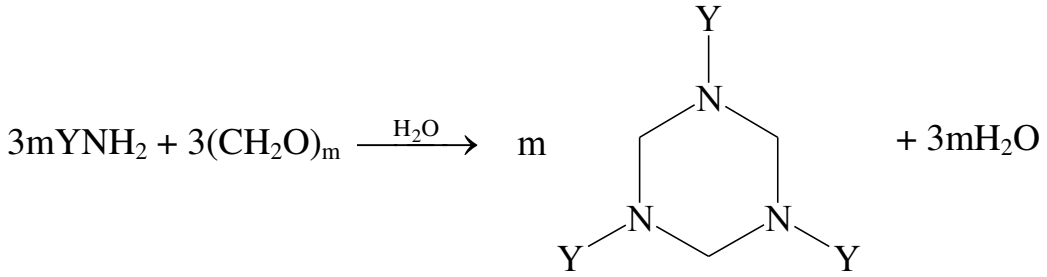
Оптимізована методика синтезу AMSA дозволяє отримати цільовий продукт [376], на відміну від відомих [134, 380, 381], з високим виходом (71 – ~100 % при чистоті 67 – 95 %) з використанням дешевої і доступної сировини, що виробляється промисловим способом.

Таким чином, залежно від співвідношення SO_2 : HMTA, температури та pH реакційного середовища у водних розчинах можуть утворюватись гідратні форми амонієвих сульфітів та гідросульфітів [розділ 1.3], що підтверджено даними pH, редокс- і кондуктометричного дослідження [207; розділ 4.5]. При насиченні оксидом сульфуру (IV) водних розчинів HMTA внаслідок кислотно-каталізованого гідролізу утворюється AMSA [схема 6.2]; вихід продукту підвищується зі збільшенням ступеня розведення і пониження температури [376].

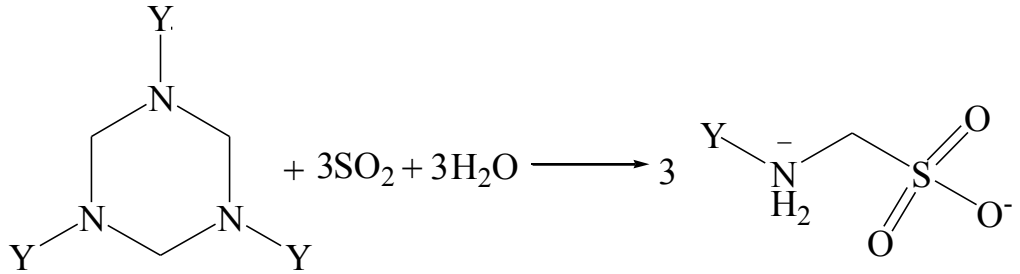
6.2.2. Системи оксид сульфуру (IV) – первинний амін – формальдегід – вода

Беручи до уваги той факт, що взаємодія за схемою 6.2 має, очевидно, включати стадію кислотно-каталізованого гідролітичного розкладу ГМТА з утворенням формальдегіду і аміаку [375], була зроблена спроба здійснити прямий синтез N-похідних AMSA з використанням у реакції формальдегіду і різних амінних компонентів [382–385].

N-похідні AMSA одержували за двохстадійною схемою синтезу:



(6.3)



(6.4)

де Y – CH_3 (**38**), $HOCH_2CH_2$ (**39**), *н*-C_3H_7 (**40**), *н*-C_4H_9 (**41**), $(CH_3)_3C$ (**42**), *н*-C_7H_{15} (**43**), *н*-C_8H_{17} (**44**) та $C_6H_5CH_2$ (**45**).

N-Метиламінометансульфокислоту (38) синтезовано за наступною методикою. До 25 мл водного розчину, що містить 0,10 моль МеА, додавали параформ в еквімольному співвідношенні при охолодженні ($t \leq 10$ °C) і залишали на 24 години; крізь отриманий розчин здійснювали барботаж SO_2 до pH $\leq$ 1,0 з наступним витримуванням реакційної суміші при кімнатній температурі до повного випаровування води. Виділено кристалічний продукт білого кольору.

N-(2-Гідроксиетил)амінометансульфокислота (39). З метою оптимізації процесу синтезу **39** були вивчені різні варіанти його реалізації.

1. На першому етапі здійснюють взаємодію MEA і формальдегіду (мольне співвідношення 1: 1) з утворенням 1,3,5-три-(2-гідроксиетил)гексагідротриазину [386] і потім крізь водний розчин отриманого продукту барботують SO_2.
2. Барботують SO_2 крізь водний розчин суміші MEA і формальдегіду без попереднього отримання продукту реакції MEA і формальдегіду [383, 384].
3. Крізь водний розчин MEA барботують SO_2 до pH ~ 1,5 і потім додають до реакційного розчину формальдегід (MEA : CH_2O = 1 : 1).

Як показали проведені експерименти, для перших двох схем синтезу вихід продукту **39** близький до кількісного, а в разі останнього варіанту становить близько 90 %.

N-(Пропіл)амінометансульфокислота (40) синтезовано з використанням *n*-PrA (0,10 моль), розчиненого у воді (40 мл). Через 24 год. після змішування з параформом отримано гетерогенну суміш (олієподібна мутна рідина білого кольору над водним розчином), крізь яку здійснювали барботування SO_2. Утворені жовтуваті кристали промивали 10 мл метанолу.

N-(Бутил)амінометансульфокислота (41) синтезовано за аналогічної послідовності процедур до **40** з використанням водного розчину з *n*-BuA (0,10 моль аміну в 40 мл H_2O). Утворені жовтуваті кристали промивали 10 мл метанолу.

N-(*Трет*-бутил)амінометансульфокислота (42) була синтезована з використанням аналогічних процедур [383, 385]. Використовували *t*-BuA (0,05 моль), розчинений у 20 мл води. Виділено кристалічний продукт (**42**) білого кольору.

N-(Гептил)амінометансульфокислота (43) була синтезована з використанням аналогічних послідовності процедур до **40** з використанням суміші 0,10 моль *n*-HpA 40 та мл H_2O. Утворену білу піноподібну масу відфільтровували, одержаний фільтрат витримували на повітрі до повного випаровування води; випадали білі кристали.

N-(Октил)амінометансульфокислота (44). Аналогічно до **40** використовували суміш *n*-OcA (0,10 моль) та 40 мл H_2O. Утворену білу кашоподібну масу нагрівали на бані до повного розчинення продукту. Виділено кристалічний продукт **44** білого кольору.

N-Бензиламінометансульфокислота (45). Аналогічно до **40** використовували суміш BzA (0,05 моль) та 20 мл H_2O. Виділено кристалічний продукт **45** білого кольору.

N-Трис(гідроксиметил)метиламоніум гідроксиметансульфонат (46) був синтезований з використанням аналогічних послідовності процедур до **40** з використанням TRIS (0,05 моль), розчиненого в 20 мл води. Виділено кристалічний продукт **46** білого кольору.

4-(N-Феніламінометил)феніламінометансульфокислота (47). Аналогічно до **40** використовували суміш аніліну (0,10 моль) і 20 мл води. Виділено аморфний продукт (**47**) жовтого кольору.

Склад сполук **38-47** встановлено за даними елементного аналізу (табл. 6.3).

У результаті термічної деструкції амінометансульфокислот **38–45** та **47** (табл. 6.4) при випаровуванні в умовах реєстрації мас-спектрів (електронної іонізації та бомбардування швидкими атомами) відбувається розпад продуктів, що супроводжується викидом SO_3 (**38**, **39**, **41–44** та **47**) та утворенням SO_2 (**39**, **42**, **45** та **47**). Розклад сполук **40–42** супроводжується елімінуванням NH_3.

Таблиця 6.4

Дані мас-спектрометрії N-похідних AMSA

Сполука	Тип	Спектр
1	2	3
38	FAB	$[M+H]^+$ (*m/z* 126, *I*, 8 %), $[M–H]^+$ (*m/z* 124, *I*, 5 %), $[M–SO_3–2H]^+$ (*m/z* 43, *I*, 9 %).
39	EI	$[M–SO_3+H]^+$ (*m/z* 86, *I*, 7 %), *m/z* 72, *I*, 15 %, $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 100 %); *m/z* 48, *I*, 42 %; *m/z* 42, *I*, 72 %; *m/z* 30, *I*, 42 %.
40	FAB	$[M–NH_3+2H]^+$ (*m/z* 138, *I*, 10 %), $[M–NH_3+H]^+$ (*m/z* 137, *I*, 33 %), $[M–NH_3]^+$ (*m/z* 136, *I*, 39 %); *m/z* 107, *I*, 8 %; *m/z* 90, *I*, 7 %; *m/z* 89, *I*, 11 %; *m/z* 77, *I*, 10 %; *m/z* 75, *I*, 10 %; *m/z* 72, *I*, 10 %; *m/z* 60, *I*, 100 %; *m/z* 46, *I*, 9 %.
41	FAB	$[M–NH_3+H]^+$ (m/z 168, I, 8 %); $[M–NH_3–H]^+$ (m/z 166, I, 7 %), m/z 138, I, 14 %; m/z 137, I, 43 %; m/z 136, I, 55 %; m/z 89, I, 12 %; $[M–NH_3–SO_3–H]^+$ (m/z 86, I, 23 %); m/z 77, I, 8 %; m/z 57, I, 7 %; m/z 55, I, 7 %; m/z 43, I, 11 %; m/z 42, I, 9 %; m/z 41, I, 7 %.

Продовження табл. 6.4

1	2	3
42	EI	*m/z* 91, *I*, 10 %; $[M–SO_3–2H]^{+\cdot}$ (*m/z* 85, *I*, 13 %); $[M–SO_3–NH_3]^{+\cdot}$ (*m/z* 70, *I*, 98 %), $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 87 %); *m/z* 59, *I*, 50 %; $[(CH_3)_3C]^{+\cdot}$ (*m/z* 57, *I*, 100 %); $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 38 %); *m/z* 41, *I*, 94 %; *m/z* 38, *I*, 27 %; *m/z* 30, *I*, 29 %.
43	FAB	$[M–SO_3–H]^+$ (*m/z* 128, *I*, 6 %); *m/z* 117, *I*, 5 %; $[M–SO_3–CH_2–H]^+$ (*m/z* 116, *I*, 100 %); *m/z* 57, *I*, 6 %; *m/z* 40, *I*, 9 %.
44	FAB	$[M–SO_3–H]^+$ (*m/z* 142, *I*, 30 %); *m/z* 137, *I*, 6 %; *m/z* 136, *I*, 8 %; *m/z* 131, *I*, 22 %; $[M–SO_3–CH_2–H]^+$ (*m/z* 130, *I*, 100 %); *m/z* 128, *I*, 6 %; *m/z* 71, *I*, 6 %; *m/z* 57, *I*, 7 %;, *m/z* 42, *I*, 6 %; *m/z* 40, *I*, 5 %.
45	EI	$[C_7H_7]^{+\cdot}$ (*m/z* 91, *I*, 100 %), $[C_6H_5]^{+\cdot}$ (*m/z* 77, *I*, 15 %), $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 50 %), $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 21 %).
46	EI	*m/z* 118, *I*, 12 %; *m/z* 114, *I*, 10 %; *m/z* 104, *I*, 14 %; *m/z* 102, *I*, 29 %; *m/z* 100, *I*, 36 %; $[M_{TRIS}–CH_2OH]^{+\cdot}$ (*m/z* 90, *I*, 100 %); *m/z* 83, *I*, 21 %; *m/z* 73, *I*, 11 %; *m/z* 72, *I*, 11 %; *m/z* 71, *I*, 31 %; *m/z* 70, *I*, 35 %; $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 31 %); *m/z* 60, *I*, 60 %); *m/z* 56, *I*, 15 %; *m/z* 54, *I*, 13 %; $[SO]^{+\cdot}$ (*m/z* 48, *I*, 13 %); *m/z* 43, *I*, 12 %; *m/z* 42, *I*, 70 %; *m/z* 41, *I*, 20 %; *m/z* 30, *I*, 54 %; *m/z* 29, *I*, 20 %.
47	EI	$[M–SO_3+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 213, *I*, 15 %); $[M–SO_3–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 211, *I*, 11 %); $[M–SO_3–CH_2+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 199, *I*, 50 %); $[M–SO_3–CH_2–H]^{+\cdot}$ (*m/z* 197, *I*, 35 %); $[M–SO_3–CH_2–NH_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 182, *I*, 13 %); $[M–SO_3–CH_2–NH_2–C_6H_4]^{+\cdot}$ (*m/z* 106, *I*, 27 %); $[C_6H_5NHCH_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 106, *I*, 27 %); $[C_6H_5NH_2+H]^{+\cdot}$ (*m/z* 93, *I*, 37 %); $[C_6H_5]^{+\cdot}$ (*m/z* 77, *I*, 10 %); $[SO_2]^{+\cdot}$ (*m/z* 64, *I*, 100 %); *m/z* 48, *I*, 76 %.

У мас-спектрі солі **46** фіксується пік іонів $[M_{TRIS} – CH_2OH]^{+\cdot}$ (з максимальною інтенсивністю) – характерних продуктів дефрагментації етаноламінів [216; розділи 3.3 та 3.5]. Для N-бензилпохідної AMSA **45**, подібно амонієвим сульфатам бензиламінів [193; розділ 3.2], характерний “бензильний розрив” [216] з утворенням іону $[C_7H_7]^{+\cdot}$ (максимальної інтенсивністі).

Будову сполук **39 – 43**, **45** та **46** доведено рентгеноструктурним дослідженням. Координати атомів, основні геометричні характеристики і параметри водневих зв’язків структури приведені у Додатку Д (табл. Д.28 – Д.48).

Будову молекули **39** показано на рис. 6.2. Фрагмент O(1)–S(1)–C(1)–N(1)–C(2) є майже плоским, торсійні кути C(2)-N(1)-C(1)-S(1) и O(1)-S(1)-C(1)-N(1)

складають 175,70(10)° та 178,11(10)°, відповідно. Вигин ланцюжка негідрогенних атомів молекули можна характеризувати торсійними кутами C(1)-N(1)-C(2)-C(3) – 67,85(17)° та N(1)-C(2)-C(3)-O(4) –57,09(17)°. При упаковці в кристал сусідні молекули орієнтовані сульфогрупами в протилежні сторони в напрямку осі *a*, при цьому утворюється система водневих зв'язків, показана на рис. 6.3 (див. також Додаток Д; табл. Д.31). За рахунок таких водневих зв'язків у структурі утворюються шари в кристалографічних площинах (100). Між сусідніми шарами в напрямку [100] водневих зв'язків немає. Мабуть, це є причиною того, що кристали **39** мають пластинчастий габітус і дуже схильні до двійникування.

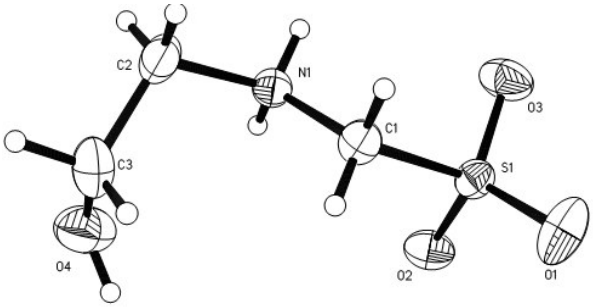


Рис. 6.2. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі HEAMSA (рівень ймовірності 50%).

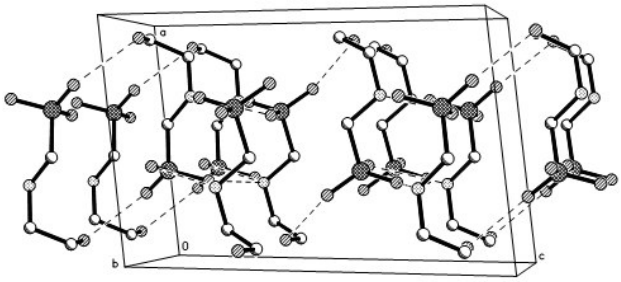


Рис. 6.3. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків у структурі HEAMSA (атоми гідрогену не зображено).

Базисною одиницею в структурі **40** є цвіттер-іон n-$C_3H_7\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$, будова якого показана на рис. 6.4. Атоми S(1), N(1), C(1)–C(4) лежать в одній площині з точністю 0,027Å, відхилення оксигенових атомів від цієї площини становлять 1,151(4), 0,243(4) та –1,223(4)Å для O(1), O(2) та O(3), відповідно (Додаток Д; табл. Д.33). При упаковці в кристалі (рис. 6.5) молекули вкладаються у шари в площинах z = 0 і z = 0,5 таким чином, що полярні частини молекул з сусідніх шарів взаємодіють з утворенням водневих зв'язків, характеристики яких наведені у Додатку Д (табл. Д.34). Зв'язок N(1)-H(1D)···O(1)$^{x,-y+1,z-1/2}$ є класичним водневим зв'язком, за рахунок якого сусідні молекули в шарі об'єднуються в пари, а N(1)-H(1C)···O(1)$^{-x+1,-y+1,z}$ та N(1)-H(1C)···O(3)$^{x,-y+1,z+1/2}$ – вилочні водневі зв'язки атому N(1) з атомами оксигену, що знаходяться у сусідніх шарах. Таким чином, у даній структурі утворюється одномірна система водневих зв'язків, витягнутих уздовж

кристалографічної осі *c* (рис. 6.5). Аналіз порошкової рентгенограми показав (рис. 6.6), що досліджений зразок є чистою речовиною, що не містить домішок.

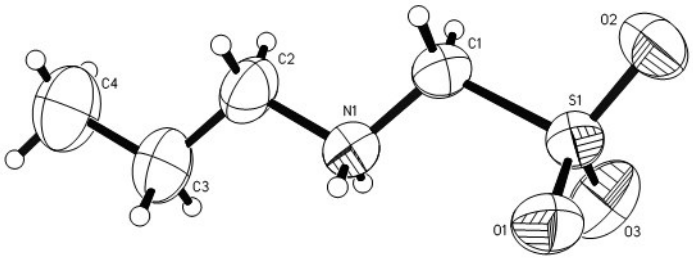
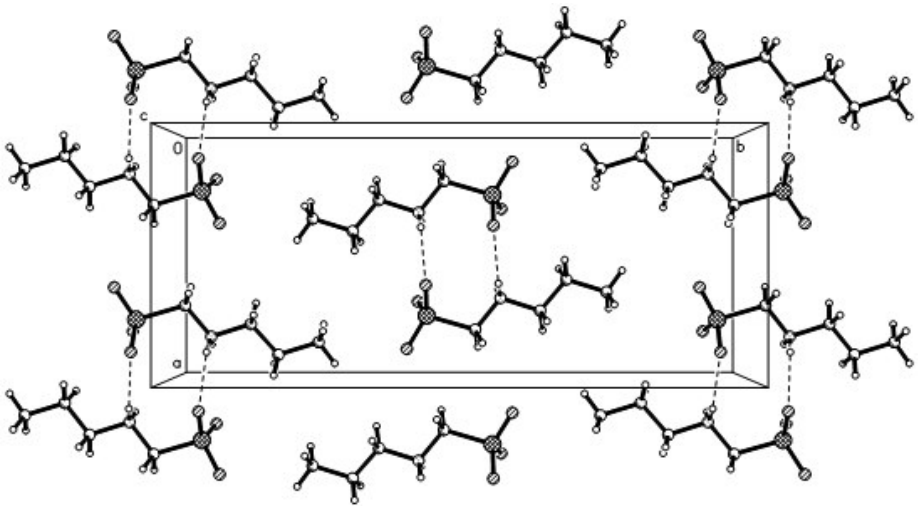
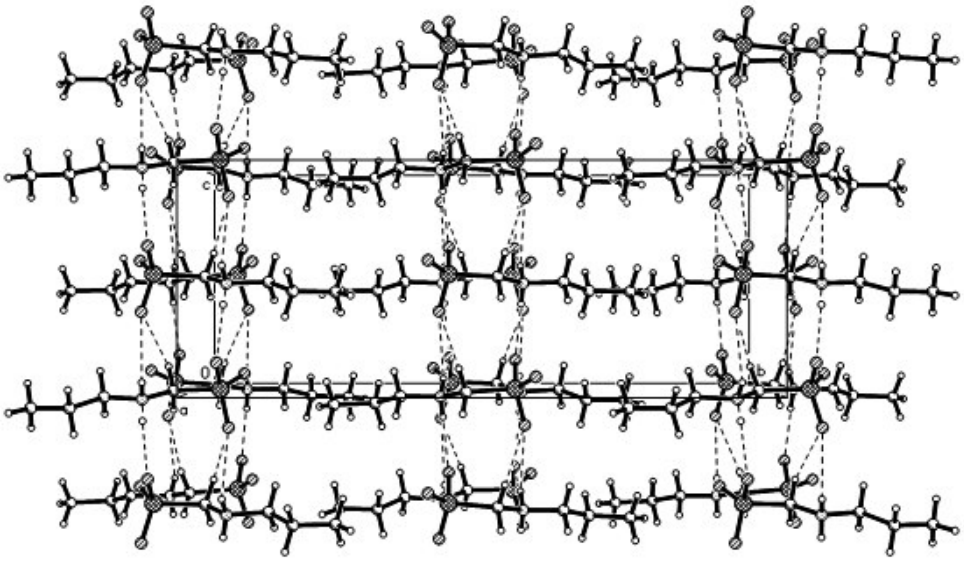


Рис. 6.4. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі *n*-PrAMSA (рівень ймовірності 50%)



а



б

Рис. 6.5. Кристалічна упаковка у структурі *n*-PrAMSA (*а* – розташування молекул у шарі; *б* – взаємне розташування шарів і система водневих зв’язків). Водневі зв’язки зображені штриховими лініями.

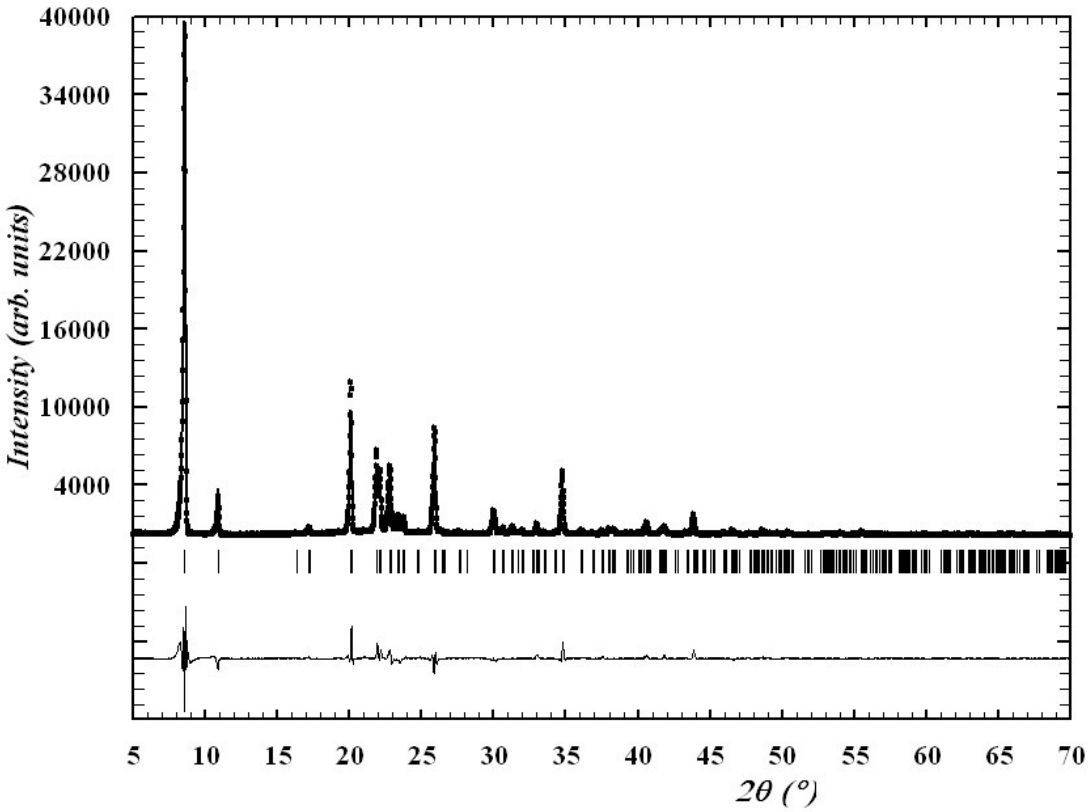


Рис. 6.6. Результати уточнення порошкової дифрактограми зразка **40** за методом Ритвельда. Експериментальна крива показана точками, розрахована – суцільною лінією, ряди вертикальних штрихів показують положення дифракційних максимумів; різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями інтенсивності в кожній точці показана на нижній кривій.

Базисною одиницею в структурі **41** є димер, який містить два цвіттер-іони $n\text{-}C_4H_9\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$, будова яких показана на рис. 6.7. В обох базисних молекулах спостерігається зменшення довжин зв'язків С-С у неполярній частині (Додаток Д; табл. Д.36), обумовлене великими тепловими коливаннями атомів, тоді як полярні частини молекул пов'язані одна з одною водневими зв'язками і упаковані щільно. Ланцюговий каркас кожної молекули (атоми сульфуру, нітрогену та карбону) має близьку до плоскої будову. Ці ланцюжки розташовані у площинах $y = 0$ і $y = 0{,}5$, утворюючи шари, які пов'язані один з одним двовимірною системою водневих зв'язків, витягнутих уздовж осі b. Сильні водневі зв'язки між полярними частинами молекул і відсутність помітних взаємодій між неполярними частинами призводять до того, що в структурі утворюються слабо пов'язані шари в площинах $x = 0$, що перешкоджають утворенню кристалів необхідної якості і зумовлюють сильну тенденцію до двійникування у цих площинах (рис. 6.8).

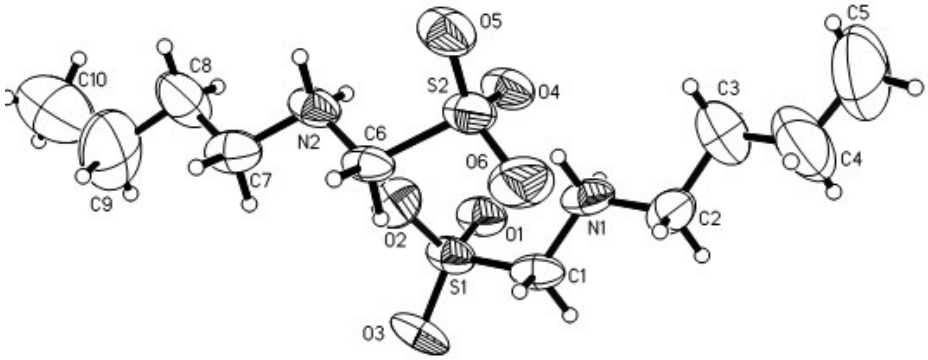
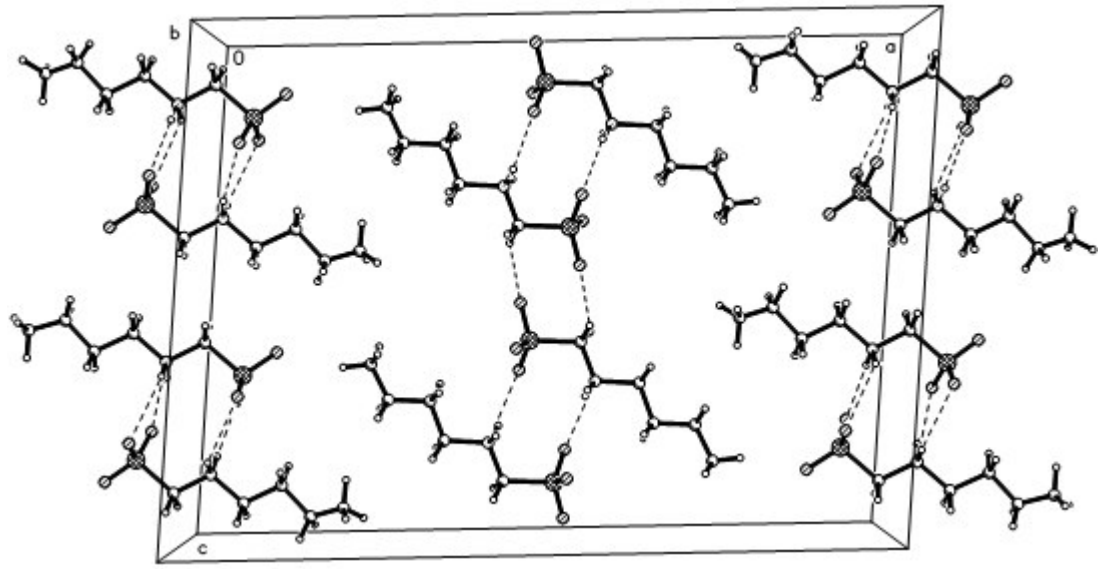
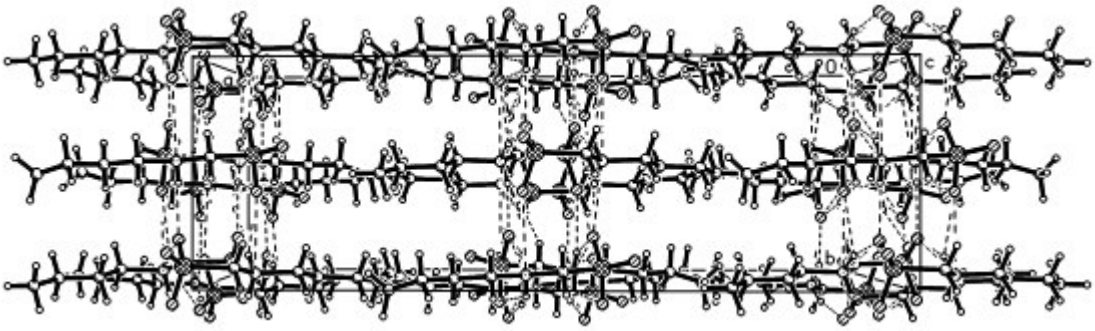


Рис. 6.7. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі *n*-BuAMSA (рівень ймовірності 50%)



а



б

Рис. 6.8. Кристалічна упаковка у структурі *n*-BuAMSA (*а* – розташування молекул у шарі; *б* – взаємне розташування шарів і система водневих зв’язків). Водневі зв’язки зображені штриховими лініями.

Базисної одиницею в структурі **42**, аналогічно до **41**, є два цвіттер-іони $(CH_3)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$, будова яких показана на рис. 6.7. При упаковці базисних одиниць у кристалічній структурі утворюються водневі зв’язки N–H···O, характе-

ристики яких показані в Додатку Д (табл. Д.39). Ці зв'язки утворюються між амонійною групою однієї молекули і оксигеновим атомом сульфогрупи сусідньої молекули, пов'язаної з першою гвинтовою віссю. Такі водневі зв'язки призводять до утворення нескінченних ланцюжків молекул, витягнутих уздовж кристалографічної осі [010] (рис. 6.10). Між сусідніми ланцюжками водневих зв'язків немає, спостерігаються лише укорочені контакти C-H···O.

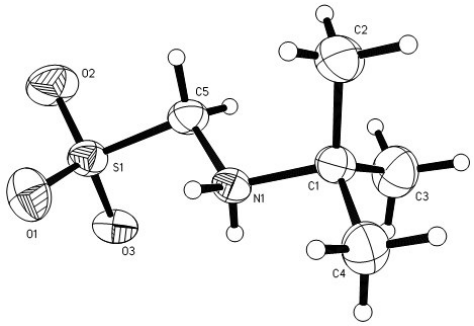


Рис. 6.9. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі *t*-BuAMSA (рівень ймовірності 50%)

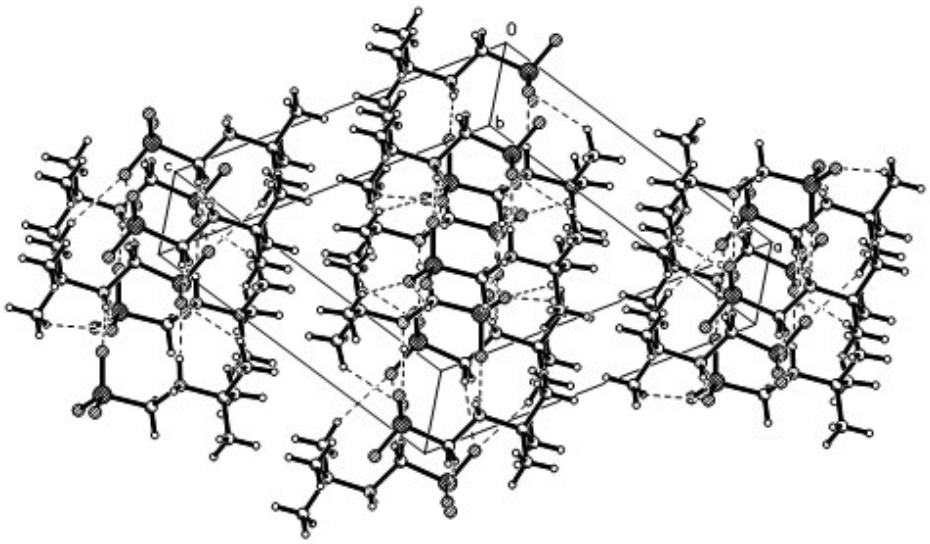


Рис. 6.10. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків у структурі *t*-BuAMSA. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Базисною одиницею у структурі **43** є цвіттер-іон $n\text{-}C_7H_{15}\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$, будова якого показана на рис. 6.11. Атоми N(1), C(1)–C(8) лежать в одній площині з точністю 0,018Å, відхилення атомів сульфогрупи від цієї площини становлять -0,223(2), 1,050(2), -1,252(3) і -0,650(2) Å для S(1), O(1), O(2) і O(3), відповідно (Додаток Д; табл. Д.41.). При упаковці в кристалі (рис. 6.12) молекули укладаються в шари у площинах (101) таким чином, що полярні частини молекул з сусідніх

шарів взаємодіють з утворенням водневих зв'язків, характеристики яких наведені у Додатку Д (табл. Д.42). Водневі зв'язки "зшивають" як молекули в шарі, так і шари один з одним. Таким чином, у даній структурі утворюється двовимірна система водневих зв'язків у площинах z = 0,25 (рис. 6.12).

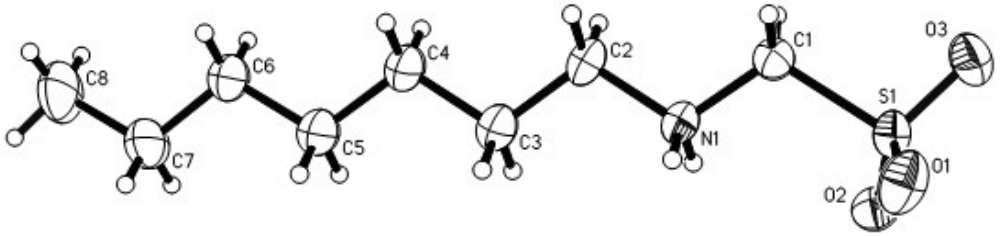
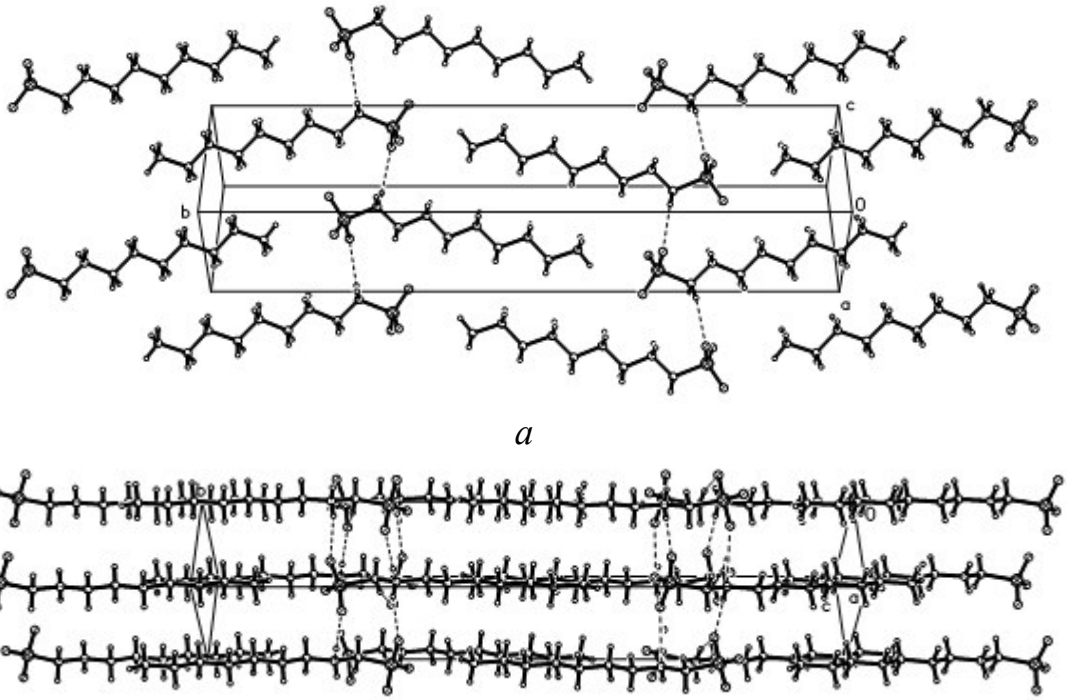


Рис. 6.11. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі *n*-HpAMSA (рівень ймовірності 50%)



а

б

Рис. 6.12. Кристалічна упаковка у структурі *n*-HpAMSA (*а* – розташування молекул у шарі; *б* – взаємне розташування шарів і система водневих зв'язків). Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Як видно на рис. 6.13, у незалежній частини комірки структури **45** знаходиться дві молекули речовини у вигляді цвіттер-іонів $n\text{-}C_6H_5CH_2\overset{+}{N}H_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3^-$, які розташовані один до одного в різних площинах, що забезпечує максимальну близькість бензольних кілець. При упаковці базисних одиниць у кристалічній

структурі утворюється система водневих зв'язків, характеристики яких показані в Додатку Д (табл. Д.45). Амонієві атоми гідрогену першої молекули (атом N(1)) утворюють класичні N–H···O зв'язки з сульфо-групою сусідньої другої молекули, тоді як такі самі атоми гідрогену другої молекули при атомі N(2) утворюють вилочні водневі зв'язки з найближчими атомами оксигену сульфо-груп сусідньої молекули. Система водневих зв'язків, що спостерігається у структурі **45**, є двомірною, як видно з рис. 6.14.

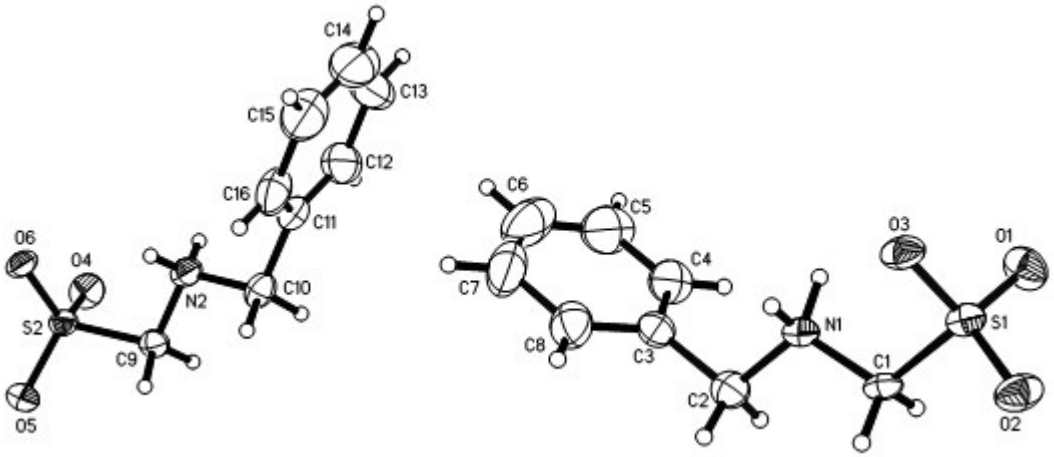


Рис. 6.13. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі BzAMSA (рівень ймовірності 50%)

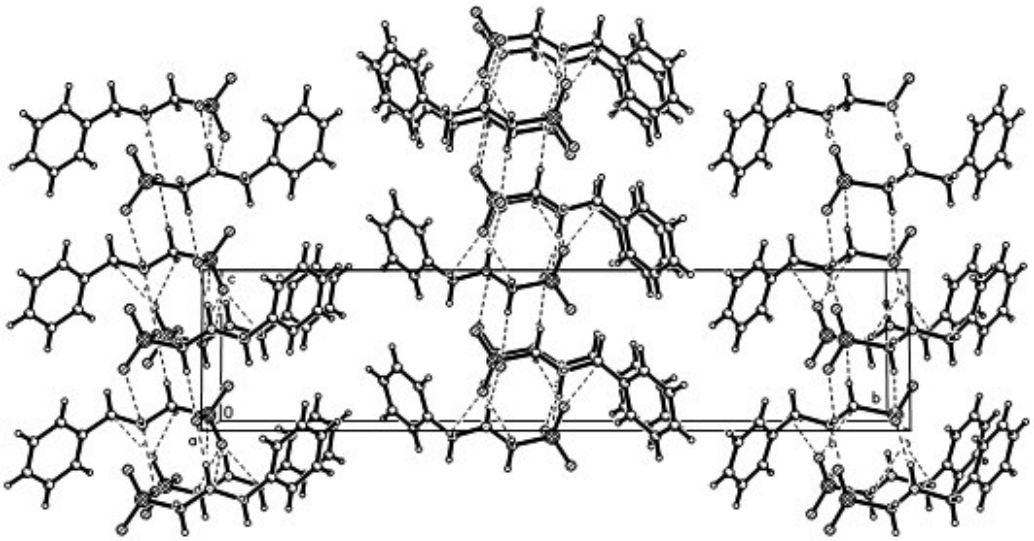


Рис. 6.14. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків у структурі BzAMSA. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Базисними одиницями в структурі **46** є N-трис(гідроксиметил)метиламоній катіон $[(HOCH_2)_3NH_3]^+$ і гідроксиметансульфонат-іон $HO\text{-}CH_2\text{-}SO_3^-$, будова яких

показана на рис. 6.15. При упаковці в кристалі (рис. 6.16) утворюється тривимірна система водневих зв'язків, інформація про які наведена у Додатку Д (табл. Д.48). Аналіз порошкової рентгенограми показав (рис. 6.17), що досліджений зразок є чистою речовиною, що не містить домішок.

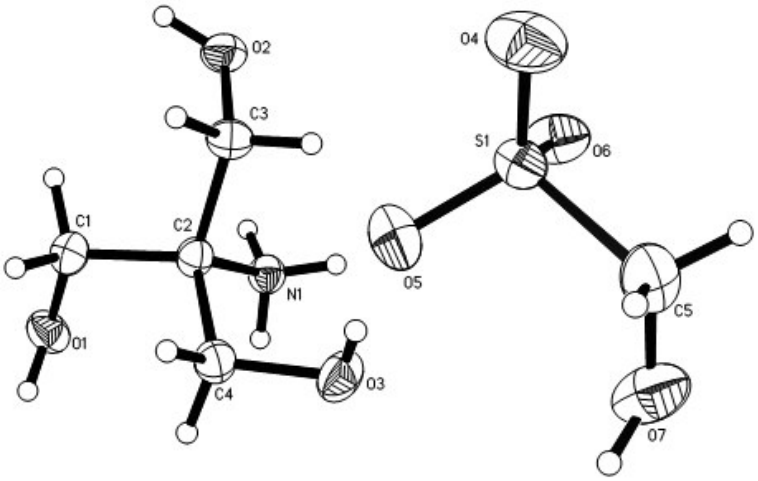


Рис. 6.15. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі TRISH-HMS (рівень ймовірності 50%)

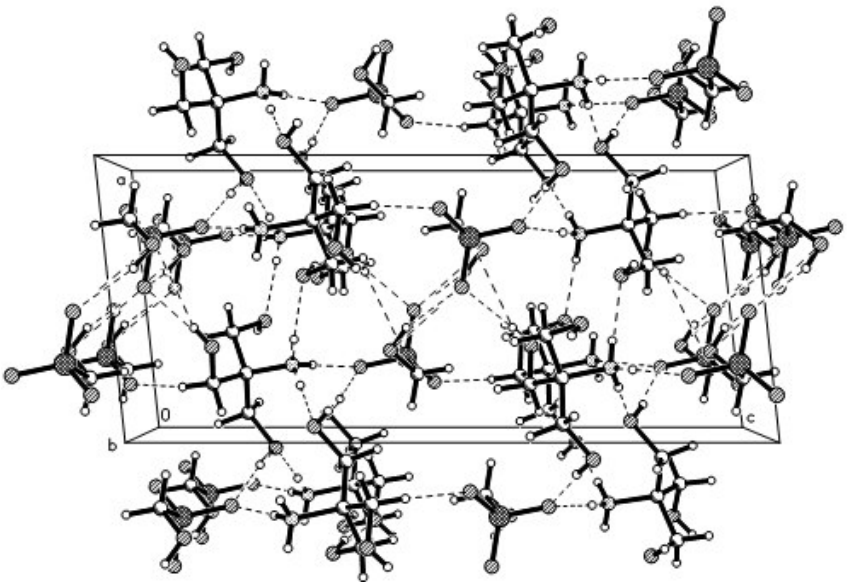


Рис. 6.16. Кристалічна упаковка і система водневих зв'язків у структурі TRISH-HMS. Водневі зв'язки зображені штриховими лініями.

Результати аналізу ІЧ-спектрів наведено у табл. 6.7. Валентні коливання ОН-груп в ІЧ-спектрах **39** та **46** проявляються у вигляді інтенсивної смуги при 3434 см$^{-1}$ (**39**) та дублету з максимумами при 3440 та 3230 см$^{-1}$ (**46**). Коливання ν(NH) груп $-\overset{+}{N}H_2$ (сполук **38-45** і **47**) і $-\overset{+}{N}H_3$ (солі **46**), включених в систему Н-

зв'язків, зафіксовані для всіх синтезованих сполук в області 3470–3020 см$^{-1}$, хоча і відрізняються за інтенсивністю (табл. 6.7).

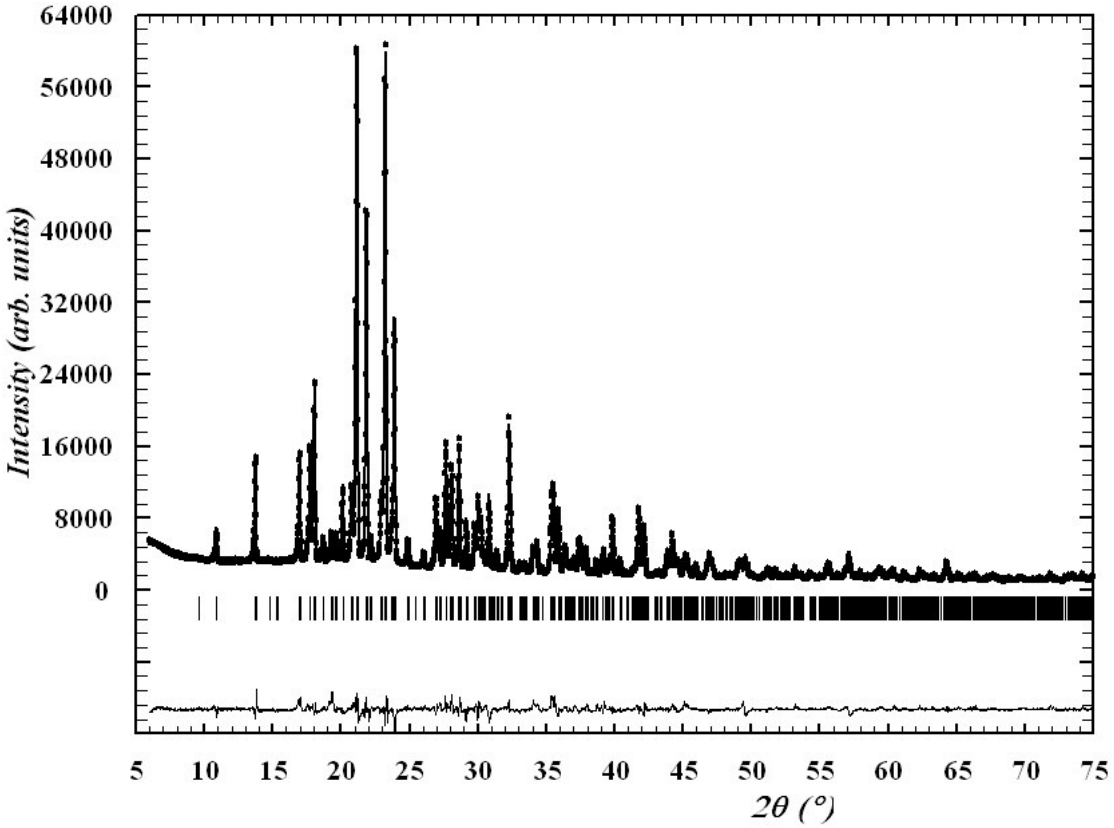


Рис. 6.17. Результати уточнення порошкової дифрактограми зразка **46** за методом Ритвельда. Експериментальна крива показана точками, розрахована – суцільною лінією, ряди вертикальних штрихів показують положення дифракційних максимумів; різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями інтенсивності в кожній точці показана на нижній кривій.

В ІЧ-спектрах N-похідних AMSA **38-45**, **47** і солі **46** коливання $\nu_{as}(SO_2)$ проявляються в області 1270–1130 см$^{-1}$; $\nu_s(SO_2)$ – в області 1183 – 1023 см$^{-1}$; ν(S-O) у вигляді смуг сильної (**38**, **39**, **45** та **46**), середньої (**40**–**43**) і слабкої (**44**) інтенсивності в області 590 – 525 см$^{-1}$.

Таким чином, як і в разі AMSA [375; розділ 6.2.1], положення смуги коливання N-H в ІЧ-спектрах **38**–**45** та **47** не зазнають суттєвого зміщення, що вказує на збереження цвіттер-іонної будови N-похідних AMSA [384, 385].

Таблиця 6.5

Основні смуги поглинання (см$^{-1}$) в ІЧ спектрах сульфокислот

Сполука	ν(OH)	ν(NH)	ν(NH), ν(CH)	$\nu(\overset{+}{N}H)$	$\delta_s(\overset{+}{N}H_3)$, $\delta_s(\overset{+}{N}H_2)$	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	ν(S-O)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
MeAMSA(38)		3172 с. 3060 с.	3027 д.с. 2973 д.с. 2896 сер. 2818 с.	2574 сл. 2511 сл. 2447 сл. 2389 сл.	1617 сл. 1581 сер.	1240 с.	1183 д.с. 1134 сер. 1085 сл. 1053 д.с. 1029 д.с.	542 с.
HEAMSA (39)	3434 с.ш.	3158 пл. 3096 с.	3026 с. 2968 пл. 2845 сер.	2694 сер. 2631 сер. 2570 сл. 2367 сер.	1587 с.	1233 с. 1201 с.	1181 с. 1062 с. 1042 с.	548 с.
***n*-PrAMSA (40)**		3215 сер. 3020 д.с.	2942 д.с., 2898 д.с.	2706 сл. 2686 сл. 2542 сер.	1570 сер. 1510 сл.	1262 пл. 1225 ш.д.с. 1207 д.с.	1059 д.с. 1029 д.с.	547 сер. 532 сер.

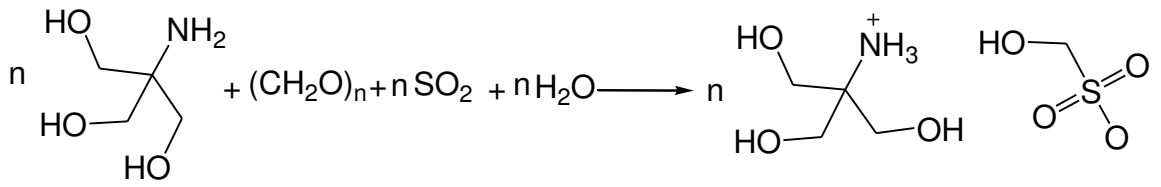
Продовження табл. 6.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
***n*-BuAMSA (41)**		3320 сер. 3123 пл. 3083 с. 3032 с.	2963 пл. 2953 с. 2922 д.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 сер.
***t*-BuAMSA (42)**		3240 пл.	3020 с. 2997 с. 2845 сер. 2816 с.	2682 сер. 2583 сер. 2455 сер. 2362 сер.	1624 сер.	1266 сер. 1245 с. 1234 с.	1164 с. 1062 с. 1012 сер.	549 сер.
***n*-HpAMSA (43)**		3322 с. 3205 с.	3025 с. 2965 пл. 2957 д.с. 2942 д.с. 2926 д.с. 2872 с. 2855 с.	2352 сл.	1625 сер. 1542 сл. 1504 ш.сл. 1491 ш.сл. 1469 с.	1241 д.с.	1090 сл. 1080 сл. 1076 пл. 1054 с.	551 сер.

Продовження табл. 6.5

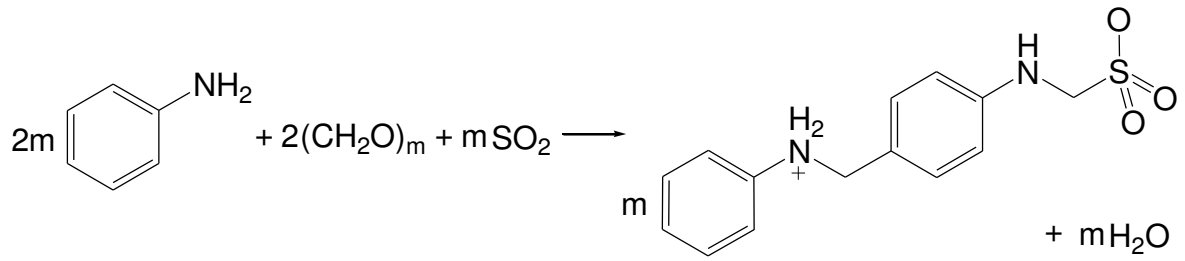
1	2	3	4	5	6	7	8	9
***n*-OcAMSA (44)**		3470 ш.д.с. 3412 ш.д.с.	3013 ш.д.с. 2950 ш.д.с. 2878 ш.д.с. 2837 ш.д.с. 2816 ш.д.с.	2570 сер. 2492 пл.	1626 с. 1565 с. 1542 пл. 1538 сер. 1506 пл. 1498 ш.сер.	1244 сер. 1203 с.	1079 пл. 1056 с.	580 сл.
BzAMSA (45)		3440 сер.ш. 3172 сл.	3044 с. 2940 пл. 2847 сер. 2819 сер.	2780 пл. 2605 сер. 2316 сл.	1555 с.	1237 с. 1217 с.	1056 с. 1032 сл. 1016 сер.	589 с.
TRISH-HMS (46)	3440 сер.ш. 3230 с.	3106 сер.ш.	3039 пл. 2991 пл. 2942 пл. 2891 пл. 2835 сер.	2748 сер. 2694 сер. 2601 сер. 2468 сер. 2382 сл. 2296 сл.	1631 с. 1552 с. 1516 сл.	1133 пл.	1035 с.	526 с.
PhAMPhAMSA (47)		3344сл.ш.	2906 ср. 2848пл.	2611 сер. 2359 сл.	1614 сер. 1509 д.с.	1247 сл. 1158 д.с.	1023 д.с.	

Отже, встановлено, що взаємодія у системах SO_2 – YNH_2 – CH_2O – H_2O (де Y – алкільний радикал, окрім $(HOCH_2)_3C$-), включає процес, який можна віднести до супроводжуваної окисленням S(IV) → S(VI) конденсації з утворенням N-алкілованих похідних AMSA [рівняння (6.3), (6.4)]. Вихід цільового продукту суттєво залежить від будови N-замісника (табл. 6.3). У ряді N-алкілованих замісників CH_3 – $HOCH_2CH_2$ – *n*-C_3H_7 – *n*-C_4H_9 – *n*-C_7H_{15} – *n*-C_8H_{17} із ростом вуглеводневого радикалу, починаючи з C_4, вихід цільового продукту зменшується, що, ймовірно, зумовлено побічними гідролітичними процесами [387]. У випадку з TRIS виділений продукт гідролізу цільової сполуки – N-трис(гідроксиметил)метиламоніум гідроксиметансульфонат, як і в випадку [374]:



(6.5)

У випадку з PhA утворення сполуки *n*-$(C_6H_5\overset{+}{N}H_2CH_2)C_6H_4NHCH_2SO_3^-$ [реакція 6.6] замість очікуваної N-феніламінометансульфокислоти, очевидно, зумовлено тим, що склад і будова продуктів конденсації PhA з формальдегідом залежать не лише від співвідношення реагентів і pH середовища [388], а і від присутності SO_2.



(6.6)

6.2.3. Електрохімічні властивості водних розчинів амінометансульфокислоти та її N-похідних

Багато біохімічних реакцій, що перебігають у живих організмах, зокрема ферментативний каталіз, дуже чутливі до змін pH середовища. Регулювання pH є важливою гомеостатичною функцією всіх роздільних тканин [389, 390]. У біологічних і біохімічних дослідженнях альтернативою класичним буферним системам (фосфатна, цитратна, боратна тощо), які не застосовуються через їхню токсичність або метаболічний вплив [374], для підтримки кислотності середовища у діапазоні фізіологічних pH є буферні розчини Н. Гуда [391]. pK_a складових їхніх кислот знаходяться саме в області pH 6,8 – 7,8, при цьому вони мають максимальну буферну ємність [392]. Широкого застосування у зазначених дослідженнях набули сполуки цвіттер-іонної будови, наприклад аміноалкансульфокислоти та їхні N-похідні [393]. Компоненти зазначених систем дуже добре розчиняються у воді, але погано у неполярних розчинниках, що можливість компонентів накопичуватися у біологічних системах. Важливими вимогами, що висуваються до компонентів буферних розчинів Гуда, є простота синтезу з недорогих складових і легкість очищення. Буферні властивості розчинів автори [374, 394, 395] характеризують, використовуючи електрохімічні методи.

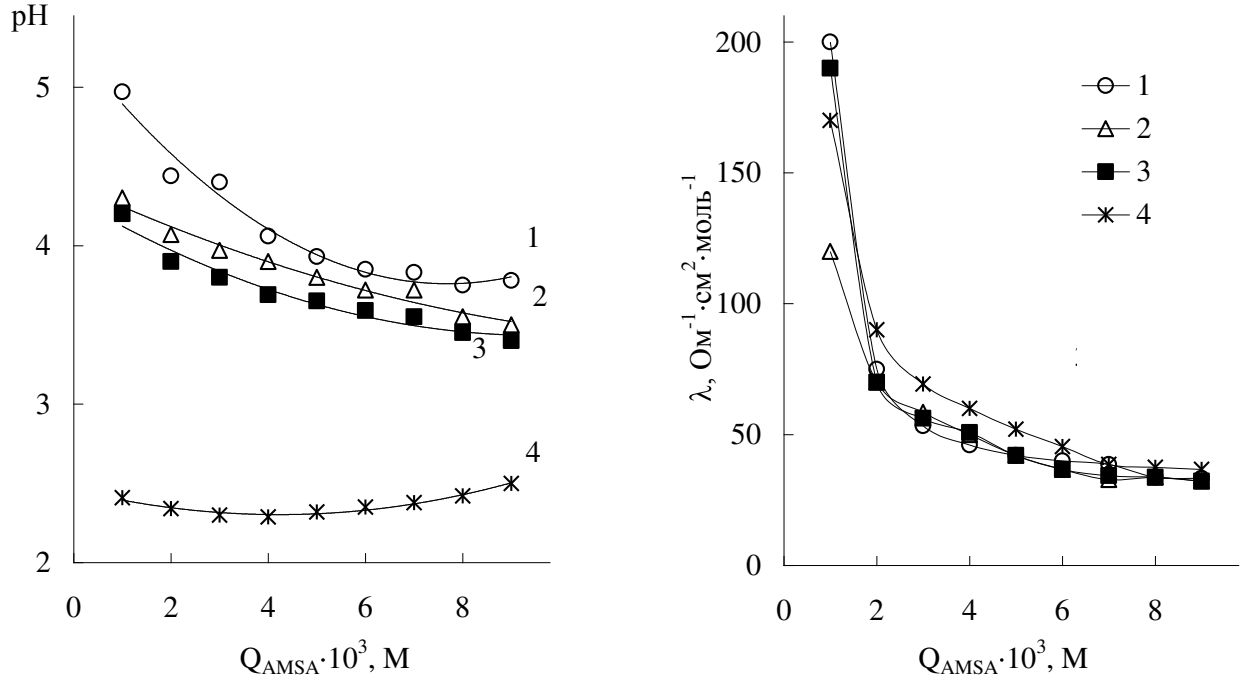
Водні розчини амінометансульфокислоти

У розділі 6.2.1 описано оригінальний метод одностадійного синтезу AMSA, що відрізняється від відомих [134, 390, 391] високим виходом цільового продукту (до 95%), дешевизною і доступністю сировини.

Дані про поведінку AMSA у водних розчинах нечисленні. Значення константи (pK_a = 5,75 ÷ 6,01) і ентальпії іонізації (26,0 ÷ 29,14 кДж·моль$^{-1}$) у воді цвіттер-іону $H_3\overset{+}{N}CH_2SO_3^-$ у літературі наведено лише при 298 К [394, 396]. З метою встановлення температурної та концентраційної залежностей константи іонізації та

молярної електропровідності AMSA у воді були проведені pH- і кондуктометричне дослідження її поведінки при 298 – 313 К [397].

Розчин AMSA у DMSO є слабким електролітом [368]: значення молярної електропровідності $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину становить 5,5 $Ом^{-1} \cdot см^{2} \cdot моль^{-1}$. Для водних розчинів AMSA у діапазоні концентрацій $(1,0 \div 9,0) \cdot 10^{-3}$ М нами визначено pH і молярну електропровідність (рис. 6.18).



а *б*

Рис. 6.18. Залежність pH (*а*) і молярної електропровідності (*б*) від концентрації водних розчинів AMSA. T(K): 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4

З ростом температури від 298 до 313 К кислотні властивості AMSA збільшуються (зростає ступінь її дисоціації), причому при 313 К pH досліджених водних розчинів AMSA мало залежить від концентрації (pH = 2,30 ÷ 2,40) (рис. 6.18*а*).

На основі експериментальних даних, з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас [рівняння (6.7), (6.8)], матеріальний баланс за AMSA (6.9) і умови електронейтральності (6.10), розраховано іон-молекулярний склад водних розчинів AMSA (наприклад, рис. 6.19).

$$H_3\overset{+}{N}CH_2SO_3^- \rightleftarrows H_2NCH_2SO_3^- + H^+ \quad (6.7)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (6.8)$$

$$Q_{AMSA} = [H_3\overset{+}{N}CH_2SO_3^-] + [H_2NCH_2SO_3^-] \quad (6.9)$$

$$[H_2NCH_2SO_3^-] + [OH^-] = [H^+] \quad (6.10)$$

Згідно з отриманими даними (рис. 6.19), AMSA у воді при 298–308 К переважно знаходиться у вигляді цвіттер-іону (≥ 95 %), що підтверджується даними ІЧ-спектроскопії для кристалічного зразка [375, 376; розділ 6.2.1] і кондуктометрії для розчину в DMSO, наведене вище.

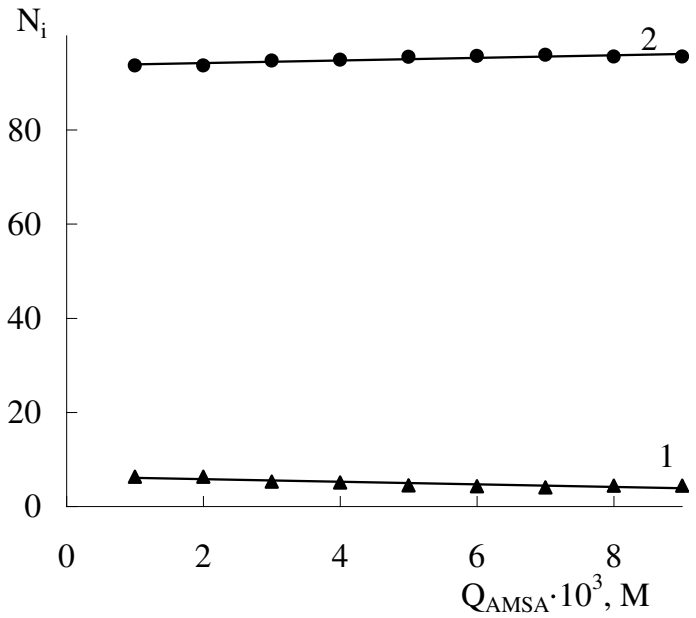


Рис. 6.19. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі AMSA – H_2O в залежно від Q_{AMSA} при 303 К. N_i – мольна частка:

$$N_1 = \frac{[H_2NCH_2SO_3^-]}{Q_{AMSA}};$$

$$N_2 = \frac{[H_3\overset{+}{N}CH_2SO_3^-]}{Q_{AMSA}}.$$

У системі AMSA – H_2O з підвищенням Q_{AMSA} і температури іонна сила, розрахована за рівнянням (6.11) [313], збільшується (рис. 6.20) за рахунок накопичення іонів гідрогену (рис. 6.18*а*) і $H_2NCH_2SO_3^-$ (рис. 6.19). Зазначена концентраційна залежність описується рівнянням (6.12), параметри якого наведені у табл. 6.6.

$$\mu = \frac{1}{2}\cdot([H_2NCH_2SO_3^-]\cdot(-1)^2 + [OH^-]\cdot(-1)^2 + [H^+]\cdot(-1)^2 \quad (6.11)$$

$$\mu = A_i + B_i\cdot Q_{AMSA} \quad (6.12)$$

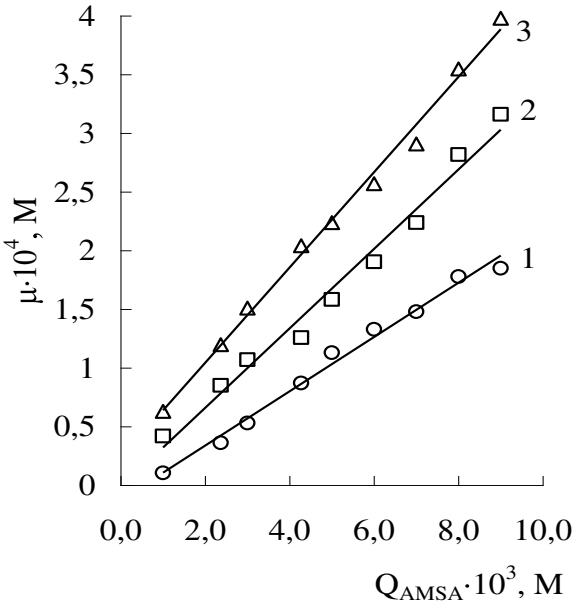


Рис. 6.20. Концентраційні залежності μ у системі AMSA – H_2O.
Т (К): 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308.

Таблиця 6.6

Значення параметрів у рівнянні (6.12)

Т, К	$A_i \cdot 10^6$ М	$B_i \cdot 10^2$	r^2	n
298	3,16	2,08	0,986	9
303	5,40	3,31	0,980	9
308	8,06	4,38	0,982	9

Використовуючи отримані дані, були розраховані константи іонізації AMSA (6.13) в області 298–308 К. Залежності pK_a (6.14) від μ (рис. 6.21) описуються рівнянням (6.15), параметри якого наведені у табл. 6.7.

$$K_a = \frac{[H_2NCH_2SO_3^-]\cdot[H^+]}{[H_2\overset{+}{N}CH_2SO_3^-]} \tag{6.13}$$

$$pK_a = -\lg K_a \tag{6.14}$$

$$pK_a = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu} \tag{6.15}$$

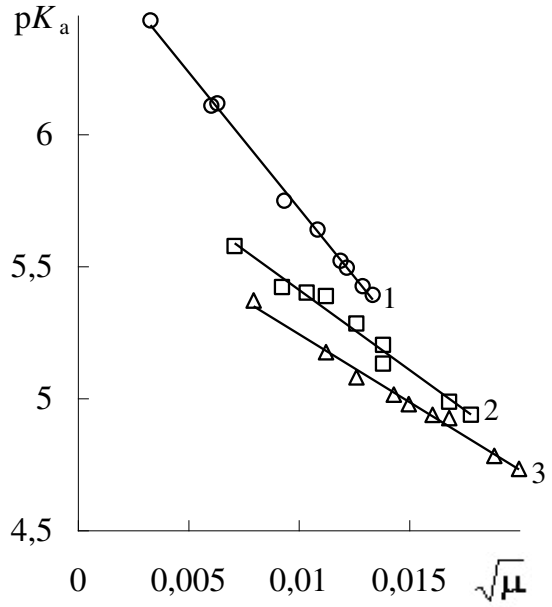


Рис. 6.21. Залежність pK_a від μ у системі AMSA – H_2O.
Т(К): 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308.

Таблиця 6.7

Значення параметрів у рівнянні (6.15)

Т, К	A_i	B_i	r^2	N
298	6,75	-103,3	0,997	9
303	6,02	-60,63	0,978	9
308	5,76	-51,46	0,991	9

Коефіцієнт A_i у рівнянні (6.15) є негативним десятковим логарифмом умовної термодинамічної константи іонізації AMSA, значення якої при 298 К відповідає pK_{aT} = 6,75 (табл. 6.7) [397], що відрізняється від такої, наведеної авторами [394,

396]. Це, очевидно, зумовлено відмінностями в постановці експерименту.

Умовна термодинамічна константа іонізації AMSA з підвищенням температури зростає, про що свідчать значення коефіцієнтів A_i у рівнянні (6.15) (табл. 6.7). Вплив концентраційної складової (B_i) на ступінь іонізації AMSA зменшується з ростом температури (табл. 6.7). Судячи з результатів кондуктометричного дослідження системи AMSA – H_2O (рис. 6.18*б*), збільшення температури від 298 до 313 К супроводжується підвищенням електропровідності системи внаслідок зростання ступеня дисоціації електролітів і (або) рухливості утворених іонів.

Дані по електропровідності водних розчинів AMSA [309] представляють результат кореляційного аналізу залежності величини λ ($Ом^{-1}·моль^{-1}·м^2$) від молярної концентрації AMSA у трьохпараметровій залежності за Шидловським (6.16), яка описує поведінку розчинів електролітів.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot Q^{0,5} + B_2 \cdot Q + B_3 \cdot Q^{1,5} \qquad (6.16)$$

Отримане при 298 К експериментальне значення молярної електропровідності AMSA λ_0 = 951 $Ом^{-1}·моль^{-1}·см^2$, причому іонізація AMSA з ростом її концентрації і температури збільшується [309].

Буферні розчини на основі амінометансульфокислоти та її N-похідних

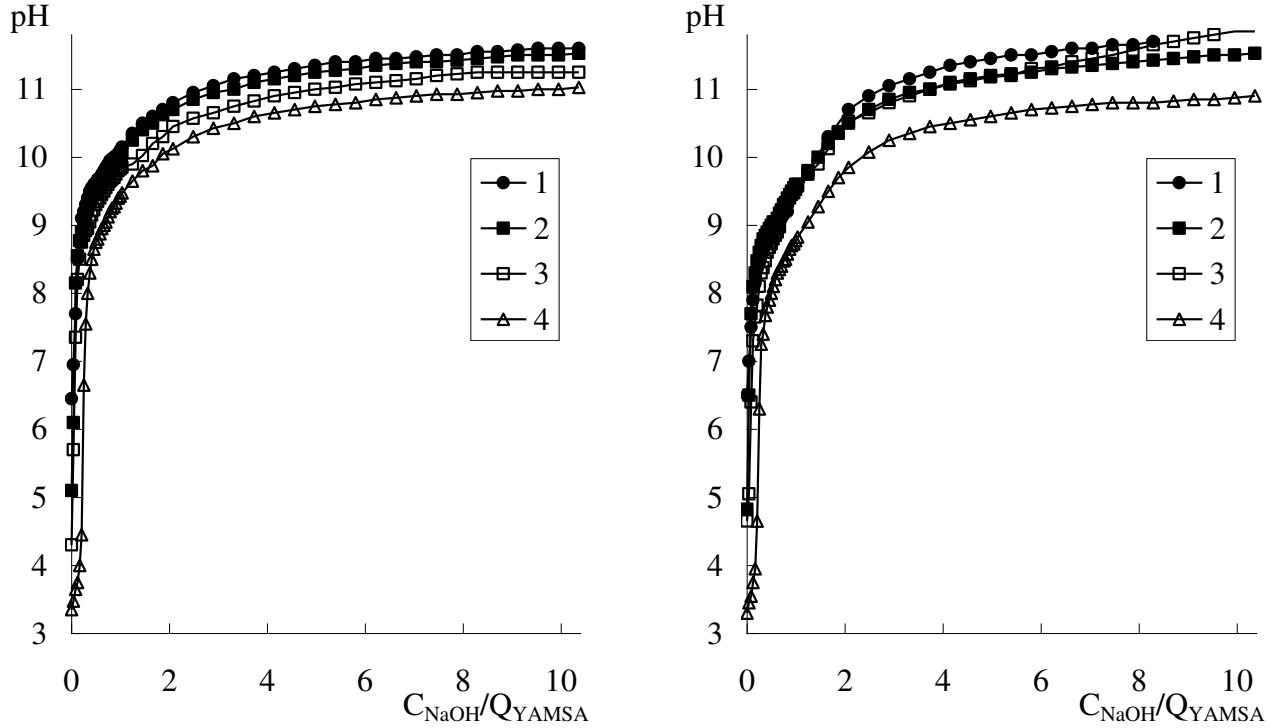
На основі даних pH-метрії (наприклад, рис. 6.22), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (6.8), (6.17)), матеріальний баланс по YAMSA (6.18) та умову електронейтральності (6.19), розраховано іон-молекулярний склад систем YAMSA – NaOH – H_2O (наприклад, рис. 6.23) в області 293–313 К [397–401].

$$Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^- \rightleftarrows YNHCH_2SO_3^- + H^+, \qquad (6.17)$$

де Y – CH_3 (**38**), $HOCH_2CH_2$ (**39**), $(CH_3)_3C$ (**42**), $C_6H_5CH_2$ (**45**) та *n*-$(C_6H_5NHCH_2)C_6H_4$ (**47**).

$$Q_{YAMSA} = [Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-] + [YNHCH_2SO_3^-] \qquad (6.18)$$

$$[YNHCH_2SO_3^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+] \qquad (6.19)$$



а *б*

Рис. 6.22. pH-метричні криві титрування водних розчинів MeAMSA (*а*) і HEAMSA (*б*) водним розчином NaOH. V^0_{YAMSA} = 20 мл C^0_{YAMSA} = 0,001 М; C^0_{NaOH} = 0,01 М. T, K: 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4.

Згідно з отриманими даними (рис. 6.23), у водних розчинах при C_{NaOH}/Q_{YAMSA} < 0,5 YAMSA існують переважно у вигляді цвіттер-іонів (крива 2).

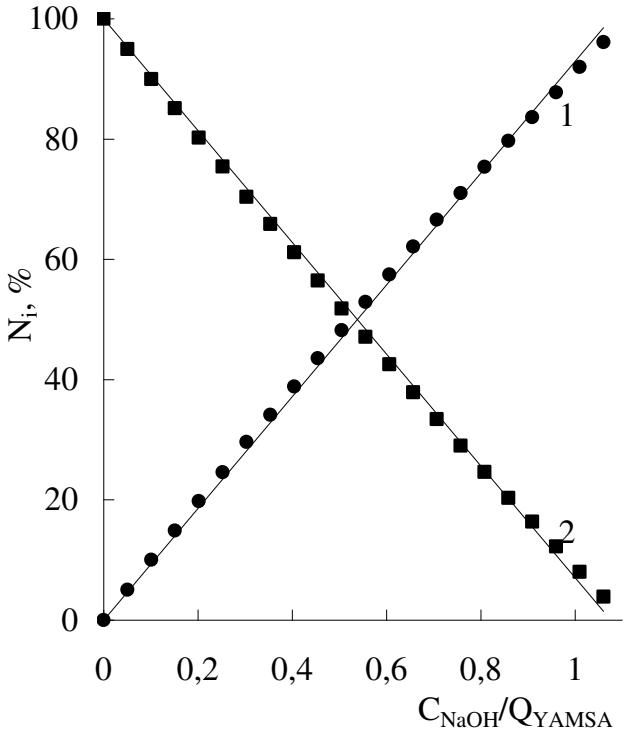


Рис. 6.23. Діаграми часткового розподілу різних форм компонентів у системі $HO(CH_2)_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ – NaOH – H_2O залежно від C_{NaOH}/Q_{YAMSA} при 293 К. N_i – мольна частка:

$$N_1 = \frac{[HO(CH_2)_2NHCH_2SO_3^-]}{Q_{YAMSA}};$$

$$N_2 = \frac{[HO(CH_2)_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-]}{Q_{YAMSA}}.$$

Вміст аніону $YNHCH_2SO_3^-$ (крива 1) прямо пропорційний відношенню C_{NaOH}/Q_{YAMSA} відповідно до рівняння (6.20), параметри якого наведені в табл. 6.8.

$$N_1 = A_i \cdot C_{NaOH}/Q_{YAMSA} \quad (6.20)$$

Таблиця 6.8

Значення параметрів у рівнянні (6.20) при 293 К

YAMSA	A_i	r^2	N
HEAMSA	92,95	0,998	21
t-BuAMSA	82,08	0,994	21
BzAMSA	98,32	0,999	21
PhAMPhAMSA	99,99	0,998	21

Використовуючи отримані дані, були розраховані константи іонізації YAMSA (6.17). Залежності pK_{YAMSA} від C_{NaOH}/Q_{YAMSA} наведені на рис. 6.24. Через те, що залежності $pK_{YAMSA} = f\,(C_{NaOH}/Q_{YAMSA})$ мають різний характер (рис. 6.24) [399, 400], для порівняння сили досліджених YAMSA були обрані значення їхніх pK_{YAMSA} (табл. 6.9) в ізоелектричній точці при $\frac{[YNHCH_2SO_3^-]}{[Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-]} = 1$ (рис. 6.23). Слід зазначити, що при цих умовах μ усіх досліджуваних систем дорівнює $4{,}75 \cdot 10^{-4}$ М. З підвищенням сили нітрогенвмісних основ

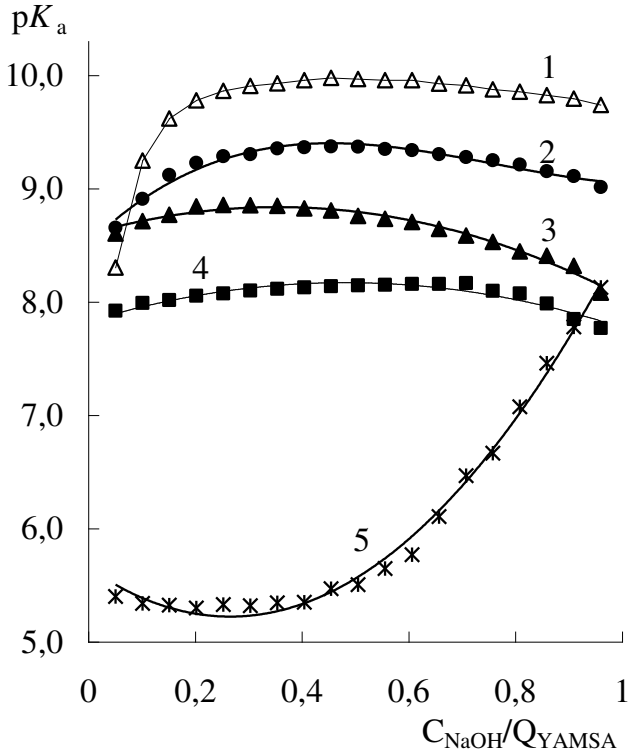


Рис. 6.24. Концентраційні залежності pK_a у системах YAMSA – NaOH – H_2O при 293 К. YAMSA: *t*-BuAMSA – 1; HEAMSA – 2; BzAMSA – 3; TRISH-HMS – 4; PhAMPhAMSA – 5.

(pK_a) сила відповідних їм кислот (pK_{YAMSA}) знижується. Зазначена залежність описується рівнянням (6.23).

$$K_{YAMSA} = \frac{[YNHCH_2SO_3^-]\cdot[H^+]}{[Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-]}, \quad (6.21)$$

$$pK_{YAMSA} = -\lg K_{YAMSA}. \quad (6.22)$$

$$pK_{YAMSA} = 2{,}27 + 0{,}73\cdot pK_a;\ r^2 = 0{,}942;\ n = 7 \quad (6.23)$$

Зона ефективної буферної дії розчину ($pH_{буф}$) лежить в області pH, при якій $\frac{1}{10} \le \frac{[YNHCH_2SO_3^-]}{[Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-]} \le \frac{10}{1}$ [392] (табл. 6.9). На основі оцінки границь pH буферної дії аміносульфокислот виявлено, що за допомогою MeAMSA та TRISH-HMS можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень pH (6,8 – 7,8).

Таблиця 6.9

Кислотно-основні характеристики нітрогенвмісних основ та відповідних їм амінометансульфокислот при 293 К [400]

Основа	pK_a	YAMSA	pK_{YAMSA}	$pH_{буф}$	ΔpH/ΔT
NH_3	9,24	AMSA	9,75	5,95 – 11,75	0,0482
CH_3NH_2	10,63	MeAMSA	9,67	7,05 – 11,70	0,0423
$HOCH_2CH_2NH_2$	9,44	HEAMSA	9,36	7,83 – 9,91	0,0583
$(CH_3)_3CNH_2$	10,68	*t*-BuAMSA	9,96	9,06 – 10,29	0,0840
$C_6H_5CH_2NH_2$	9,33	BzAMSA	8,76	7,66 – 9,25	0,1235
$(HOCH_2)_3CNH_2$	8,07	TRISH-HMS	8,16	6,94 – 8,85	–
$C_6H_5NH_2$	4,63	PhAMPhAMSA	5,51	4,52 – 10,19	–

Буферна ємність розчину (π) визначається числом еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, що необхідно добавити для того, щоб змінити pH на одиницю [392]:

$$\pi = \frac{dC}{dpH}, \quad (6.24)$$

де dC – число молів доданої основи (OH^-), що викликало числено рівне збільшення концентрації основи ($YNHCH_2SO_3^-$) за рахунок присутньої у розчині спряженої кислоти ($Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$), згідно:

$$Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^- + OH^- \rightarrow YNHCH_2SO_3^- + H_2O \qquad (6.25)$$

Згідно даним, наведених на рис. 6.25, з ростом співвідношення $\Lambda = \frac{[YNHCH_2SO_3^-]}{[Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-]}$ буферна ємність систем з N-алкіл похідними (**39**, **42**, **45** і **46**) збільшується, а N-арил похідною (**47**) – зменшується. При $\Lambda \geq 0{,}7$ π симбатно змінюється відповідно до pK_{YAMSA}.

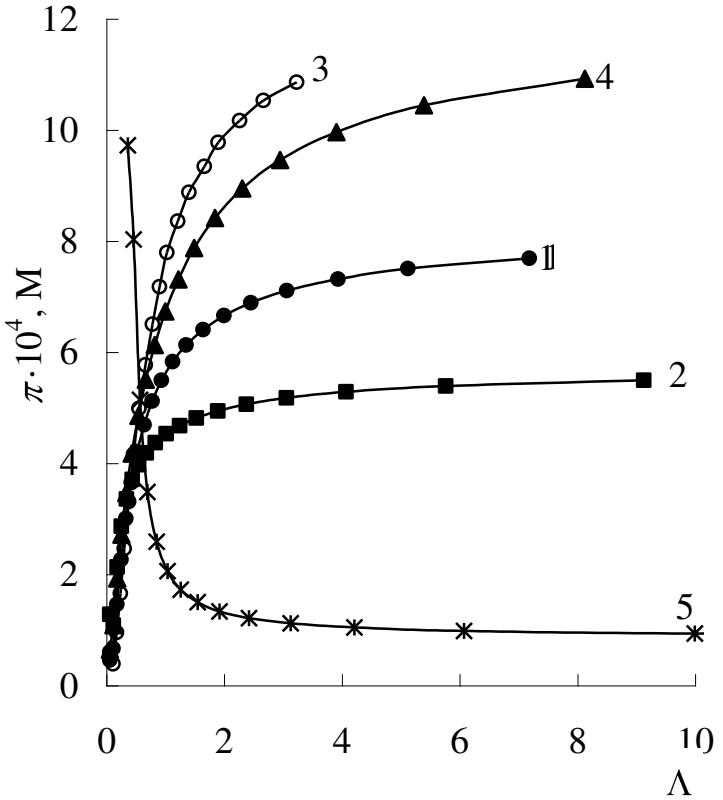


Рис. 6.25. Залежність π у системах YAMSA – NaOH – H_2O від співвідношення Λ при 293 К. YAMSA: *t*-BuAMSA – 1; BzAMSA – 2; HEAMSA – 3; TRISH-HMS – 4; PhAMPhAMSA – 5.

Термодинаміка дисоціації амінометансульфокислоти та її N-похідних

Залежності $pK_{YAMSA} = f$ (T) (рис. 6.26) описуються рівнянням (6.26), коефіцієнти якого наведені в табл. 6.10. Відповідно до [402, 403], значення термодинамі-

чних функцій для процесу кислотно-основної дисоціації амінометансульфокислот (6.17) можуть бути отримані рішенням рівнянь (6.27)-(6.29).

$$pK_{\text{Y-AMCK}} = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i \cdot T, \tag{6.26}$$

$$\Delta G = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - B_i \cdot T + C_i \cdot T^2) \tag{6.27}$$

$$\Delta H = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - C_i \cdot T^2) \tag{6.28}$$

$$\Delta S = \ln(10) \cdot R \cdot (B_i - 2 \cdot C_i \cdot T) \tag{6.29}$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса, Дж/моль; ΔH – зміна ентальпії, Дж/моль; ΔS – зміна ентропії, Дж/моль·К; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К).

Слід зазначити, що згідно з даними табл. 6.10 для вивчених кислот константи рівняння (6.26) A_i, B_i та C_i зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (6.30) та (6.31).

$$B_i = (-24{,}041 \pm 4{,}7455) + (6{,}6772 \pm 0{,}0250) \cdot 10^{-3} \cdot A_i;\ r^2 = 0{,}999 \tag{6.30}$$

$$C_i = (-4{,}9449 \pm 1{,}7083) \cdot 10^{-2} + (1{,}1141 \pm 0{,}0089) \cdot 10^{-5} \cdot A_i;\ r^2 = 0{,}998 \tag{6.31}$$

При цьому параметри рівняння (6.26) змінюються симбатно з електроноацепторною здатністю (χ_i) замісників при атомі N:

$$A_i = (-2{,}7984 \pm 0{,}2604) \cdot 10^{-6} + (1{,}5095 \pm 0{,}1474) \cdot 10^{-6} \cdot \chi_i;\ r^2 = 0{,}972 \tag{6.32}$$

Шляхом обробки вищенаведених даних були отримані значення термодинамічних функцій дисоціації кислот **37** – **39**, **42** і **45** в області температур 293 – 313 К (рис. 6.26*б-г*) [401, 404]. Згідно з розрахунковими даними (рис. 6.26*б*) функціональна залежність $\Delta G = f$ (T) для AMSA проходить через мінімум (подібно [403]), а для сполук **38**, **39**, **42** і **45** – через максимуми. Рішення рівняння (6.33) дозволяє розрахувати температуру ($T_{екстр.}$, К), при якій константа дисоціації кислоти набуває екстремального значення, а ΔH – нульового (табл. 6.11).

$$T_{\text{екстр.}} = \sqrt{\frac{A_i}{C_i}} \tag{6.33}$$

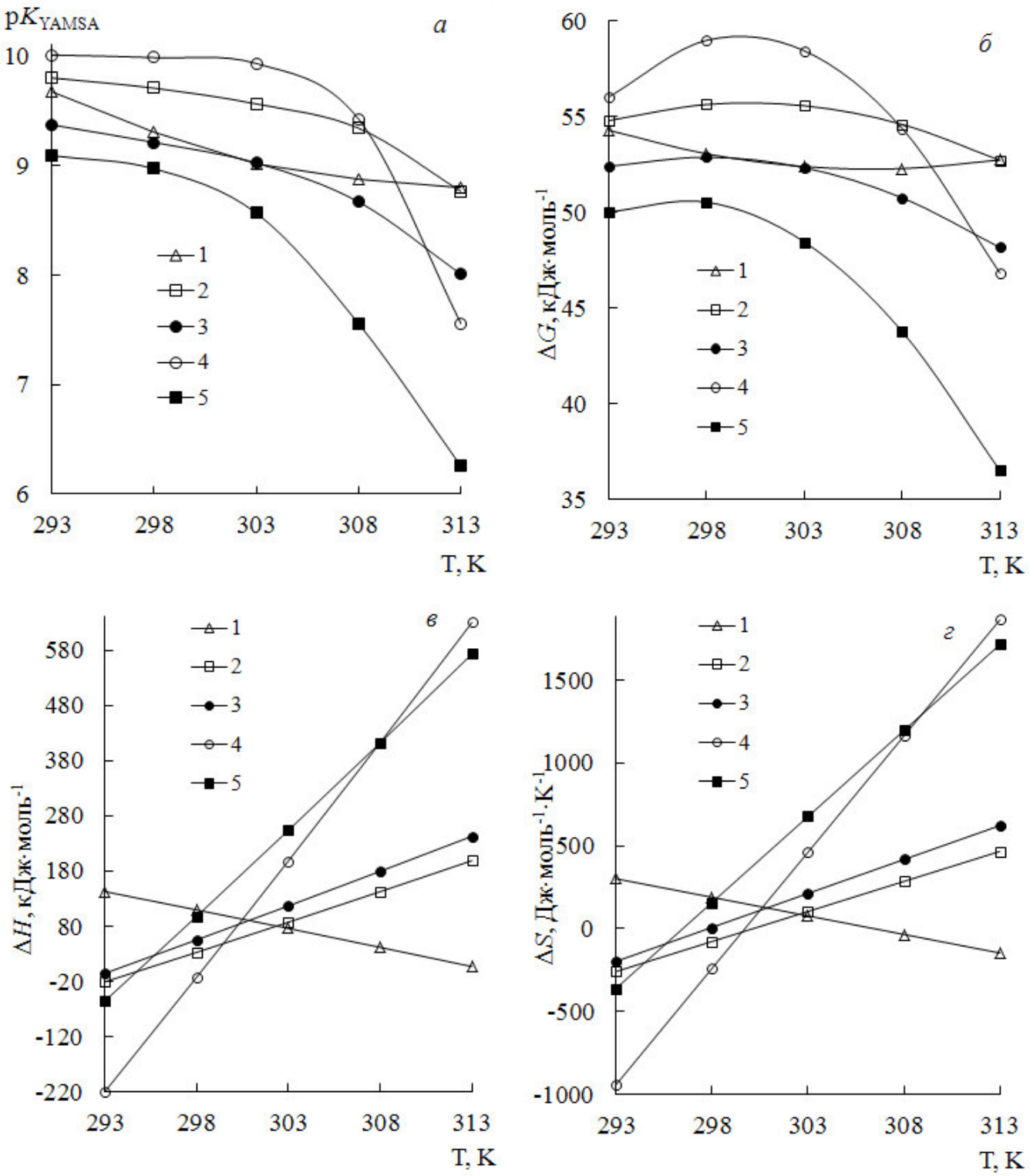


Рис. 6.26. Температурні залежності pK_{YAMSA} (*а*) та термодинамічних функцій (ΔG – *б*; ΔH – *в*; ΔS – *г*) аміносульфокислот в ізоелектричній точці при $\mu = 4{,}75 \cdot 10^{-4}$ М. YAMSA: **37** – 1; **38** – 2; **39** – 3; **42** – 4; **45** – 5.

Для N-H кислот (**37** – **39**, **42** і **45**) розраховані значення $T_{екстр.}$ (табл. 6.10) знаходяться у межах нормального діапазону температур рідкого стану води, що характерно для більшості слабких кислот [403]. N-алкілування AMSA призводить до

пониження $T_{екстр.}$ на ~ 19 К та істотно не залежить від природи N-замісника. Крім того, значення $T_{екстр.}$ для N-алкіл похідних AMSA знаходяться близько до кімнатної температури (~ 293 К), що характерно для гомологічного ряду карбонових кислот ($C_1 – C_4$) [403].

Судячи з наведених в [167, 393, 405, 406] даних, значення термодинамічних функцій дисоціації різних кислот залежать від їхньої природи, температури та іонної сили. У даній роботі для обробки були використані дані експерименту, в якому для створення іонної сили додатково фонові електроліти не вводилися; для розрахунків значення pK_{YAMSA} на нульову іонну силу не екстраполювалися (на відміну від [393, 405–408]); використовувалися значення pK_{YAMSA} в ізоелектричної точці при постійній μ. Очевидно, у зв'язку з цим спостерігаються абсолютні значення ентальпії і ентропії у деяких випадках в десятки разів більші абсолютних значень ентальпій і ентропій для інших аміноалкансульфокислот, наведених в [393, 405, 406, 408]. Тому значення ΔC_p у даній роботі не наведено.

Із зростанням температури значення ΔH і ΔS дисоціації AMSA знижуються, а сполук **38**, **39**, **42** і **45** – навпаки, підвищуються, причому, для AMSA при $T < T_{екстр.}$ реакція (6.17) ендотермічна, а при $T > T_{екстр.}$ – екзотермічна. При N-алкілуванні AMSA спостерігається протилежна залежність. Крім того, коефіцієнти у рівнянні (6.26) для AMSA мають додатні значення, а для інших кислот – від'ємні (табл. 6.10). Величина кута нахилу ΔS (T) – залежності відповідно до рівняння (6.29) прямо пропорційна коефіцієнту C_i, який змінюється симбатно з електронегативністю N-алкілзамісника (табл. 6.11).

Так само як і для багатьох фізико-хімічних процесів [12, 122, 124, 167, 409], у разі дисоціації AMSA та її N-алкілованих похідних спостерігається ентальпійно-ентропійна компенсація (наприклад, рис. 6.27), яка полягає в тому, що посилення взаємодії між молекулами призводить до зниження конфігураційної свободи системи, отже, до зниження ентропії [404]. Компенсаційний ефект виражається рівнянням (6.34), параметри якого наведені у табл. 6.11.

Таблиця 6.10

Значення параметрів рівняння (6.26), електронегативності (χ), $T_{екстр.}$ та р$K_{екстр.}$

Кислота	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$C_i \pm \Delta C_i$	r^2	χ_i [410]	$T_{естр.}$, К	р$K_{экстр.}$
AMSA	57708±4100	358,80±27,01	0,58541±0,04471	0,999	1,891	314,0	8,80
MeAMSA	-82380±22002	-568,36±145,34	-0,94685±0,23992	0,984	1,810	295,0	9,79
HEAMSA	-92177±19622	-637,57±129,62	-1,0704±0,2139	0,993	1,787	293,5	9,35
t-BuAMSA	-325980±1325	-2195,9±8,8	-3,6633±0,0144	0,999	1,658	298,3	10,35
BzAMSA	-235500±980	-1606,5±6,5	-2,7093±0,0110	0,999	1,675	294,8	8,95

Таблиця 6.11

Значення параметрів рівняння (6.34) та фізико-хімічні властивості амінометансульфокислот

Кислота	$\alpha_i \pm \Delta\alpha_i$, кДж·моль$^{-1}$	$T_{ізо} \pm \Delta T_{ізо}$, К	r^2	*MR*, Å [400]	lgP_{ow} [400]	*V*, Å^3
AMSA	51,85 ± 0,30	303,0 ± 1,7	0,999	19,38	-0,67	192,8 [375]
MeAMSA	56,44 ± 0,47	303,0 ± 1,7	0,999	24,15	-0,27	506,8 [411]
HEAMSA	53,37 ± 0,61	303,0 ± 1,7	0,999	30,44	-0,71	637,3 [384]
t-BuAMSA	61,97 ± 0,19	303,0 ± 1,7	0,999	37,95	0,57	826,0 [385]
BzAMSA	51,05 ± 1,70	303,0 ± 1,7	0,999	48,76	1,51	946,9

Примітка: *MR* – молярна рефракція; P_{ow} – коефіцієнт розподілу в системі октанол – вода; *V* – молярний об'єм.

$$\Delta H = \alpha_i + T_{izo} \cdot \Delta S \qquad (6.34)$$

Згідно з отриманими даними (табл. 6.11) “ізотермодинамічна температура” (T_{izo}) для досліджених аміносульфокислот, як і у випадку етаноламінів [404], дорівнює 303 К з високим коефіцієнтом кореляції. Вільний член (α_i) у рівнянні (6.34) коливається в межах 51,1 ÷ 62,0 кДж·моль$^{-1}$; чіткої залежності α_i від молярної рефракції, ліпофільності та молярного об’єму не спостерігається (табл. 6.11). У підсумку, зменшення значення χ_i алкільного радикалу (табл. 6.10) підвищує вплив температури на значення ΔG, ΔH і ΔS (рис. 6.26).

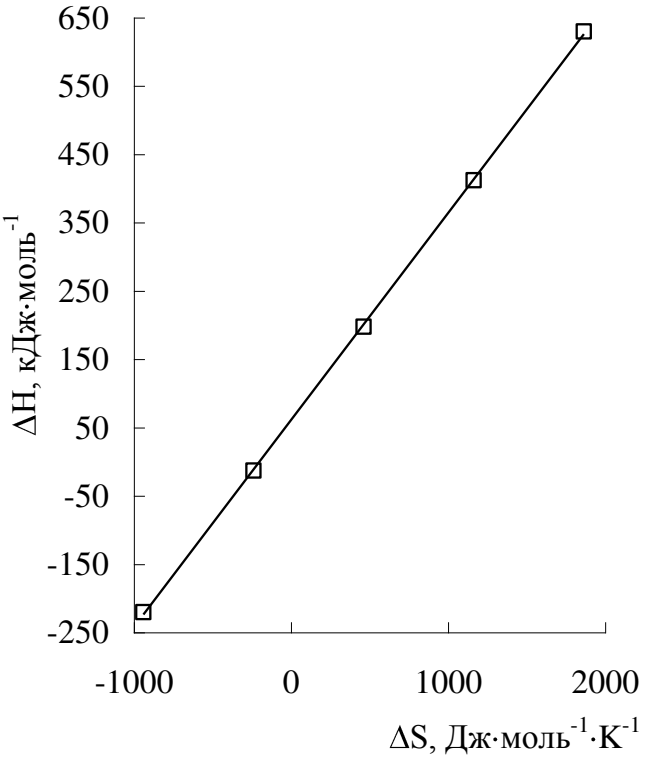


Рис. 6.27. Ентальпійно-ентропійна компенсація при дисоціації AMSA

Необхідно відзначити, що зазначені в даній роботі взаємні залежності між коефіцієнтами у рівнянні (6.26), а також їх кореляції з електроакцепторними властивостями замісників у атома N у ряді аміноалкансульфокислот наведені вперше; у літературі не виявлено описання подібних фактів. Крім того, більшість дослідників [405, 407, 408] порівнюють термодинамічні функції дисоціації аміноалкансульфонових кислот при одній температурі (298 К).

Отже, N-алкілування AMSA призводить до зміни знака температурних залежностей ΔH і ΔS дисоціації в ізоелектричній точці на протилежний. Посилення електронодонорних властивостей алкільного замісника у атома N амінометансульфокислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей ΔH (T) і ΔS (T), що в свою чергу негативно позначається на ΔG (T)–залежності. Зазначена дія частково послаблюється за рахунок ентальпійно-ентропійної компенсації.

6.3. Висновки до розділу 6

1. У результаті процесів гідролітичної трансформації органічної основи у присутності SO_2 утворюються сполуки, в яких відбувається ковалентне зв'язування атома S з атомом карбону (HMTA, 1,3,5-три-(алкіл)гексагідротриазин) або нітрогену (тіокарбамід); або SO_2 виступає як каталізатор (ацетамід), ініціатор полімеризації (акриламід). Дані реакції спрощують методи отримання відомих сполук і дозволяють добувати нові, які є перспективними фармацевтичними препаратами, компонентами буферних розчинів для проведення біологічних і біохімічних досліджень тощо.
2. Наявність зони буферної дії водних розчинів N-(2-гідроксиетил)похідної AMSA дозволяє підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень pH. N-алкілування AMSA призводить до зміни знаку температурних залежностей ΔH і ΔS дисоціації в ізоелектричній точці на протилежний. Посилення електронодонорних властивостей алкільного замісника у атома N амінометансульфокислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей ΔH (T) і ΔS (T), що в свою чергу негативно позначається на ΔG (T)–залежності. Зазначена дія частково послаблюється за рахунок ентальпійно-ентропійної компенсації.

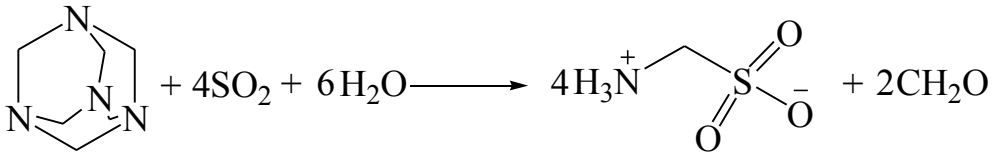
РОЗДІЛ 7
ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ

7.1. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення

Волокнисті хемосорбенти в силу низки причин є найприйнятнішими матеріалами для здійснення процесів санітарної очистки повітря від різних газоподібних токсикантів. Для спорядження протигазових легких респіраторів раніше традиційно застосовувались протигазові елементи (**ПГЕ**), виготовлені із коштовних ІВМ (аніонітів або катіонітів) виробництва Росії (марка “VION”) та Білорусії (марки “PANION” та “Fiban”) [16, 17, 412, 413].

Інший підхід реалізується при використанні для зазначеної мети так званих “ІВХС”, поглинання шкідливого газу якими, на відміну від ІВМ, відбувається не за рахунок активних груп, що ковалентно зв’язані з молекулами волокна, а реагентом, нанесеним на поверхню волокнистого носія. Імпрегнуючими реагентами, залежно від природи газоподібних полютантів, виступають водні розчини певних речовин, що забезпечують хімічне зв’язування в результаті реакцій нейтралізації, окислення-відновлення і комплексоутворення [19, 171-173, 414, 415].

Для одержання ІВХС кислих газів спочатку застосовувались карбонат натрію та НМТА, маючи однак свої певні недоліки, такі як нерівномірна адгезія і осипання хемосорбентів з носіїв, а також пасивація поверхні хемосорбенту твердими продуктами реакцій. У випадку НМТА побічним продуктом реакції (7.1) є формальдегід, який реєструється за шаром ПГЕ, у зв’язку з чим, застосування ІВХС з нанесеним НМТА може бути рекомендовано для очистки повітря тільки від SiF_4, HF, HCl та Cl_2 [415].



(7.1)

Були зроблені спроби використання в якості модельних хемосорбентів N-вмісних органічних основ, таких як MEA, MMEA, DEA, MDEA та TEA, а також PEPA [174, 175, 416–418].

При хемосорбції оксиду сірки (IV) вказаними хемосорбентами утворюються згідно рівнянь (7.2) – (7.4) нелеткі амонієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти [172, 195, 196, 253, 260–262, 300, 354; розділ 3].

$$SO_2 + nH_2O + 2AM \rightarrow (AMH)_2SO_3 + (n\text{-}1)H_2O, \quad (7.2)$$

$$(AMH)_2SO_3 + (n\text{-}1)H_2O + SO_2 \rightleftarrows 2(AMH)HSO_3 + (n\text{-}2)H_2O, \quad (7.3)$$

$$2(AMH)HSO_3 + (n\text{-}2)H_2O \rightleftarrows (AMH)_2S_2O_5 + (n\text{-}1)H_2O. \quad (7.4)$$

Причому вода є не лише реакційним середовищем, в якому здійснюються масообмінні та хемосорбційні процеси, але й активним реагентом [415, 419].

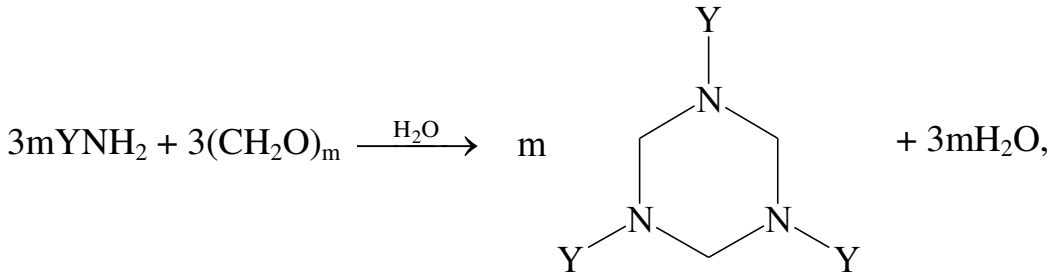
Нажаль, тривалі випробування показали недоцільність виробництва ІВХС на основі етаноламінів, оскільки навіть при кімнатній температурі при проходженні крізь ПГЕ повітря збагачується парами етаноламінів і набуває специфічний неприємний запах. Тому в подальшому в якості імпрегнованого реагенту було запропоновано використовувати поліетиленполіамін (PEPA) – стійку до кислотно-каталізованого гідролізу сполуку з великою молекулярною масою у складі макромолекул якої є первинні і вторинні аміногрупи (NH_2-(CH_2-CH_2-NH-)$_n$-H, де n=5-7), що знаходиться на поверхні носія у рідкому стані.

За результатами досліджень [172, 175, 180, 181] у порівняних умовах ($\varphi_{ГПС}$ = 60÷70 %, $T_{ГПС}$ = 297 К, $V_{ГПС}$ = 2,0 см/с, C_{SO_2} = 20 ÷ 1000 мг/м^3, Q_{PEPA} = 3,45 ммоль/г) ІВХС-PEPA має кращі захисні показники (ДА ≅ 1,38 ммоль(SO_2)/г), ніж хемосорбенти, одержані з використанням соди, НМТА та етаноламінів, а також ІВМ марки “VION” та “Fiban” (ДА = 0,263 ÷ 0,422 ммоль(SO_2)/г).

Відомо [146, 420–426], що в якості хемосорбентів кислих газів можуть бути використані продукти взаємодії первинних амінів з формальдегідом, амонієві солі амінів (карбоксилати, фосфати тощо) у вигляді водних розчинів та іонних рідин, водні розчини комплексних сполук 3d-металів (Co(II, III), Fe(II, III), Cu(II) тощо) з

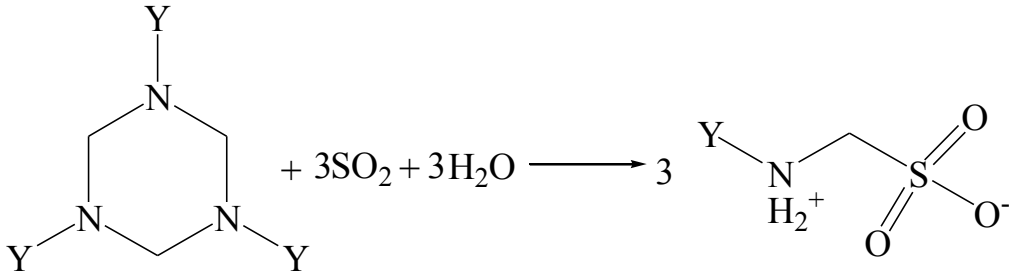
АМ. У зв'язку з цим було здійснено дослідження щодо їх можливості застосування у якості сировини для виготовлення ІВХС.

Зокрема, використання водного розчину 1,3,5-три-(гідроксиетил)гексагідротриазину, отриманого згідно реакції (7.5) [386, 427]:



(7.5)

дозволило одержати ІВХС з ДА = 0,146 ÷ 0,360 ммоль(SO_2)/г, у 1,46 ÷ 2,15 раз більшою і, до того ж, з кращими експлуатаційними характеристиками ніж у ІВХС на основі МЕА [178]. При хемосорбції оксиду сульфуру (IV) вказаним ІВХС внаслідок конденсації [реакція (7.6)] утворюється HEAMSA, в якій реалізується ковалентне N-C-S зв'язування [384], на відміну від гідросульфіту моноетаноламонію, який схильний до гідролітичного розкладу [300, 354].



(7.6)

де Y – гідроксиетил.

Для приготування ІВХС також були використані продукти комплексоутворення АМ з 3d-металами (Ni(II) і Cu(II)) [173, 179, 427, 428] та солеутворення АМ з амінокислотами (наприклад, [189, 427, 429]) і багатоосновними кислотами, у яких pK_{a1} більше, ніж pK_{a1} сірчистої кислоти (1,86; ортофосфорною (pK_{a1} = 2,12), лимонною (pK_{a1} = 3,13)) [188, 427, 430]. Отримані зразки хемосорбентів володіли біфункціональними властивостями, що дозволило отримати одношарові імпортозаміщуючі ІВХС-амфоліти (ІВХС-А) респіраторного призначення, які, в залежності від обставин, здатні поглинати кислі або основні гази (пари), наприклад оксид сірки (IV) та амоніак – основні забруднювачі атмосфери робочих зон і прилеглих територій коксохімічних підприємств України [431].

Поглинальна здатність отриманих ІВХС на основі комплексів АМ з 3d-металами по відношенню до SO_2 обумовлена гідролітичним руйнуванням зв'язків між іонами 3d-металів (наприклад, Ni^{2+}) і молекулами МЕА [реакції 7.7, 7.8] з подальшим утворенням амонієвих сульфітів, гідросульфітів і піросульфітів згідно реакцій (7.2) - (7.4) [173, 432]:

$$[Ni(AM)_n(H_2O)_{6-2n}]Cl_2 \xrightarrow{H_2O} [Ni(AM)_n(H_2O)_{6-2n}]^{2+} + 2Cl^- \quad (7.7)$$

$$[Ni(AM)_n(H_2O)_{6-2n}]^{2+} + 2nH_2O \underset{\leftarrow}{\overset{H_2O}{\rightarrow}} [Ni(H_2O)_6]^{2+} + nAM \quad (7.8)$$

Згідно даним, наведеним у [173, 433, 434], найкращим чином у якості амфоліту проявляє себе зразок, отриманий шляхом просочення носія водним розчином при співвідношенні Ni : МЕА = 1 : 1. Вказаний ІВХС-А використовується для виготовлення ПГЕ полегшених газопилозахисних респіраторів.

В результаті взаємодії H_3PO_4 та МЕА при отриманні ІВХС-А [188] при оптимальному молярному співвідношенні компонентів $\nu(H_3PO_4)$: ν(МЕА) = 1,85 : 2,00 перебігають наступні процеси :

$$HOCH_2CH_2NH_2 + H_3PO_4 \rightarrow [HOCH_2CH_2NH_2](H_2PO_4) \quad (7.9)$$

$$HOCH_2CH_2NH_2 + [HOCH_2CH_2NH_2](H_2PO_4) \rightarrow [HOCH_2CH_2NH_2]_2(HPO_4) \quad (7.10)$$

$$[HOCH_2CH_2NH_2](H_2PO_4) \rightarrow [HOCH_2CH_2NH_2]^+ + H_2PO_4^- \quad (7.11)$$

$$[HOCH_2CH_2NH_2]_2(HPO_4) \rightarrow 2[HOCH_2CH_2NH_2]^+ + HPO_4^{2-} \quad (7.12)$$

При цьому молярне співвідношення $[H_2PO_4^-]:[HPO_4^{2-}]$ = 1,70 : 0,15.

Поглинання кислого газу – оксиду сірки (IV) протікає відповідно до наступного рівняння:

$$SO_2 + H_2O + HPO_4^{2-} \rightarrow HSO_3^- + H_2PO_4^- \quad (7.13)$$

$$SO_2 + H_2O + H_2PO_4^- \rightarrow HSO_3^- + H_3PO_4 \quad (7.14)$$

Засоби індивідуального захисту органів дихання (**ЗІЗОД**), споряджені ПГЕ з ІВХС-А можна рекомендувати в якості штатних для використання робочими та інженерно-технічним персоналом багатопрофільних хімічних комбінатів з цехами, де повітря забруднене кислими та/або основними газами та парами, а також

цивільним населенням в умовах надзвичайних ситуацій, коли невідома природа газоподібних токсикантів.

Суттєвий недолік відомих фільтруючих респіраторів, призначених для захисту від токсичних кислих газів, – неможливість своєчасного визначення моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності ПГЕ – фіксації проскоку сорбтиву у підмасковий простір.

Тому в подальшому були розроблені хемосорбенти кислих газів ІВХС-І, “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності яких можливо візуально визначити за зміною забарвлення ПГЕ з оберненої до обличчя сторони під час “проскоку” сорбтиву. Вони одержані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами АМ, до складу яких додавались кислотно-основні індикатори з інтервалом переходу забарвлення у межах pH 5,0 ÷ 9,2 [176, 177, 182, 183, 187, 189].

Розроблено індикаторний двошаровий хемосорбційний матеріал-амфоліт ІВХС-АІ [435], хемосорбційний шар якого виготовляється з волокнистого матеріалу просоченого водними розчинами МЕА і хлориду нікелю (ІІ), а дублюючий – з віскозних волокон, на котрі нанесено змішаний кислотно-основний індикатор (суміш фенолового червоного з бромкрезоловим зеленим) з інтервалом переходу забарвлення у межах pH = 6,8 ÷ 7,4. Розроблено одношаровий ІВХС-АІ [190], виготовлений з голкопробивного нетканого матеріалу, просоченого водним розчином, що містить МЕА, ортофосфорну кислоту і вказаний вище змішаний кислотно-основний індикатор.

Розроблено технологічний регламент на виготовлення ІВХС-АІ (ТР 06-07-2018), Технічні умови ТУ У 28.2-01530125-050:2018 “Імпрегнований волокнистий хемосорбент-амфоліт пролонгованої дії з індикацією «спрацьовування» поглинальної ємності «ХА-І»” (Додаток А); отримано Висновки державної санітарно-епідеміологічної експертизи Держпродспоживслужби України №602-123-20-2/36566 від 28.08.2018р. на ТУ У 28.2-01530125-050:2018 та №602-123-20-1/46726 від 19.11.2018 р. на виріб.

Отримано позитивні відгуки працівників ПАТ “Авдіївський коксохімічний завод” (м. Авдіївка), ПАТ “Український графіт” (м. Запоріжжя), ПАТ “Дніпровський металургійний комбінат” (м. Дніпродзержинськ) щодо захисних, експлуатаційних і ергономічних характеристик газопилозахисних фільтруючих респіраторів, споряджених ПГЕ з ІВХС, ІВХС-І та ІВХС-А (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

Легкі фільтруючі газопилозахисні респіратори, що споряджуються ПГЕ з ІВХС [178, 188, 429], ІВХС-А [179, 186], ІВХС-І [182, 185] та ІВХС-АІ [190, 415, 435–437]

Найменування, тип, клас респіратора (відповідність вимогам), технічні умови на виробництво		Захисна функція
ТУ У 28.2-01530125-037:2015	**«ЕОЛ»** FME1P2 (ДСТУ EN 1827-2001)	Кислі гази і пари кислот; аеродисперсні частинки
	«ЕОЛ» FMA1E1K1P2 (ДСТУ EN 1827-2001)	Пари органічних сполук з точкою кипіння вище 65°С; оксид сірки (IV), інші кислі гази, амоніак і пари азотовмісних органічних основ, аеродисперсні частинки різного походження

7.2. Антиоксидантна, протигрипозна та антистафілококова активність амінометансульфокислоти та її N-похідних

Аміноалкансульфокислоти є важливим в прикладному відношенні класом N-, S-вмісних органічних сполук, інтерес до яких зумовлений їхніми специфічними фізико-хімічними властивостями (розділ 6.2.3) і широким спектром біологічної активності [438, 439]. Так, в медицині використовується 2-аміноетансульфокислота (таурин) при дистрофічних порушеннях сітківки і травматичних ураженнях тканин ока, для стимуляції відновлювальних процесів при травмах рогівки, як метаболічний засіб для поліпшення стану хворих з хронічною серцевою недостатністю [440]. Таурин є компонентом численних біологічно активних добавок до харчових продуктів і активно вивчається як потенційний лікарсь-

кий засіб для лікування захворювань серцево-судинної системи, епілепсії, хвороби Альцгеймера, алкоголізму, уражень печінки [441, 442], а також як антиоксидант при діабеті [443, 444]. Відомі приклади вивчення противірусної активності (по відношенню до вірусів бронхіту, коров'ячої віспи, паротиту, герпесу і грипу) аміноалкансульфокислот обмежені поодинокими публікаціями [390, 445], що робить актуальним пошук ефективних противірусних агентів серед нових представників сполук зазначеного класу. Слід також зазначити, що антиоксидантні властивості AMSA та її похідних раніше не вивчались. Метою даного етапу роботи є вивчення противогрипозної і антиоксидантної активності синтезованих за оригінальними методиками [розділ 6.2.1] AMSA та її N-алкілованих похідних.

Для AMSA (**37**) та її N-метил (**38**), N-(2-гідрокси)етил (**39**), N-*н*-пропіл (**40**), N-*трет*-бутил (**42**) і N-бензил (**45**) похідних (у вигляді натрієвих солей) оцінена гостра токсичність на щурах-самцях та мишах-самцях при пероральному і внутрішньочеревному шляхах введеннях [446, 447]. У дозах (≤ 5000 мг/кг), що досліджувались, при пероральному введенні вказані солі не призводили до загибелі тварин. Згідно отриманим значенням внутрішньоочеревинного $ЛД_{50}$ (миші) сполуки розташовуються в ряд: *n*-$C_3H_7NHCH_2SO_3Na$ (2110 мг/кг) < $CH_3NHCH_2SO_3Na$ (2920 мг/кг) < *t*-$C_4H_9NHCH_2SO_3Na$ (3020 мг/кг) < $NH_2CH_2SO_3Na$ (3470 мг/кг), отже вони належать до V класу токсичності (за класифікацією К.К. Сідорова) [448], тобто до практично нетоксичних сполук.

Згідно з отриманими даними (табл. 7.3), AMSA та її N-похідні проявляють порівняно низьку АОА у порівнянні з аскорбіновою кислотою і кверцетину (**Qu**) ($0{,}161\cdot10^{-3}$ М та $0{,}556\cdot10^{-3}$ М, відповідно), що узгоджується з зазначеними раніше [442] незначними антиоксидантними властивостями таурину. Додавання до водного розчину Qu еквімолярної кількості амінометансульфокислот **37** – **39**, **42**, **45** та **47** призводить до посилення АОА. При цьому в разі **45** спостерігається адитивний ефект (ΔАОА = АОА); **37**, **38** та **42** – ΔАОА < АОА; **39** та **47** – синергетичний ефект (ΔАОА> АОА). Додавання сполук **37** – **39**, **42**, **45** та **47** до водного розчину аскорбінової кислоти практично не впливає на величину АОА.

Дослідження токсичності AMSA та її N-похідних на тканинній культурі ХАО показали, що сполуки **37** – **39**, **42** та **45** у дозі 10^{-2} М надавали цитотоксичну дію на тканину ХАО [446, 449, 450]. Оскільки саме на цій моделі в подальшому повинна була визначатись противірусна активність, то для подальшого дослідження протигрипозної активності використовували розведення зразків на глюкозо-желатиновому підтримуючому середовищі в концентрації 10^{-3} М.

Таблиця 7.3

Антиоксидантна активність амінометансульфокислот*

Сполука	**37**	**38**	**39**	**42**	**45**	**47**
АОА·10^3, М	0,025	0,025	0,034	0,044	0,016	0,025
ΔАОА·10^3, М	0,008	0,016	0,053	0,016	0,016	0,039

* АОА – антиоксидантна активність водних розчинів сполук (С = 10^{-3} М); ΔАОА = $АОА_2$ – $АОА_{Qu}$; $АОА_2$ – антиоксидантна активність системи “амінометансульфокислота – кверцетин – вода” ($C_{YAMSA} = C_{Qu} = 10^{-3}$ М).

Досліджувані синтезовані сполуки (**37**–**39**, **42** та **45**) попередньо розчиняли в DMSO, кінцева концентрація якого становила 10 мг/мл, а потім готували розведення зразків на підтримуючому глюкозо-желатиновому середовищі в концентрації 10^{-3} М.

На середовищі, що містить (дослід), або яке не містить (контроль) зразок, розводили вірус-містку рідину, з попередньо визначеним інфекційним титром. При цьому вміст вірусу в розведеннях повинен був бути не нижче 100 $ТІД_{50}$. Десятикратними розведеннями вірусвмісного матеріалу інфікували фрагменти ХАО, які знаходились у полістиролових планшетах. Після інкубування у термостаті протягом 24 год. при 37 ^{0}С контрольні та дослідні зразки окремо об’єднувалися, і в них визначали титр інфекційного вірусу. Після 48 год. термостатування при 37 ^{0}С визначали титр вірусу за результатами реакції гемаглютинації [225, 226].

Віруліцидну дію зразків на позаклітинний вірус грипу визначали таким чином. Вірусвмісну рідину розводили до концентрації 10^{-4} М на глюкозо-желатиновому середовищі, що містило (дослід), або що не містило (контроль) зразку певній концентрації. Після цього зразки витримували при 4 ^{0}С протягом 20

год., потім зразки термостатували протягом 2 год. при 37 ^{0}C і у них визначали інфекційний титр, як описано вище [225, 226].

Результати експериментів показали, що сполуки **37** і **38** пригнічували у значній мірі репродукцію вірусу грипу штаму А/Гонконг/1/68 (H3N2), знижуючи її тільки на 0,5 і 0,83 lgТІД$_{50}$ відповідно в порівнянні з контролем (табл. 7.4).

Таблиця 7.4

Противірусна активність амінометансульфокислот по відношенню до вірусу грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) и A/PR/8/34 (H1N1) на тканинній культурі ХАО

Сполука	Молярна маса, г/моль	МТД$_{50}$, М	Δ lgТІД$_{50}$		
			1*	2**	3**
37	111,1	>10^{-3}	0,50	…	1,25
38	125,2	>10^{-3}	0,83	…	0
39	155,2	>10^{-3}	-0,33	…	-0,58
42	167,2	>10^{-3}	1,50	2,17	-0,25
45	201,3	>10^{-3}	4,08	1,67	0,67
Таміфлю	312,4	>10^{-2}	4,07	4,07	-0,17

* Δ lgТІД$_{50}$(1) – середній показник пригнічування вірусної репродукції штаму А/Гонконг/1/68 (H3N2); ** Δ lgТІД$_{50}$(2) – середній показник пригнічування вірусної репродукції штаму A/PR/8/34 (H1N1); *** Δ lgТІД$_{50}$(3) – середній показник впливу на позаклітинний вірус A/PR/8/34 (H1N1)

Сполука **39** не виявила протигрипозної активності та в межах похибки підвищував репродукцію вірусу в досліді в порівнянні з контролем на 0,33 lgТІД$_{50}$. Однак, зразки **42** і **45** статистично достовірно значно пригнічували репродукцію вірусу грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) на 1,5 і 4,08 lgТІД$_{50}$ відповідно в порівнянні з контролем.

Слід зазначити, що **45** знижував репродукцію вірусу грипу на рівні референс препарату Таміфлю, причому в більш низькій концентрації (201,25 мкг/мл). Референс-препарат у кінцевій концентрації 10^{-3} М пригнічував репродукцію вірусу повністю на 4,07 lgТІД$_{50}$. З урахуванням отриманих результатів сполуки **42** і **45** були відібрані для подальшого детального дослідження на штамі вірусу грипу A/PR8/34 (H1N1).

Ступінь гальмування зразками репродукції різних штамів вірусу грипу дещо відрізняється. Сполука **45** більшою мірою пригнічує репродукцію вірусу грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) – на 4,08 $lgТІД_{50}$, але менш активна відносно вірусу грипу A/PR/8/34 (H1N1), пригнічуючи його репродукцію лише на 1,67 $lgТІД_{50}$. Сполука **42**, яка була менш активною щодо вірусу А/Гонконг/1/68 (H3N2), знижуючи його репродукцію на 1,50 $lgТІД_{50}$, проявила більшу протигрипозну активність щодо вірусу грипу A/PR/8/34 (H1N1), пригнічуючи репродукцію останнього на 2,17 $lgТІД_{50}$. При цьому референс-препарат пригнічував репродукцію вірусів A/PR/8/34 (H1N1) і А/Гонконг/1/68 (H3N2) на 4,07 $lgТІД_{50}$.

У табл. 7.4 представлені також дані вивчення віруліцидної дії щодо вірусу грипу A/PR8/34 (H1N1) сполук **37** - **39**, **42** та **45**. Слід підкреслити, що сполуки **42** та **45**, як, власне, і референс-препарат (“Таміфлю”), не впливали на позаклітинний вірус A/PR/8/34 (H1N1), показуючи різницю контролю порівняно з дослідом у межах похибки. Незначний вплив на позаклітинний вірус здійснювала сполука **37**.

Отримані результати середніх показників пригнічення росту стафілококів з різним рівнем чутливості до антибіотиків наведені в табл. 7.5–7.7 [229] та свідчать, що сполука **37** пригнічувала ріст усіх досліджуваних штамів не залежно від

Таблиця 7.5

Пригнічення росту штаму *S.aureus ATCC 25923*

Концентрації	10 ммоль/л			5 ммоль/л		
Сполука	ООГ	КУО/мл·10^{-8}	%	ООГ	КУО/мл·10^{-8}	%
37	1,27	5,33	69,40	1,23	5,17	67,21
38	0,86	4,56	47,00	0,50	3,80	27,32
39	1,53	6,43	83,61	1,73	7,27	94,54
42	0,83	4,40	45,36	0,33	2,51	18,03
45	0,9 0	4,77	49,18	0,56	4,26	30,60
Сульфаніламід	0,43	3,27	24,50	0,53	4,03	28,96

рівню їх стійкості до антибіотиків більшою мірою, ніж прототип (стрептодиц). N-Метил похідна AMSA (**38**) також пригнічувала ріст досліджуваних штамів

S.aureus ATCC 25923 та *S.aureus 2781* більше, ніж прототип, але показники пригнічення були нижче ніж у AMSA. По відношенню до стійкого до антибіотиків штаму *S. aureus Кунда* гальмівної дії не зареєстровано. Сполуки **39**, **42** та **45** спричинили стабільну пригнічувальну дію по відношенню до всіх досліджуваних штамів не залежно від рівню їх стійкості до антибіотиків. Рівень гальмування росту штамів *S. aureus ATCC 25923* та *S. aureus Кунда* дослідженими аміносульфокислотами (**37-39**, **42** та **45**) був вищим, ніж у прототипу (стрептоциду). Однак стрептоцид проявив інгібування більшою мірою, ніж досліджувані сполуки відносно штаму *S. aureus 2781*.

Таблиця 7.6

Пригнічення росту штаму *S.aureus 2781*

Концентрації	10 ммоль/л			5 ммоль/л		
Сполука	ООГ	КУО/мл·10^{-8}	%	ООГ	КУО/мл·10^{-8}	%
37	1,60	6,72	78,82	0,90	4,77	44,33
38	1,50	6,30	73,89	0,30	2,28	14,78
39	0,30	2,28	14,78	0	0	0
42	0,46	3,50	22,66	0,26	1,98	12,81
45	0,43	3,27	21,18	0,26	1,98	12,81
Сульфаніламід	1,00	5,30	53,74	0,06	0,46	2,96

Таблиця 7.7

Пригнічення росту штаму *S.aureus Кунда*

Концентрації	10 ммоль/л			5 ммоль/л		
Сполука	ООГ	КУО/мл·10^{-8}	%	ООГ	КУО/мл·10^{-8}	%
37	1,66	6,97	80,58	1,46	6,13	70,87
38	0,46	3,50	22,33	0,26	1,98	12,62
39	0,43	4,27	20,87	0,60	4,56	29,13
42	0,56	4,26	27,18	0,36	2,74	17,48
45	0,53	4,03	25,73	0,39	2,96	18,93
Сульфаніламід	0	0	0	0	0	0

Механізм бактеріостатичної дії сульфаніламідів загально відомий і полягає у порушенні синтезу фолієвих кислот, які мікроорганізми в подальшому викорис-

товують для синтезу власних нуклеїнових кислот [451]. Оскільки досліджувані сполуки виявили активність більшою мірою, не можна однозначно розглядати механізм їх дії як аналогічний до сульфаніламідів. Тому, можна припустити, що їх протимікробна дія пов'язана ще й із впливом на клітинну стінку бактеріальної клітини. Це питання потребує додаткових досліджень. Крім того можна припустити, що ці сполуки в комплексі з антибактеріальними препаратами можуть підвищувати активність антибіотиків. Одночасне застосування цих сполук з антибіотиками, можливо буде сприяти зниженню резистентності мікроорганізмів до цілого ряду антибіотиків і дозволить знизити дози останніх.

7.3. Висновки до розділу 7

1. Хемосорбція SO_2 імпрегнованими волокнистими хемосорбентами (ІВХС) на основі етаноламінів та РЕРА відбувається лише при наявності "вільної" води з утворенням на поверхні носія "онієвих" сульфітів, гідросульфітів та піросульфітів
2. За результатами досліджень у порівняних умовах ІВХС на основі РЕРА має кращі захисні показники (динамічна активність становить 1,38 ммоль(SO_2)/г), ніж для хемосорбентів, одержаних з використанням соди, етаноламінів та імпортні іонообмінні волокнисті матеріали марки "VION" та "Fiban".
3. Для отримання ІВХС кислих газів рекомендується використовувати продукти конденсації N-вмісних органічних основ з формальдегідом, комплексні сполуки етаноламінів з 3d-металами, а також солі етаноламінів з амінокислотами і багатоосновними кислотами. Отримані зразки хемосорбентів мають біфункціональні властивості, що дозволило отримати одношарові імпортозаміщуючі хемосорбенти-амфоліти респіраторного призначення.
4. Отримано імпортозаміщуючі хемосорбенти SO_2 та хемосорбенти-амфоліти з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємності, які забезпе-

чують визначення моменту проскоку газоподібних речовин зміною забарвлення його індикаторного шару.

5. Синтезовані амінометансульфокислоти (у вигляді натрієвих солей) є практично нетоксичними сполуками (V клас безпечності за класифікацією К.К. Сідорова). В умовах визначення *in vitro* вони демонструють слабку антиоксидантну активність, помітно поступаючись типовим антиоксидантам, аскорбіновій кислоті та кверцетину. Водночас N-(2-гідрокси)етил і 4-(N-феніламінометил)феніл похідні AMSA проявили здатність посилювати антиоксидантні властивості кверцетину на 9,6% і 7,0%, відповідно. Для N-бензиламінометансульфонової і N-(*трет*-бутил)амінометансульфонової кислот виявлена здатність пригнічувати репродукцію вірусів грипу A/Гонконг/1/68 (H3N2) та A/PR/8/34 (H1N1), що дозволяє рекомендувати зазначені сполуки як об’єкти для подальшого детального дослідження їхніх противірусних та антимікробних властивостей.
6. Виявлено пригнічувальний вплив AMSA та її N-метил-, N-(2-гідроксиетил)-, N-бензил-, N-(*трет*-бутил)- похідних на ріст штамів *Staphylococcus aureus ATCC 2592, Staphylococcus aureus 2781 та Staphylococcus aureus Кунда* з різним рівнем чутливості до антибіотиків. Встановлено, що рівень пригнічення росту мікроорганізмів AMSA та її N-похідними був вищим за дію референс-препарату (сульфаніламіду). Вказані амінометансульфокислоти є перспективними для отримання імпрегнованих волокнистих хемосорбентів з антибактеріальними та противірусними властивостями.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова-технічна проблема щодо встановлення впливу будови і фізико-хімічних властивостей алкіламінів на процеси гідратації оксиду сульфуру (IV), подальшу кислотно-основну дисоціацію та утворення іонних пар між компонентами рідинної фази; на “некаталітичне” автоокиснення сульфітних сполук з утворенням амонієвих дитіонатів, сульфатів та гідросульфатів. Отримані результати та набуті уявлення при вивченні взаємодій у модельних системах оксид сульфуру (IV) – алкіламіни – вода використані при розробці імпортозамінюючих хемосорбентів SO_2, які впроваджені на практиці та використовуються для виготовлення протигазових елементів полегшених газопилозахисних респіраторів. Виявлено внески хімічної та фізичної складових у значення загальної розчинності оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах етаноламінів. Вивчені термічні, кислотно-основні та фармакологічні характеристики ряду нових сполук, корисні для практичного застосування.

1. Розроблено та удосконалено методики синтезу амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами, ван-дер-ваальсових клатратів і N-алкілованих похідних амінометансульфокислоти, за якими вперше отримано 28 нових сполук.
2. Вперше встановлено, що склад та будова продуктів взаємодії у системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2 (АМ – алкіламіни, етаноламіни, діаміни та поліаміни) залежить від основності та ліпофільності N-вмісної органічної основи. Показано, що:
   - для АМ з $pK_a \geq 4{,}63$ взаємодія супроводжується утворенням амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів;
   - продуктами взаємодії з більш низькоосновними 2,2′-дипіридилом (pK_a = 4,34) та трибензиламіном (pK_a = 3,63) є ван-дер-ваальсові клатрати, в яких

каркаси 2,2′-дипіридилу та трибензиламіну не сприяють окисненню молекул SO_2 киснем повітря;

- для алкілмоноамінів з числом атомів карбону два і більше в залежності від суми $pK_a + \lg P_{ow}$ в системах утворюються амонієві гідродисульфати (≥13,24), сульфати (10,42 ÷ 11,63), сульфіти і гідросульфіти (5,81÷10,21). TRIS, який у своїй молекулі містить найбільше число донорів і акцепторів Н-зв'язків, порівняно з іншими етаноламінами та характеризується мінімальним значенням ($pK_a + \lg P_{ow}$) = 5,76, сприяє сульфоокисненню S(IV) → S(VI).

3. Запропоновано схему вільнорадикального "автоокиснення" у системах SO_2 – АМ – H_2O – O_2. На прикладі систем з N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміном, піперазином та діетилентриаміном показано, що сульфоокиснення S(IV) → S(VI) перебігає через стадію утворення амонієвих дитіонатів.
4. Вперше показано, що залежно від амонієвого катіону термічна стійкість сульфатних солей зменшується у ряді: *н*-$C_8H_{17}NH_3^+$ ≥ *н*-$C_7H_{15}NH_3^+$ > $(CH_3)_3CNH_3^+$ > *н*-$C_4H_9NH_3^+$ > *н*-$C_3H_7NH_3^+$ > $C_6H_5NH_3^+$, що корелює з емпіричною функцією основності та ліпофільності амонієвих катіонів.
5. Вперше встановлено, що залежно від складу і будови алкіламінів та їхніх похідних у системах SO_2 – АМ – H_2O утворюються сполуки іонного типу різного складу (амонієві сульфіти, гідросульфіти, піросульфіти та їхні змішані форми). При цьому:

- N,N-діалкілування моноетаноламіну або укладення його у циклічну форму (морфолін) призводить до зниження стехіометричного співвідношення S : N в сполуках;

- заміна ОН-групи у молекулі $HOCH_2CH_2NH_2$ на NH_2- при утворенні етилендіаміну спричинює підвищення співвідношення SO_2 : АМ у 1,5 рази, замість очікуваного 2,0;

- подальше збільшення числа NH_2-груп шляхом введення до молекули етилендіаміну додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного протону знижує співвідношення S : N до 2,0 : 3,0. Для поліетиленполіаміну, що складається на 90 % з гептаміну, досягається лише співвідношення S : N = 1,0 : 2,0.

6. Вперше показано, що взаємозв'язок відносної стійкості сульфітних та гідросульфітних амонієвих сполук з величинами pK_a етаноламінів має симбатний характер. Виявлені кореляції дозволяють без проведення додаткових розрахунків з використанням даних pH-метричного титрування здійснювати якісну оцінку ефективності зв'язування SO_2 в амонієві сульфіти.
7. Вперше встановлено, що при переході від карбаміду до тіокарбаміду β_i сполук молекулярного типу $SO_2 \cdot AM \cdot (H_2O)_m$ зменшуються, а для продуктів аніонного типу $(AM)_2 \cdot HOSO_2^-$ і $(AM)_4 \cdot S_2O_5^{2-}$ зростають при 293 К. На прикладі малондіаміду показано, що N,N'-диметилування діамідів дикарбонових кислот призводить до зниження β_i для сполук аніонного типу $(AM)_2 \cdot HOSO_2^-$ та $(AM)_4 \cdot S_2O_5^{2-}$ і підвищення β_i для продуктів складу $AM \cdot SO_2 \cdot (H_2O)_m$, на відміну від відповідних сполук карбаміду.
8. На основі побудованої математичної моделі гетерогенної рівноваги газ – рідина вперше розраховано компонентний іонно-молекулярний склад систем H_2O – SO_2 та H_2O – AM – SO_2. Показано, що триетаноламін, на відміну від моно-, ди- і N-метилмоноетаноламіну, чинить висолюючий ефект щодо фізичного розчинення оксиду сульфуру (IV) за рахунок конкуруючої гідратації, що сприяє гідролізові амонієвих сульфітних солей.
9. Вперше встановлено, що взаємодія у розчинах SO_2 – $H_3CC(S)NH_2$ – H_2O призводить до утворення моногідрату сульфамату метиламонію, який є продуктом сульфоокиснення. При насиченні оксидом сульфуру (IV) водних

розчинів $C_6H_{12}N_4$ внаслідок кислотно-каталізованого гідролізу утворюється амінометансульфокислота.

10. При взаємодії в системах SO_2 – YNH_2 – CH_2O – H_2O (Y – алкільний радикал, крім $(HOCH_2)_3C$-), перебігає процес конденсації з утворенням N-акілованих похідних AMSA, супроводжуваний окисненням S(IV) → S(VI). У випадку з TRIS в результаті гідролізу цільового продукту утворюється N-трис(гідроксиметил)метиламоніум гідроксиметансульфонат.

11. Вперше встановлено, що хемосорбція оксиду сульфуру (IV) волокнистими носіями, імпрегнованими етаноламінами та поліетиленполіаміном, відбувається лише при наявності “вільної” води з утворенням на поверхні носія амонієвих сульфітів, гідросульфітів та піросульфітів. При хемосорбції SO_2 ІВХС (отриманого з використанням складу для просочування волокнистого носія, що містить H_2O, $HOCH_2CH_2NH_2$ і додатково CH_2O), внаслідок конденсації утворюється N-похідна амінометансульфокислоти, в якій реалізується ковалентне N-C-S зв’язування, на відміну від сульфіту та гідросульфіту моноетаноламонію, які схильні до гідролітичного розкладання.

12. Наявність зони буферної дії водних розчинів N-метилпохідної AMSA дозволяє підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень pH. Вперше показано, що натрієві солі синтезованих AMSA та її N-алкілованих похідних є нетоксичними сполуками. Встановлено, що N-похідні AMSA є біологічно активними речовинами та проявляють протигрипозну і протистафілококову активність, а також посилюють антиоксидантні властивості кверцетину.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mews R., Lork E., Watson P.G., Gortler B. *Coordination chemistry in and of sulfur dioxide*. Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 197, N 1. P. 277-320. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00191-5
2. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. *Vapor-liquid-solid equlilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions*. Chem. Eng. Sci. 2000. Vol. 55, N 14. P. 2663–2671. DOI: 10.1016/s0009-2509(99)00535-7
3. Young N.A. *Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes*. Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257, N 5-6. P. 956−1010. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.10.013
4. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*. Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 114. P. 81–100. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.019
5. Willis M., Deeming A., Emmett E., Richards-Taylor C. *Rediscovering the Chemistry of Sulfur Dioxide: New Developments in Synthesis and Catalysis*. Synthesis. 2014. Vol. 46, N 20. P. 2701–2710. DOI: 10.1055/s-0034-1379042
6. Emmett E.J., Willis M.C. *The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry*. Asian J. Org. Chem. 2015. Vol. 4, N 7. P. 602-611. DOI: 10.1002/ajoc.201500103
7. Эннан А.А., Бразовская О.М., Лапшин В.А., Березина Л.П. *Продукты взаимодействия гексаметилентетрамина с сернистой кислотой*. Журн. общ. химии. 1976. Т. 46, № 3. С. 716–718.
8. Рамадан А.М. *Синтез и физико-химические исследования продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими азотсодержащими основаниями*: Дис. …канд. хим. наук: 02.00.01. Одесса, 1994. 121 с.
9. Курандо С.В. *Координационные соединения оксидов серы (IV) и (VI) с азотсодержащими органическими основаниями*: Дис. … канд. хим. наук: 02.00.23. Одесса, 1995. 130 с.

10. Хома Р.Є., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.І. *Кислотно-основні взаємодії SO_2 з водними розчинами азотовмісних сполук (огляд)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2002. Т. 6, № 8. С. 176-193.
11. Никитин В.И. *О взаимодействии азотсодержащих органических оснований с диоксидом серы*. Вісник ОНУ. Хімія. 2003. Т. 8, № 4. С. 200-211.
12. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А. *Молекулярные комплексы оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями (обзор)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 3. С. 42-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.3(59).7951
13. Ermakov A.N., Purmal' A.P. *Catalytic Mechanism of the "Noncatalytic" Autooxidation of Sulfite*. Kinetics and Catalysis. 2001. Vol. 42, N 4. P. 479–489. DOI: 10.1023/A:1010565304435
14. Киселев А.В. *Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии*. М.: Высшая школа. 1986. 360 с.
15. Michigami Y., Morooka M., Ueda K. *Determination of sulphite and sulphate by ion chromatography using a weakly basic phthalate eluent*. J. Chromatogr. 1996. Vol. 732, N A2. P. 403–407. DOI: 10.1016/0021-9673(95)01326-1
16. Эннан А.А., Байденко В.И. *Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор)*. Экотехнологии и ресурсосбережение. 2004. № 5. С. 43-54.
17. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. *Fibrous Ion Exchangers.* Ion Exchange Technology I. Theory and Materials. Springer 2012. Vol. 22. P. 299-371. DOI: 10.1007/978-94-007-1700-8_9
18. Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. *Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор)*. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. № 4. С. 51–58.
19. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. *Импрегнированные волокнистые хемосорбенты.* Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2011. № 1. С. 50-56.
20. Grachek V.I., Shunkevich A.A., Akulich Z.I., Radkevich S.E., Pansevich V.V. *Production of a Novel Fibrous Polyampholyte for Air Purification*. Fibre Chemistry. 2014. Vol. 46, N 1. P. 16-20. DOI: 10.1007/s10692-014-9553-1

21. *Очистка технологических газов.* Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Химия, 1977. 488 с.

22. Ebrahimi S., Picioreanu C., Kleerebezem R., Heijnen J.J., van Loosdrecht M.C.M. *Rate-based modelling of SO_2 absorption into aqueous $NaHCO_3/Na_2CO_3$ solutions accompanied by the desorption of CO_2*. Chem. Eng. Sc. 2002. Vol. 58, N 16. P. 3589-3600. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00231-8

23. Ren S., Hou Y., Tian S., Wu W., Liu W. Dea*ctivation and Regeneration of an Ionic Liquid during Desulfurization of Simulated Flue Gas*. Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51, N 8. P. 3425−3429. DOI: 10.1021/ie202328c

24. Beyad Y., Burns R., Puxty G., Maeder M. *The role of SO_2 in the chemistry of amine-based CO_2 capture in PCC*. Energy Procedia. 2013. Vol. 37. P. 1262-1266. 10.1016/j.egypro.2013.05.225

25. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Яворський І.Є., Калимон Я.А. *Теоретичний аналіз хемосорбції сульфуру(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата*. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2016. Т. 1, № 6. С. 32-40. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.60312

26. Эннан А.А.-А. *Координационные соединения четырехфтористого кремния и гидрофториды азотсодержащих оснований (синтез, свойства, строение, некоторые аспекты применения)*: Дис. … д. хим. наук: 02.00.01. Одесса, 1975. 381 с.

27. Чеботарев А.Н., Хома Р.Е. *Реакции комплексообразования в кислотно-основных системах $HBF_4 – H_2O$ – Амин*. Вісник ОНУ. Хімія. 2004. Т. 9, № 3. С. 117 – 126.

28. Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Тетрафторид кремния в реакциях с органическими основаниями*. Одесса: Экология, 2005. 160 с.

29. Гельмбольдт В.О. *Ониевые фторосиликаты: структуры, свойства, применения*. Одесса: Астропринт, 2012. 160 с.

30. Bae S.C., Son H.S., Kim G.H., Ku J.K. *Vibronic Relaxation among the Clements Bands of SO_2 from the E-Band Excitation*. J. Phys. Chem. 1999. Vol. A1-A3. P. 432-7436. DOI: 10.1021/jp990390f

31. Guantes R., Farantos S.C. *High order finite difference methods algorithms far solving Scrodinger equation in molecular dynamics. II Periodic variables*. J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113, N 23. P. 10429–10437. DOI: 10.1063/1.1324004

32. Prosmiti R., Farantos S.C., Guo H. *Assigning the transition from normal to local vibrotional mode in SO_2 by periodic orbits*. Chem. Phys. Lett. 2000. N 311. P. 241-247. DOI: 10.1016/s0009-2614(99)00850-7

33. Cooper G., Zarate E.B., Jones R.K., Brion C.E. *Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulphur dioxide. I. The valence shell*. Chem. Phys. 1991. Vol. 150, N 2. P. 237-250. DOI: 10.1016/0301-0104(91)80132-2

34. Singh P.J., Shastri A., D'Souza R., Bhaskara Rao S.V.N., Jagatap B.N. *VUV photoabsorption spectroscopy of sulphur dioxide in the 1400-1600 Å region: Vibronic analysis of the* $\tilde{E}$ - $\tilde{X}$ *system*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. Vol. 113, N 4. P. 267-278. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.11.007

35. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. *Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул*. М.: Мир, 1992. 296 с.

36. Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. *Напівемпіричні розрахунки рівноваг в системах діоксид сірки – карбамід – вода методом Монте-Карло*. Вісник ОНУ. Хімія. 2004. Т. 9, № 2. С. 28–45.

37. Li S., Kurtz H., Korambath P.,Li Y.-S. *Infrared spectra, photochemistry, and ab initio calculations of matrix isolated methanethiol/sulfur dioxide complex*. J. Mol. Struct. 2000. Vol. 550-551. P. 235–244. DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00520-2

38. Risberg E.D., Eriksson L., Mink J., Pettersson L.G.M., Skripkin M.Yu., Sandström M. *Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate Ions $X_3CSO_3^-$ (X = H, Cl, F)*. Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 20. P. 8332–8348. DOI: 10.1021/ic062440i

39. Magnusson E. *Hypercoordinate molecules of second-row elements: d functions or d orbitals?* J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, N 22. P. 7940–7951. DOI: 10.1021/ja00178a014

40. Ионов С.П., Порай-Кошиц М.А. *Молекулярные орбиты двуокиси серы*. Журн. структ. химии. 1966. Т. 7, № 2. С. 252-257.
41. Schenk W.A. *Sulfur Oxides as Ligands in Coordination Compounds*. Angew. Chem. Int. Edn. Engl. 1987. Vol. 26. P. 98-109. DOI: 10.1002/chin.198724352
42. Pearson R.G. *Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept.* Coord. Chem. Rev. 1990. Vol. 100. P. 403-425. DOI:10.1016/0010-8545(90)85016-L
43. Larson J.W., McMahon T.B. *Fluoride and chloride affinities of main group oxides, fluorides, oxofluorides, and alkyls. Quantitative scales of Lewis acidities from ion cyclotron resonance halide-exchange equilibria*. J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, N 4. P. 766-773. DOI: 10.1002/chin.198527075
44. Brinkmann N.R., Tschumper G.S., Schaefer III H.F. *Electron affinities of the oxides of aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine*. J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110, N 13. P. 6240-6245. DOI: 10.1063/1.478528
45. Laurence C., Gal J.-F. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*. John Wiley & Sons Ltd, 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9780470681909
46. Vogel G.C., Drago R.S. *The ECW Model.* J. Chem. Educ. 1996. Vol. 73, N 8. P. 701-707. DOI: 10.1021/ed073p701
47. Пай З.П. *Методы десульфуризации промышленных газов низкой концентрации.* Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7. С. 411-431.
48. Лабутин Н.А., Батиха М.М., Грошев Г.Л., Коротаевский К.Н. *Кинетика процесса растворения сернистого ангидрида в воде*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 1997. Т. 40, № 4. С.55-58.
49. *Справочник сернокислотчика*. Под ред. Малина К.М. М.: Химия, 1971. 741 с.
50. Matsumura K., Lovas F.J., Suenram R.D. *The microwave spectrum and structure of the H_2O–SO_2 complex*. J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91, N 10. P. 5887-5894. DOI: 10.1063/1.457457
51. Baumeister E., Oberhammer H., Schmidt H., Steudel R. *Gas phase structure and vibrational spectra of dimethoxysulfane $(CH_3O)_2S$*. Heteroat. Chem. 1991. Vol. 2, N 6. P. 633–641. DOI: 10.1002/hc.520020605

52. Steudel R., Steudel Y. *Sulfur Dioxide and Water: Structures and Energies of the Hydrated Species $SO_2 \cdot nH_2O$, $[HSO_3]^- \cdot nH_2O$, $[SO_3H]^- \cdot nH_2O$, and $H_2SO_3 \cdot nH_2O$ (n= 0-8)*. Eur. J. Inorg. Chem. 2009. N 10. P. 1393-1405. DOI: 10.1002/ejic.200801158

53. Li W.-K., McKee M.L. *Theoretical study of OH and H_2O addition to SO_2*. J. Phys. Chem.A. 1997. Vol. 101, N 50. P. 9778-9782. DOI: 10.1021/jp972389r

54. Hirabayashi S., Ito F., Yamada K.M.T. *Infrared spectra of the $(H_2O)_n$–SO_2 complexes in argon matrices*. J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, N 3. Article ID 034508. DOI: 10.1063/1.2214716

55. Smith A., Vincent M.A., Hillier I.H. *Mechanism of acidic dissociation in water clusters: electronic structure studies of $(H_2O)_nHX$ (n = 4, 7; X = OH, F, HS, HSO_3, $OO\text{-}SO_2H$, $OOH \cdot SO_2$)*. J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103A, N 8. P.1132-1139. DOI: 10.1021/jp984216n

56. Полторацкий Г.М. *Коэффициенты активности недиссоциированной доли H_2SO_3 в водном растворе*. Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 10. С. 1628-1634.

57. Horner D.A., Connick R.E. *Kinetics of oxygen exchange between the two isomers of bisulfite ion, disulfite ion $S_2O_5^{2-}$, and water as studied by oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Inorg. Chem. 2003. Vol. 425, N 6. P. 1884-1894. DOI: 10.1021/ic020692n

58. Kamps Á. P.-S., Meyer E., Ermatchkov V., Maurer G. *Enthalpy of dilution of (SO_2+H_2O) and (SO_2+NH_3+H_2O) in pure water: experimental results and modeling*. Fluid Phase Equilibria. 2005. Vol. 230, N 1-2. P. 153-169. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.12.008

59. Meyer E., Ermatchkov V., Kamps Á. P.-S., Maurer G. *Simultaneous solubility of SO_2 and NH_3 in (salt+H_2O) and enthalpy change upon dilution of (SO_2+NH_3+salt+H_2O) in (salt+H_2O) {salt+$(NH_4)_2SO_4$ or Na_2SO_4}: Experimental results and model predictions*. Fluid Phase Equilibria. 2006. Vol. 244, N 2. P. 137-152. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.04.007

60. Stirling A. *SO_2 Hydrolysis: Ab initio MD Study of the Formation of Bisulfite Ion*. Journal Computer Chem. 2013. Vol. 12, N 1. P. 38-42. DOI: 10.2477/jccj.2012-0020

61. Ермаков А.Н., Поскребышев Г.А., Пурмаль А.П. *Окисление сульфита – современное состояние проблемы*. Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 3. С. 325-338.

62. Zhang Z., Ewing G.E. *Infrared spectroscopy of SO_2 aqueous solutions*. Spectrochim. Acta. 2002. Vol. 58A, N 10. P. 2105-2113. DOI: 10.1016/s1386-1425(01)00683-7

63. Townsend T.M., Allanic A., Noonan C., Sodeau J.R. *Characterization of Sulfurous Acid, Sulfite, and Bisulfite Aerosol System*. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 116A, N 16. P. 4035−4046. DOI: 10.1021/jp212120h

64. Vchirawongkwin V., Pornpiganon C., Kritayakornupong C., Tongraar A., Rode B.M. *The Stability of Bisulfite and Sulfonate Ions in Aqueous Solution Characterized by Hydration Structure and Dynamics*. J. Phys. Chem. 2012. Vol. 116B, N 37. P. 11498−11507. DOI: 10.1021/jp305648e

65. Connick R.E., Tam T.M., von Deuster E. *Equilibrium constant for the dimerization of bisulfite ion to form $S_2O_5^{2-}$*. Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, N 1. P. 103-107. DOI: 10.1021/ic00131a020

66. Voegele A.F., Tautermann C.S., Rauch C., Loerting T., Liedl K.R. *On the Formation of the Sulfonate Ion from Hydrated Sulfur Dioxide*. J. Phys. Chem. 2004. Vol. A108, N. 17. P. 3859-3864. DOI: 10.1021/jp0377578

67. Хома Р.Є. *Кислотно-основна взаємодія діоксиду сульфуру з водними розчинами амідів*: Афтореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Одеса, 2005. 21 с.

68. Ermatchkov V., Kamps Á.P.-S., Maurer G. *The chemical reaction equilibrium constant and standard molar enthalpy change for the reaction {$2HSO_3^-(aq) \rightleftarrows S_2O_5^{2-}(aq) + H_2O(1)$}: a spectroscopic and calorimetric investigation*. J. Chem. Thermodynamics. 2005. Vol. 37, N 2. P. 187-199. DOI: 10.1016/j.jct.2004.08.011

69. Романенко С.А. *Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV)*: Дис. … канд. хим. наук. Ленинград, 1986. 138 с.

70. Нікітін В.І., Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Драгутіна О.К. *Діаграми складу водних розчинів діоксиду сірки*. Вісник ОНУ. Хімія. 2002. Т. 6, № 5. С. 44-49.

71. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. *Исследования комплексообразования в системе вода – карбамид – диоксид серы при 293 К*. Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 8. С. 1266–1270.

72. Schwartz S.E., Freiberg J.E. *Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO_2 in aqueous solutions*. Atmos. Environ. 1981. Vol. 15, N 7. P. 1129-1144. DOI: 10.1016/0004-6981(81)90303-6

73. Boniface J., Shi Q., Li Y.Q., Cheung J.L., Rattigan O.V., Davidovits P., Worsnop D.R., Jayne J.T., Kolb C.E. *Uptake of Gas-Phase SO_2, H_2S, and CO_2 by Aqueous Solutions*. J. Phys. Chem. 2000. Vol. A104, N 32. P. 7502-7510. DOI: 10.1021/jp000479h

74. Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric chemistry and physics.*Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, Canada, 2016. 1149 p.

75. Sass C.S., Ault B.S. *Matrix isolation infrared spectroscopic study of sulphur dioxide-amine complexes*. J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 3. P. 432-440. DOI: 10.1021/j150647a022

76. Landreth R., de Pena R.G., Heicklen J. *Redetermination of the thermodynamics of the reactions $(NH_3)n{\cdot}SO_2$ (s) = nNH_3 (g) + SO_2 (g).* J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89, N 9. P. 1690-1692. DOI: 10.1021/j100255a029

77. Hartley E.N., Matteson M.J. *Sulfur dioxide reaction with ammonia in humid air*. Ind. End. Chem. Fundam. 1975. Vol. 14, N 1. P. 67-72. DOI: 10.1021/i160053a012

78. Bai H., Biswas P., Keener T.C. *Particle formation by NH_3–SO_2 reactions at trace water conditions*. Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31, N 1. P. 88-94. DOI: 10.1021/ie00001a013

79. He B., Zheng X., Wen Y., Tong H., Chen M., Chen C. *Temperature impact on SO_2 removal efficiency by ammonia gas scrubbing*. Energy Conversion and Management. 2003. Vol. 44, N 13. P. 2175-2188. DOI: 10.1016/s0196-8904(02)00230-3

80. Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C. *Selective Sulfur Dioxide Removal using Organic solvents*. Ind. Eng. Chem Res. 1997. Vol. 36, N 11. P. 4628–4637. DOI: 10.1021/ie970111f

81. Kermadec R., Lapoicque F., Roizard D., Roizard C. *Characterization of the SO_2-N-Formylmorpholine Complex: Application to a Regenerative Process for Waste Gas Scrubbing*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41, N 2. P. 153-163. DOI: 10.1021/ie010173c

82. Nagel D., Kermadec R., Lintz H.G, Roizard C., Lapoicque F. *Absorption of sulfur dioxide in N-formylmorpholine: investigations of the kinetics of the liquid phase reaction*. Chem. Eng. Sci. 2002. Vol. 57, N 22-23. P. 4883-4893. DOI: 10.1016/s0009-2509(02)00283-x

83. Heldebrant D.J., Yonker C.R., Jessop P.G., Phan L. *Reversible Uptake of COS, CS_2, and SO_2: Ionic Liquids with OAlkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions*. Chem. Eur. J. 2009. Vol. 15, N 31. P. 7619-7627. DOI: 10.1002/chem.200802602.

84. Heldebrant D.J., Koech P.K., Yonker C.R. *A reversible zwitterionic SO_2-binding organic liquid*. Energy Environ. Sci. 2010. Vol. 3, N 1. P. 111-113. DOI: 10.1039/B916550A

85. Ando R.A., Matazo D.R.C., Santos P.S. *Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline–SO_2 by Raman spectroscopy and density functional theory calculations*. J. Raman Spectrosc. 2010. Vol. 41, N 7, P. 771–775. DOI: 10.1002/jrs.2514

86. Курандо С.В., Нікітін В.І. *Аддукти оксиду сірки (IV) з алкіламінами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2002. Т. 6, № 7. С. 94–99.

87. Березіна Л.П., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Самойленко Г.В. *Вплив етиленгліколю і сорбіту на фізико-хімічні властивості етаноламінів*. Вісник ОНУ. Хімія. 2000. Т. 5, № 2. С. 3–8.

88. Yu Z., Pan X., Feng-yu W. *Study on the properties of absorption and desorption of SO_2 by piperazines organic amines in aqueous solution*. Yingyong Huagong. 2014. Vol. 43, N 7. P. 1237-1239.

89. Хома Р.Е, Никитин В.И., Гавриленко М.И. *pH-метрическое исследование процесса сорбции диоксида серы 0,1 М раствором карбамида*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2001. Т. 44, № 6. С. 42–44.

90. Курандо С.В., Нікітін В.І. *Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з бензиламінами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2002. Т. 6, № 6. С. 164–168.

91. Хома Р.Е., Никитин В.И., Гавриленко М.И. *О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида*. Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 4. С. 533–537.

92. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. *Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов*. Журн. общ. химии. 2005. Т. 75, № 5. С. 771–777.

93. Хома Р.Е., Гавриленко М.И. *Анионные комплексы – продукты взаимодействия в системах "SO_2 – карбамид (ацетамид) – H_2O"*. Журн. общ. химии. 2010. Т. 80, № 5. С. 729-734.

94. Dehghani H., Fathi F. *Molecular complexation of meso-tetraphenylporphyrins with SO_2*. Dyes Pigments. 2008. Vol. 77, N 2. P. 323–326. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.05.017

95. Wong M.W., Wiberg K.B. *Srtuctures, Bonding, and Absorption Spectra of Amine – Sulfur Dioxide Charge-Transfer Complexes*. J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 7527–7535. DOI: 10.1021/ja00045a028

96. Eigner A.A., Wrass J.P., Smith E.L., Knutson C.C., Phillips J.A. *Structural properties of CH_3CN-SO_2 in the gas phase and condensed-phase media via density functional theory and infrared spectroscopy*. J. Mol. Struct. 2009. Vol. 919, N 1-3. P. 312-320. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.09.024

97. Ito F., Hirabayashi S. *Infrared spectroscopy of SO_2 clusters in rare gas matrices revisited: Assignment of species in Ar matrix*. Chem. Phys. 2009. Vol. 358, N 3. P. 209–218. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.02.007

98. *Structure and Dynamics of Solutions*. Stud. Phys. Theor. Chem. 1992. Vol. 79. P. 16. DOI: 10.1016/c2009-0-10162-9

99. *Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds*. Biophysical and Chemical Aspects of Porphyrins, Pigments, Drugs, Biodegradable Polymers and Nanofibers. Ed. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden-Boston, Netherland: Brill, 2008. P. 194.

100. Keller J.W. *Sulfur Dioxide−Pyridine Dimer. FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure*. J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 119, N 41. P. 10390–10398. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06122

101. Shannon M.S., Irvin A.C., Liu H., Moon J.D., Hindman M.S., Turner C.H., Bara J.E. *Chemical and Physical Absorption of SO_2 by N-Functionalized Imidazoles: Experimental Results and Molecular-level Insight*. Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, N 1. P. 462–471. DOI: 10.1021/ie503752h

102. Steudel R., Steudel Y. *Charge-Transfer Complexes between the Sulfur Molecules SO_2, S_2O, S_3, SONH, and $SOCl_2$ and the Amine Donors NH_3 and NMe_3 – A Theoretical Study*. Eur. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 2007, N 27. P. 4385–4392. DOI: 10.1002/ejic.200700399

103. Martial L., Bischoff L. *Stoichiometric Release of SO_2 from Adducts: Application to the Direct Synthesis of Protected Dienes Source*. Synlett. 2015. Vol. 26, N 9. P. 1225-1229. DOI: 10.1055/s-0034-1380508

104. Childs J.D., Helm D.V., Christian S.D. *Amine-sulfur dioxide complexes. Structure of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine-bis(sulfur dioxide)* Inorg. Chem. 1975. Vol. 14, N 6. P. 1386–1390. DOI: 10.1021/ic50148a036

105. Woolven H., González-Rodríguez C., Marco I., Thompson A.L., Willis M.C. *DABCO-Bis(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation*. Org. Lett. 2011. Vol. 13, N 18. P. 4876-4878. DOI: 10.1021/ol201957n

106. Huang K., Xia S., Zhang X.-M., Chen Y.-L., Wu Y.-T., Hu X.-B. *Comparative Study of the Solubilities of SO_2 in Five Low Volatile Organic Solvents (Sulfolane, Ethylene Glycol, Propylene Carbonate, N-Methylimidazole, and N-Methylpyrrolidone)*. J. Chem. Eng. Data. 2014. Vol. 59, N 4. P. 1202-1212. DOI: 10.1021/je4007713

107. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И. *Обобщение результатов исследований взаимодействий в трёхкомпонентных системах SO_2 – Am – растворитель*. Вісник ОНУ. Хімія. 2006. Т. 11, № 1. С. 26-34.

108. Блохин П.В., Когтев С.Е., Петров С.В., Обливина Т.А. *Очистка газовых выбросов от диоксида серы раствором метилдиэтаноламина*. Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 8. С. 1344-1346.

109. Yang D., Hou M., Ning H., Zhang J., Ma J., Han B. *Efficient SO_2 capture by amine functionalized PEG*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, N 41. P. 18123-18127. DOI: 10.1039/C3CP52911H

110. Tailor R., Sayari A. *Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO_2 in the presence of CO_2*. Chem. Eng. J. 2016. Vol. 289. P. 142-149. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.084

111. Ford T.A. *Ab initio molecular orbital calculations of the structures and vibrational spectra of some molecular complexes containing sulphur dioxide*. J. Mol. Struct. 2009. Vol. 924–926. P. 466–472. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.10.007

112. Mingos D.M.P. *A theoretical analysis of ambivalent and ambiphilic Lewis acid/bases with symmetry signatures*. Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 293. P. 2-18. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.11.009

113. Shim J.-G., Jhon Y.-H., Kim J.-H., Jang K.-R., Kim J.-H. *Computational Studies on the Sulfur Dioxide Absorption by Organic Lewis Bases*. Bull. Korean Chem. Soc. 2007. Vol. 28, N 9. P. 1609-1612. DOI: 10.5012/bkcs.2007.28.9.1609

114. Taleb-Bendiab A., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave spectrum of benzene·SO_2: Barrier to internal rotation, structure, and dipole moment*. J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, N 5. P. 2996-3006. DOI: 10.1063/1.463041

115. Toužín J., Neplechová K., Žák Z., Černík M. *Syntheses and structures of donor–acceptor complexes of selenium dioxide with pyridine and trimethylamine*. Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. Vol. 67, N 5. P. 577-586. DOI: 10.1135/cccc20020577

116. Smith M.B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Wiley: New York, 2013. 2080 p.

117. Gao F., Zhang J., Niu Y., Wei X. *Desorption Property and Spectral Investigation of Dilute Sulfur Dioxide in Ethylene Glycol + N,N-Dimethylformamide System*. Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53, N 19. P. 7871-7876. DOI: 10.1021/ie500427m

118. Batsanov S.S. *Van der Waals Radii of Elements*. Inorg. Mater. 2001. Vol. 37, N 9. P. 871–885. DOI: 10.1023/A:1011625728803

119. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. *Covalent radii revisited*. Dalton Trans. 2008. Vol. 21. P. 2832–2838. DOI: 10.1039/b801115jCordero_2008

120. Fiacco D.L., Toro A., Leopold K.R. *Structure, Bonding, and Dipole Moment of* $(CH_3)_3N{-}SO_3$*. A Microwave Study*. Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, N 1. P. 37–43. DOI: 10.1021/ic990925j

121. Mo Y., Gao J. *Polarization and Charge-Transfer Effects in Lewis Acid−Base Complexes*. J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105, N A26. P. 6530–6536. DOI: 10.1021/jp010348w

122. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. *Прочность и длина донорно-акцепторных связей в молекулярных комплексах*. Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 10. С. 1869–1878.

123. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. *Донорно-акцепторная связь*. М.: Химия, 1973. 400 с.

124. Starikov E.B. Norden B. *Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data*. Chem. Phys. Lett. 2012. Vol. 538. P. 118–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.04.028

125. Woods A.S., Ferré S. *Amazing Stability of the Arginine−Phosphate Electrostatic Interaction*. J. Proteome Res. 2005. Vol. 4, N 4. P. 1397–1402. DOI: 10.1021/pr050077s

126. Волощук Л.С., Гавриленко М.И., Никитин В.И. *Физико-химические свойства системы моноэтаноламин – вода – глицерин*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 1998. Т. 41, № 4. С.10–12.

127. Яворський В.Т., Савчук Л.В., Берт Е.С., Оленич Р.Р. *Очищення газових викидів від сірки двооксиду водними розчинами етаноламінів*. Сб. научн. тр. Межд. науч.-техн. конф. “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. Одесса, 2001. Т. 2. С. 312–315.

128. Хома Р.Є., Нікітін В.І., Гавриленко М.І. *Сорбція діоксиду сірки водними розчинами азотовмісних основ та їх регенерація*. Вісник ОНУ. Хімія. 2000. Т. 5, № 5. С. 39–44.

129. Liu Z., Jiang L, Qi M., Zhu X. *Preparation of tetraethylenepentamine modified straw and its adsorption of sulfur dioxide*. Fresenius Environ. Bull. 2015. Vol. 24, N 12A. P. 4458-4464.

130. Эннан А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Никитин В.И. *О сорбции SO_2 водно-глицериновыми растворами уротропина*. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1993. Т. 36, № 3. С. 71–75.

131. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.І. *Використання результатів досліджень трикомпонентних систем SO_2–Ат–H_2O для рішення задач по очищенню повітря від SO_2*. Вісник ОНУ. Хімія. 2003. Т. 8, № 8. С. 169–179.

132. Гавриленко М.И., Сохраненко Г.П., Литвиненко Н.В. *Взаимодействие в трехкомпонентной системе SO_2–$C_6H_{12}N_4$–H_2O при 5 ^0C*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2001. Т. 44, № 4. С. 115–116.

133. Эннан А.А., Бразовская О.М., Грютцнер Д. *Система $C_6H_{12}N_4$ – H_2SO_3 – H_2O при 20 ^0C*. Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, №6. С. 1679–1684.

134. Pat. US 2721875 *Method for preparing aminomethyl-sulfonic acids*. Joseph J.D., Westville N.J., Hartough H.D. Publ. 25.10.1955

135. Maylor R., Gill J.B., Goodall D.C. *Tetra-n-alkylammonium Bisulphites: a New Example of the Existence of the Bisulphite Ion in Solid Compounds*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. N 18. P. 2001-2003. DOI: 10.1039/DT9720002001

136. Pat. WO 2005054502 *Improved method for bisulfite treatment*. Birkner C., Markert-Hahn C., Herbert Von D.E. Publ. 16.06.2005

137. Doyle K.A., Murphy L.J., Robertson K.N., Clyburne J.A.C. *The Reactivity of Diethylenetriamine (DETA) and its Simple Salts with CO_2 and SO_2*. 96^h Canadian Chemistry Conference and Exhibition. Canada, Quebec, May 26-30, 2013. P. 00871.

138. Murphy L.J., McPherson A.M., Robertson K.N., Clyburne J.A.C. *Ionic liquids and acid gas capture: water and oxygen as confounding factors*. Chem. Commun. 2012. Vol. 48, N 9. P. 1227-1229. DOI: 10.1039/C1CC16008G

139. Battelle L.F., Trueblood K.N. *The crystal structure of ammonium sulfite monohydrate.* Acta Crystallogr. 1965. Vol. 19, N 4. P. 531-535. DOI: 10.1107/s0365110x650i03845

140. Lee H.J., Lee K.I., Kim M., Suh Y.W., Kim H.S., Lee H. *Diamine-Anchored Polystyrene Resins for Reversible SO_2 Adsorption.* ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. Vol. 4, N 4. P. 2012-2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01325

141. Lim S.R., Hwang J., Kim C.S., Park H.S., Cheong M., Kim H.S., Lee H. *Absorption and desorption of SO_2 in aqueous solutions of diamine-based molten salts*. J. Hazard. Mater. 2015. Vol. 289. P. 63-71. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.022

142. Tailor R., Ahmadalinezhad A., Sayari A. *Selective removal of SO_2 over tertiary amine-containing materials*. Chem. Eng. J. 2014. Vol. 240. P. 462-468. DOI: 10.1016/j.cej.2013.11.002

143. Tailor R., Abboud M., Sayari A. *Supported Polytertiary Amines: Highly Efficient and Selective SO_2 Adsorbents*. Envir. Sci. Techn. 2014. Vol. 48, N 3. P. 2025–2034. DOI: 10.1021/es404135j

144. Miller D.D., Chuang S.S.C. *Experimental and Theoretical Investigation of SO_2 Adsorption over the 1,3-Phenylenediamine/SiO_2 System*. J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 11, N 12. P. 6713-6727. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01131

145. Khatri R.A., Chuang S.S.C., Soong Y., Gray McM. *Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO_2 Capture*. Energy Fuels. 2006. Vol. 20, N 4. P 1514–1520. DOI: 10.1021/ef050402y

146. Bo W., Zhang J., Li H., Song X. *Studies on flue gas desulfurization using EDA/SiO_2-phosphoric acid solution as an absorbent*. RSC Adv. 2015. Vol. 5, N 126. P. 104216-104222. DOI: 10.1039/C5RA17236E

147. Epp B., Fahlenkamp H., Vogt M. *Degradation of solutions of monoethanolamine, diglycolamine and potassium glycinate in view of tail-end CO_2 absorption*. Energy Procedia. 2011. Vol. 4. P. 75-80. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.025

148. Bonenfant D., Mimeault M., Hausler R. *Estimation of the CO_2 Absorption Capacities in Aqueous 2-(2-Aminoethylamino)ethanol and Its Blends with MDEA and TEA in the Presence of SO_2*. Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46, N 26. P. 8968–8971. DOI: 10.1021/ie070778u

149. Gouedard C., Picq D., Launay F.,Carrette P.-L. *Amine degradation in CO_2 capture. I. A review*. Int. J. Greenhouse Gas Control. 2012. Vol. 10. P. 244–270. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.06.015

150. Pat. CN 103736383 *Sodium carbonate-based flue gas desulfurization process and flue gas desulfurization system*. Zhu Z. Faming Zhuanli Shenqing. Publ. 23.04.2014.

151. Pat. CN 101565191 *Reaction-salting-out crystallization method for production of anhydrous sodium sulfite by circulation absorption of sulfur dioxide from waste gas*. Feng Y., Liu R., Huang J. Faming Zhuanli Shenqing. Publ. 28.10.2009.

152. Pat. Appl. Publ. US 20040253159 *Recovery of CO_2 from waste gas streams using amines as absorbents*. Hakka L.E., Ouimet M.A. Publ. 16.12.2004.

153. Pat. US 2130322, C07C37/88, G03C5/305 *Stabilization of hydroxy benzenoid compounds and tetravalent sulphur compounds against metal catalysts*. Kharasch M.S. Publ. 13.09.1938

154. Deister U., Warnek P. *Photooxidation of sulfite (SO_3^{2-}) in aqueous solution*. J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94, N 5. P. 2191–2198. DOI: 10.1021/j100368a084

155. Ren S., Hou Y., Wu W., Jin M. *Oxidation of SO_2 Absorbed by an Ionic Liquid during Desulfurization of Simulated Flue Gases*. Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50, N 2. P. 998-1002. DOI: 10.1021/ie101126a

156. Guekezian M., Coichev N., Suárez-Iha M.E.V., de Almeida Neves E. *Stability of Sulfur(IV) Solutions in the Presence of Amines and the Tendency of Sulfite Ions to Disproportionate in Stock Solutions*. Analytical Letters. 1997. Vol. 30, N 7. P. 1423-1436. DOI: 10.1080/00032719708007228

157. Pat. US 4310438, B01D53/50, C09K15/16, C01B17/48 *Polyethyleneamines as sulfite antioxidants*. Steelhammer J.C., Morrison I.D., Wittenbrook L.S. Publ. 12.01.1882.

158. Mo J.-S., Wu Z.-B., Cheng C.-J., Guan B.-H., Zhao W.-R. *Oxidation inhibition of sulfite in dual alkali flue gas desulfurization system*. J. Environ. Sci. 2007. Vol. 19, N 2. P. 226-231. DOI: 10.1016/s1001-0742(07)60037-0

159. Shen Z., Guo S., Kang W., Zeng K., Yin M., Tian J., Lu J.*Kinetics and Mechanism of Sulfite Oxidation in the Magnesium-Based Wet Flue Gas Desulfurization Process*. Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51, N 11. P. 4192–4198. DOI: 10.1021/ie300163v

160. Wang Y., Zhao W., Chai M., Li G., Jia Q., Chen Y. *Phase-Change Absorption of SO_2 by Imidazole in Organic Solvents and Conversion of the Absorption Product in the Presence of Water and Oxygen*. Energy Fuels, 2017. Vol. 31, N 12. P. 13999–14006. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02694

161. Гордон А., Форд Р. *Спутник химик*а: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. С. 438.

162. *Лабораторная техника органической химии*. Под ред. В. Кейла: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 752 с.

163. URL: http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/ (дата звертання 12.11.2016)

164. Sangster J. *Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry*. J. Phys. Chern. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 3. P. 1111–1229. DOI: 10.1063/1.555833

165. Haynes W.M., Lide D.R. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. London: CRC, 92nd ed., 2011-2012. P 5-94–5-103.

166. Christensen J.J., Izatt R.M., Wrathall D.P., Hansen L.D. *Thermodynamics of proton ionization in dilute aqueous solution. Part XI. pK, ΔH°, and ΔS° values for proton ionization from protonated amines at 25°*. J. Chem. Soc. 1969. Vol A0, N 0. P. 1212−1223. DOI: 10.1039/j19690001212

167. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. *Термодинамика диссоциации этаноламмоннийных катионов в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 1. С. 6-19. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707

168. Bard B., Carrupt P.-A., Martel S. *Determination of alkane/water partition coefficients of polar compounds using hydrophilic interaction chromatography*. J. Chromat. 2012. Vol. A1260. P. 164-168. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.08.094

169. Gurung M., Adhikari B.B., Morisada S., Kawakita H., Ohtoa K., Inoue K., Alam S. *N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution*. Bioresour. Technol. 2013. Vol. 129. P. 108–117. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.012

170. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. *Чистые химические вещества*. М.: Химия, 1974. 407 с.

171. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. *Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином*. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 2. С. 18-26. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956

172. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. *Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния предадсорбции паров воды на хемосорбцию SO_2 волокнистыми матеріалами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 3. С. 20-30. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356

173. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. *Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 1. С. 92-101. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515

174. Патент України на корисну модель UA 73387, МПК B01D 39/16 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Шевцова Н.І., Короєва Л.В., Гельмбольдт В.О. № u201201951; заявл. 21.02.2012; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.

175. Патент України на корисну модель UA 85878, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу.* Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201304341; заявл. 08.04.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.

176. Патент України на корисну модель UA 85923 МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201305811; заявл.07.05.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.

177. Патент України на корисну модель UA 94660, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський

Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.

178. Патент України на корисну модель UA 94661, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405986, заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
179. Патент України на корисну модель UA 96010, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201409000; заявл. 11.08.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
180. Патент України на корисну модель UA 97535, МПК B01D 39/00 *Сорбційно-фільтруючий матеріал*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № 201408996; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
181. Патент України на корисну модель UA97536, МПК B01D 39/00 *Сорбційно-фільтруючий матеріал*. Эннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № 201408997; заявл. 11.08.2014; опубл.25.03.2015, Бюл. №6.
182. Патент України на корисну модель UA100331, МПКB01D39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. №14.
183. Патент України на корисну модель UA100677, МПКB01D39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. №u201413733; заявл. 22.12.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.
184. Патент України на корисну модель UA 104598, МПК A62B 7/00B *Респіратор для поглинання кислих та основних газів*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Галак А.В. № u201507259; заявл. 20.07.2015; опубл. 10.02.2016, Бюл. № 3.
185. Патент України на корисну модель UA 107042 , МПК A62B 7/00B *Респіратор від кислих газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201507258;

заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

186. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
187. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Березовська Т.І. № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
188. Патент України на корисну модель UA 115534, МПК B01D 39/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201608804; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
189. Патент України на корисну модель UA 119094, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201703108; заявл. 03.04.2017; опубл. 11.09.2017, Бюл. № 21.
190. Патент України на винахід UA 116964, МПК B01D 39/00, D06M 13/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту.* Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № a201707157; заявл. 07.07.2017; опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.
191. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Ракипов И.М., Длубовский Р.М. *Ониевые сульфаты и гидросульфаты – продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами алкиламинов и анилина*. Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 5. С. 625-630. DOI: 10.1134/S0036023618050157
192. Бусев А.И., Симонова Л.Н. *Аналитическая химия серы*. М.: Химия, 1975. 272 с.
193. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. *Синтез и некоторые физико-химические свойства сульфатов бензиламмония*. Журн. общей химии. 2014. Т. 84, № 4. С. 557-561. DOI: 10.1134/S1070363214040069

194. Патент України на корисну модель UA 123306, МПК C07C 309/00, C07C 309/15 *Ван-дер-ваальсовий клатрат оксид сірки (IV) – трибензиламін (1/3).* Хома Р.Є., Еннан А.А., Длубовський Р.М. № u201707988; заявл. 31.07.2017; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4.

195. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. *Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2012. № 1. С. 133-136.

196. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. *Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2013. № 1. С. 136-138.

197. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Шишкин О.В., Короева Л.В. *Синтез и строение моногидрата сульфита аминогуанидиния*. Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 7. С. 950-954. DOI: 10.1134/S0036023613070140

198. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В, Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. *Синтез и строение моногидрата сульфита N-(гидроксиэтил)этилендиаммония*. Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 6. С. 716-719. DOI: 10.1134/S0036023614060096

199. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н. *Синтез, кристаллическая структура, колебательные спектры и термохимические превращения сульфата трис(оксиметил)аминометана.* Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 1. С. 60-65. DOI: 10.1134/S0036023614010069

200. Патент України на корисну модель № 131724, МПК C07C 211/00 *Сульфіт трис(гідроксиметил)метиламоніуму.* Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Водзінський С.В. № u201808353; заявл. 30.07.2018. Опубл. 25.01.2019, Бюл. № 2.

201. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Кокшарова Т.В., Мазепа А.В. *Ониевые соли серусодержащих оксианионов – продукты вза-*

имодействия оксида серы(IV) с водными растворами 1,2-диаминов и морфолина. Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 6. С. 751–760. DOI: 10.1134/S0036023617060109

202. Хома Р.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. *Продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами гексаметилендиамина и трет-бутиламина. Кристаллическая структура дигидрата сульфата гексаметилендиаммония.* Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57, № 12. С. 1658-1661. DOI: 10.1134/S003602361212008X
203. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Цапко М.Д. *Продукты взаимодействия в системе SO_2 – 2,2'-дипиридил – H_2O. Ван-дер-ваальсовы клатраты*. Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1471-1476. DOI: 10.1134/S1070363216090097
204. Никитин В.И., Хома Р.Е, Гавриленко М.И. *Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2000. Т. 43, № 2. С. 14–16.
205. Хома Р.Е., Никитин В.И., Гавриленко М.И. *О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида*. Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 4. С. 533–537.
206. Худякова Т.А., Крешков А.П. *Кондуктометрический метод анализ.* М.: Высшая школа, 1975. 207 с.
207. Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. *Комплексобразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде*. Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 1. С. 18-24. DOI: 10.1134/S1070427211010034
208. Хома Р.Е., Длубовский Р.М. *Хемосорбция оксида серы (IV) водой в статических условиях. Константа Генри*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Т. 20, № 2. С. 61-76. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.2(54).50629
209. Gmelins Handbuch. *Der anorganchen Chemie*. Schwefel. System nummer 9. Weinhein.: Verlag Chemie, 1960. S.613.

210. Бесков В.С., Флокс В. *Моделирование каталитических процессов и реакторов*. М.: Химия, 1991. 253 с.

211. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. *Адсорбция на глинистых минералах.* Киев: Наукова думка, 1975. 350 с.

212. Шарло Г. *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*: Пер. с франц. М.: Химия, 1965. 976 с.

213. Климова В.А. *Основные методы анализа органических соединений*. М.: Химия, 1975. 104 с.

214. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. *Методы исследования качества воды водоемов*. М.: Медицина, 1990. 400 с.

215. Гельман Н.Э. *Методы количественного органического микроанализа*. М.: Химия, 1987. 292 с.

216. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. *Масс-спектрометрия органических соединений*. М.: Химия. 1986. 312 с.

217. Хома Р.Е., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. *Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламмония. Новый путь к производным сульфаминовой кислоты*. Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 12. С. 1939-1941. DOI: 10.1134/S0036023610120016

218. Sheldrick G.M. *A short history of SHELX*. Acta Cryst. 2008. Vol. A64. N 1. P. 112-122. DOI: 10.1107/s0108767307043930

219. Farrugia L.J. *WinGXsuite for small-molecule single-crystal crystallography*. J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32, N 4. P 837–838.

220. 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.

221. URL: http://hypercube.com (дата звертання 12.09.2016)

222. Flora S.J.S. *Structural, chemical and biological aspects of antioxidants for strategies against metal and metalloid exposure*. Oxid. Med. Cell. Longev. 2009. Vol 2, N 4. P. 191–206. DOI: 10.4161/oxim.2.4.9112

223. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N., Lozovskaya E.L., Shkarina E.I. *Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation*. Talanta. 2007. Vol. 71, N 1. P. 13–18. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.03.018

224. Шарафутдинова Е.Н. *Потенциометрия в исследовании антиоксидантной активности объектов растительного происхождения*: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Екатеринбург, 2007. 21 с.

225. Мейхи Б. *Вирусология*. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 344 с.

226. *Доклинические исследования лекарственных средств*. Под. ред. А.В. Стефанова. К.: Авиценна, 2002. С. 395-420.

227. Ашмарин И.П. *Вычисление ЕД$_{50}$ при малом числе подопытных животных*. // Журн. микробиол. 1959. № 2. С. 102-108.

228. Гублер Е.В., Генкин А.А. *Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях*. Л.: Медицина, 1973. 142с.

229. Патент України на корисну модель UA 127587, МПК C07C 309/00. *Амінометансульфокислота та її N-алкіловані похідні як антистафілококові агенти*. Еннан А. А.-А., Хома Р.Є., Гридіна Т.Л., Федчук А.С. № u201802703; заявл. 16.03.18, опубл. 10.08.18, Бюл. № 15

230. Balouiri M., Sadiki M., Ibnsouda S.K. *Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review*. J. Pharm. Anal. 2016. Vol. 6, N 2. P. 71-79. DOI: 10.1016/j.jpha.2015.11.005.

231. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=methylamine&Units=SI (дата звертання 11.10.2017)

232. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75649&Mask=200 (дата звертання 11.10.2017)

233. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C62533&Mask=200#Mass-Spec (дата звертання 11.10.2017)

234. Vilminot S., Cot L., Avinens C., Maurin M. *Existence et cristallographie comparee des sulfates et orthofluoroberyllates d'hydroxylammonium et de monomethylammonium*. Mat. Res. Bull. 1971. Vol. 6, N 6. P. 189-197. DOI: /10.1016/0025-5408(71)90146-2

235. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А. *Синтез и строение сульфата метиламмония*. Журн. неоган. химии. 2015. Т. 60, № 10. С.1315-1319. DOI: 10.1134/S0036023615100101

236. Guerfel T., Bdiri M., Jouini A. *Crystal structure, thermal analysis, and IR spectrometric investigation of bis(tert-butylammonium) sulfate*. J. Chem. Crystallogr. 2000. Vol. 30, N 12. P. 799-804. DOI: 10.1023/A:1013228409413

237. Matulkova I., Cihelka J., Fejfarova K., Dusek M., Pojarova M., Vanek P., Kroupa J., Sala M., Krupkova R., Nemec I. *Semi-organic salts of aniline with inorganic acids: prospective materials for the second harmonic generation*. Cryst. Eng. Comm. 2011. Vol. 13, N 12. P. 4131-4138. DOI: 10.1039/c1ce05170a

238. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир, 1965. 209 с.

239. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991. 536 с.

240. Baek S.J., Choi K.-W., Choi Y.S., Kim S.K. *Spectroscopy and Dynamics of Methylamine. II. Rotational and Vibrational Structures of CH_3NH_2 and CH_3ND_2 in Cationic D-0 States*. J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118, N 24. P. 11040-11047. DOI: 10.1063/1.1575735

241. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.

242. Grossman S., Danielson N.D. *Methylammonium formate as a mobile phase modifier for totally aqueous reversed-phase liquid chromatography*. J. Chromatogr. 2009. Vol. 1216, N A16. P. 3578–3586. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.09.064

243. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений*. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

244. Belhouchet M., Bahri M., Savariault J.M., Mhiri T. *Structural and vibrational study of a new organic hydrogen sulfate*. Spectrochim. Acta A. 2005. Vol. 61, N 3. P. 387-393. DOI: 10.1016/j.saa.2004.04.013

245. Бургина Е.Б., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г. *Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости $CsHSO_4$ и композитов $CsHSO_4/SiO_2$*. Журн. структ. химии. 2005. Т. 46, № 5. С. 630-640.

246. Saïd S., Elleuch S., Ślepokura K., Lis T., Naïli H. *Crystal structure, thermal analysis and IR spectrometric investigation of the tris(2,6-diaminopyridinium) hydrogen sulfate sulfate monohydrate*. J. Mol. Struct. 2016. Vol. 1114. P. 189-196. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.02.050

247. Chtioui A., Jouini A. *Crystal structure, thermal analysis and IR spectroscopy investigations of N,N-dimethyl-1,3-propanediammonium monohydrogenmonophosphate trihydrate*. Cryst. Res. Technol. 2003. Vol. 38, N 11. P. 996-1003. DOI: 10.1002/crat.200310127

248. Fourati N., Kamoun M., Daoud A. *Vibrational study of trirubidium hydrogen disulfate $Rb_3H(SO_4)_2$*. Phase Transitions. 1989. Vol. 18, N 1-2. P. 87-92. DOI: 10.1080/01411598908206857

249. Damak M., Kamoun M., Daoud A., Romain F., Lautie A., Novak A. *Vibrational study of hydrogen bonding and structural disorder in $Na_2H(SO_4)_2$, $K_3H(SO_4)_2$ and $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ crystals*. J. Mol. Struct. 1985. Vol. 130, N 3-4. P. 245-254. DOI: 10.1016/0022-2860(85)87006-x

250. Box K.J., Comer J.E. *Using measured pK_a, LogP and solubility to investigate supersaturation and predict BCS class*. Curr. Drug Metab. 2008. Vol. 9, N 9. P. 869–878. DOI: 10.2174/138920008786485155

251. Huntzicker J.J., Hoffman R.S., Ling C.-S. *Continuous measurement and speciation of sulfur-containing aerosols by flame photometry*. Sulfur in the Atmosphere. 1978. Vol. 12. P. 83-88. DOI: 10.1016/b978-0-08-022932-4

252. Sudharsana N., Subramanian G., Krishnakumar V., Nagalakshmi R. *Growth and characterization of anilinium hydrogen sulfate (AHS) single crystals: An organic nonlinear optical material*. Spectrochim. Acta. 2012. Vol. A97. P. 798-805. DOI: 10.1016/j.saa.2012.07.048

253. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина*. Вісник ОНУ. Хімія. 2010. Т. 15, № 12. С. 34-44.

254. Amini M.M., Nasiri S., Ng S.W. *Bis(benzylammonium) sulfate*. Acta Cryst. 2007. Vol. E63. N 3. P. o1361-o1362. DOI: 10.1107/s1600536807007465

255. Cihelka J., Havlíček D., Gyepes R., Němec I., Kolev Z. *S-(−)-1-phenyl ethyl ammonium(1+) sulphate and S-(−)-1-phenyl ethyl ammonium(1+) hydrogen phosphate 2.5 hydrate, preparation and characterization of crystallographic, optical and dielectric properties*. J. Mol. Str. 2010. Vol. 980, N 1–3. P. 31–38.

256. Хома Р.Є. *Продукти взаємодії оксиду сірки (IV) з алкіламінами та їхніми похідними у водних розчинах.* Тези доповідей XIX Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7 – 11 вересня 2014. С. 249.

257. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Mazepa A.V., Koksharova T.V. *The products of SO_2 interaction with aqueous solutions of methylamine, benzylamines, 1,2-diamines and morpholine*. XVIII-th International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”: book of abstract. Chişinău, Moldova, October 8-9, 2015. P. 87.

258. Хома Р., Еннан А. *Сульфоокиснення сірчистих сполук у водних розчинах N-вмісних органічних основ*. Збірник наук. праць XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”. Львів, 28–31 травня 2017. С. У35.

259. Khoma R. *Products of interaction of sulfur dioxide with amines in aqueous solutions. Effect of amines basicity and lipophilicity on the compounds composition* XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P305.

260. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2009. № 5. С. 86-89.

261. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Вісник ОНУ. Хімія. 2011. Т. 16, № 5. С. 105-113.

262. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1656-1665. DOI: 10.1134/S1070427212110067

263. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Mathematical modeling of the complexation in the systems "sulphur dioxide – ethanolamines – water"*. Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: book of abstracts. Chisinau, Moldova, 26-28 May 2009. P. 92.

264. Хома Р.Е., Шестака А.А., Короева Л.В., Березовская Т.И., Сорокоумов А.А., Гельмбольдт В.О. *О взаимодействии в системах "оксид серы (IV) – этаноламины – вода"*. Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 138.

265. Хома Р.Е. *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами морфолина и N-алкилированных производных моноэтаноламина*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2015. № 5. С. 42-46.

266. Хома Р.Є. *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції SO_2 водними розчинами N-вмісних органічних сполук*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 22.

267. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7446095&Units=SI (дата звертання 12.10.2017)

268. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111411&Mask=200 (дата звертання 11.10.2017)

269. Давидович Р.Л., Медков М.А., Ризаева М.Д., Буквецкий Б.В. *Фтороцирконаты гуанидиния и аминогуанидиния*. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1447-1452.

270. Němec I., Machačkova Z., Teubner K., Císařová I., Vaněk P., Mička Z. *The structural phase transitions of aminoguanidinium(1+) dihydrogen phosphate—study of crystal structures, vibrational spectra and thermal behavior*. J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177, N 12. P. 4655–4664. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.08.010

271. URL: http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_databases/eurl-fcm-ref-coll/reference-substances/ft/A130.pdf (дата звертання 12.10.2017)

272. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Сохраненко Г.П., Эннан А.А. *Фазовые равновесия в системе кремнефтороводородная кислота – трис(оксиметил)аминометан – вода при 25 °С*. Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48, № 9. С. 1569-1571.

273. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=tmeda&Units=SI (дата звертання 13.10.2017)

274. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=dabco&Units=SI (дата звертання 13.10.2017)

URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=morpholine&Units=SI (дата звертання 13.10.2017)

275. Jayaraman K., Choudhury A., Rao C.N.R. *Sulfates of organic diamines: hydrogen-bonded structures and properties*. Solid State Sci. 2002. Vol. 4. N 3. P. 413. DOI: 10.1016/S1293-2558(02)01269-4

276. Guerfel T., Gharbi A., Jouini A. *Crystal Structure, Thermal Analysis and IR InvestigatioN of N,N,N′,N′-Tetramethylethylene Diammonium Sulfate Dihydrate*. J. Soc. Alger. Chim. 2007. Vol. 17. N 2. P. 125.

277. Nyquist R.A., Kagel R.O. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*: in 4 vol. Academic Press, 1996. Vol. 4: Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45cm^{-1}). 1184 p.

278. Gunasekaran S., Anita B. *Spectral investigation and normal coordinate analysis of piperazine*. Indian J. Pure Appl. Phys. 2008. Vol. 46, N 12. P. 833-838.

279. Marchewka M.K., Drozd M. *Ethylenediammonium dication: H-bonded complexes with terephthalate, chloroacetate, phosphite, selenite and sulfamate anions. Detailed vibrational spectroscopic and theoretical studies of ethylenediammonium terephthalate*. Spectrochim. Acta. 2012. Vol. A99. P. 223-233. DOI: 10.1016/j.saa.2012.09.026

280. Srinivasan B.R., Khandolkar S.S., Jyai R.N., Ravikumar K., Sridhar B., Natarajan S. *Structural and spectral characterization of a new non-centrosymmetric organic thio-*

sulfate. Spectrochim. Acta. 2013. Vol. A102. P. 235-241. DOI: 10.1016/j.saa.2012.09.103

281. Khoma R., Gelmboldt V., Ennan A., Baumer V. *Van der Waals Clathrates $(Bipy)_3 \cdot (SO_2) \cdot (H_2O)$, $(Bipy)_2 \cdot (SO_2) \cdot (H_2O)_2$ and $(Bz_3N)_3 \cdot (SO_2)$.* XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P306.
282. Kets N.G., Summer L.A. *Mass Spectral Fragmentation Pattern of 2,2′-Bipyridyls. Part I. 2,2'-bipyridyl*. J. Heterocycl. Chem. 1976. Vol 13, N 2. P. 369–370. DOI: 10.1002/jhet.5570130233
283. Bialecki J., Ruzicka J., Attygalle A.B. *An unprecedented rearrangement in collision-induced mass spectrometric fragmentation of protonated benzylamines*. J. Mass Spectrom. 2006. Vol. 41, N 9. P. 1195–1204. DOI: 10.1002/jms.1089
284. Pazderski L., Toušek J., Sitkowski J., Kozerski L., Marek R., Szłyk E. *1H, 13C and 15N NMR coordination shifts in gold(III), cobalt(III), rhodium(III) chloride complexes with pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline.* Magnetic Resonance in Chemistry. 2006. Vol. 45, N 1. P. 24–36. DOI: 10.1002/mrc.1910
285. Strukl J.S., Walter J.L. *Infrared and Raman spectra of heterocyelic compounds—IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine*. Spectrochim. Acta. 1971. Vol. 27A, N 2. P. 223–238. DOI: 10.1016/0584-8539(71)80028-4
286. Song Y., Liu Z., Mao H., Hemley R.J. *High-pressure vibrational spectroscopy of sulfur dioxide*. J Chem. Phys. 2005. Vol. 122, N 17. 174511. DOI: 10.1063/1.1883405
287. Fleyfel F., Richardson H.H., Devlin J.P. *Comparative SO_2 Infrared Spectra: Type I and II Clathrate Hydrate Films, Large Gas-Phase Clusters, and Anhydrous Crystalline Films*. J. Phys. Chem. 1990, Vol. 94, N 18. P. 7032-7037 DOI: 10.1021/j100381a021
288. Merritt L.L., Schroeder E.D. *The crystal structure of 2,2'-bipyridine.* Acta Cryst. 1956. Vol. 9, N 10. P. 801-804. DOI: 10.1107/S0365110X56002175

289. Kraus F., Breu J. *Arene-arene stacking in the revised structure of 2,2'-bipyridinium hexafluorophosphate*. Acta Crystallogr. 2002. Vol. C58. P. o254±o256. DOI: 10.1107/S0108270102003955

290. Bowen R.J., Fernandes M.A., Gitari P.W., Layh M. *2,2'-Bipyridinium(1+) bromide monohydrate.* Acta Crystallogr. 2004. Vol. C60 (Pt 2). P. o113-114. DOI: 10.1107/S0108270103028282

291. Boudalis A.K., Nastopoulos V., Perlepes S.P. *Reactions of 2,2'-bipyridine (bpy) and 1,10-phenanthroline (phen) with yttrium(III) nitrate: preparation, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of the bis-bpy and bis-phen complexes*. Transition Met. Chem. 2001. Vol. 26, N 3. P. 276-281. DOI: 10.1023/A:1007185119324

292. Zhang Z., Ewing G.E. *Infrared Studies of the SO_2 Clathrate Hydrate.* J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108, N 10. P. 1681-1686. DOI: 10.1021/jp037019j

293. Brittain H.G. *Vibrational Spectroscopic Studies of Cocrystals and Salts. 2. The Benzylamine − Benzoic Acid System*. Cryst. Growth Design. 2009. Vol. 9, N 8. P. 3497–3503. DOI: 10.1021/cg9001972

294. Guo F., Lu N., Tong J., Luan Y.-B., Guo W.-S. *Layered structures constructed by second-sphere coordination via N–H ··· Cl and C–H ··· Cl hydrogen bonding: synthesis and crystal structures of tribenzylamine and [MCl_6] (M = Sn, Re, and Te)*. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 63, N 5. P. 809–818. DOI: 10.1080/00958971003657685

295. Brittain H.G. *Vibrational Spectroscopic Studies of Cocrystals and Salts. 4. Cocrystal Products formed by Benzylamine, α-Methylbenzylamine, and their Chloride Salts*. Cryst. Growth Design. 2011. Vol. 11, N 6. P. 2500–2509. DOI: 10.1021/cg2002628

296. Nelson C.G., Taber D.F., Yap G.P.A. *Tribenzylamine*. CSD Communication (Private Communication) 2008.

297. Дядин Ю.А., Гущин А.Л. *Клатраты гидрохинона – родоначальники клатратной химии*. Соросовский образовательный журн. 2000. № 12. С. 40-47.

298. Davydova E.I., Timoshkin A.Yu., Sevast'yanova T.N., Suvorov A.V., Schaefer H.F. *Quantum-Chemical Study of Adducts of Silicon Halides with Nitrogen-Containing Donors: V. Adducts with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline*. Russ. J. Gen.

Chem. 2003. Vol. 73, N 11. P. 1742–1750. DOI: 10.1023/b:rugc.0000018651.55510.95

299. Burakowski A., Gliński J. *Hydration Numbers of Nonelectrolytes from Acoustic* Methods. Chem. Rev. 2012. Vol. 112, N 4. P. 2059–2081. DOI: 10.1021/cr2000948
300. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. *Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях*. Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1271-1279. DOI: 10.1134/S1070363216080065
301. Belin C., Roziere J., Potier J. *The Structure of 2,2'-Bipyridiniurn Bis(fluorosulfate)*. Acta Crystallogr. 1981. Vol. B37, N 6. P. 1306-1309. DOI: 10.1107/S0567740881005761
302. Ma G., Ilyukhin A., Glaser J. *2,2'-Bipyridinium bis(perchlorate)*. Acta Crystallogr. 2000. Vol. C56, N 12. P. 1473-1475. DOI: 10.1107/S0108270100012452
303. Федорова С.К., Скибида И.П., Гладкий А.В. *Кинетика окисления растворов сульфита магния кислородом*. Журн. прикл. химии. 1976. Т. 50, № 4. С.716–720.
304. Ghosh P., Pal G. *Photopolymerization of methyl methacrylate using a morpholine–sulfur dioxide charge-transfer complex as the photoinitiator*. J. Polym. Sci. 1998. Vol. 36, N A12. P. 1973–1979. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19980915)36:12<1973::AID-POLA1>3.0.CO;2-P
305. Qing-yu G., Run-ming L., Geng-xu Y., Xian-da Y., Fu-sheng D. *Photopolymerization of methyl methacrylate using piperazine – sulfur dioxide charge-transfer complex as a photoinitiator*. Imag. Sci. Photochem. 2001. Vol. 19, N 2. P. 116-121. DOI: 10.7517/j.issn.1674-0475.2001.02.116
306. Ziajka J., Pasiuk-Bronikowska W. *Autoxidation of sulphur dioxide in the presence of alcohols under conditions related to the tropospheric aqueous phase*. Atmospheric Environment. 2003. Vol. 37, N 28. P. 3913–3922. DOI: 10.3109/10715769309056520
307. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. *Ионная сольватация.* М.: Наука, 1987. 320 с.
308. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. *Modern electrochemistry*. Vol. 1. Ionics. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 814 p.

309. Хома Р.Е. *Электрохимические свойства системы “оксид серы (IV) – вода”*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 1. С. 44-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463

310. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

311. URL: http://www.h2s.su/index.php-p=fizhim.htm (дата звернення 03.05.2017)

312. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. *Электропроводность водных растворов 4-толуолсульфокислоты*. Исследовано в России. 2005. Т. 8. С. 53-59. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf (дата звернення 03.05.2017)

313. Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р. *Равновесия в растворах*. Пер. с англ.М.: Мир, 1983. 360 с.

314. Даниэльс Ф., Олберти Р. *Физическая химия*. М.: Мир, 1978. 648 с.

315. Фиалков Ю.Я. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Л.: Химия, 1990. С. 161.

316. Эрдей-Груз Т. *Явления переноса в водных растворах*. М.: Мир, 1976. 596 с.

317. Vlaev L., Georgieva V. *Temperature and Concentration Dependence of the Electrical Conductance, Diffusion, and Kinetics Parameters of the Ions in Aqueous Solutions of Sulfuric Acid, Selenic Acid, and Potassium Tellurate*. J. Solution Chem. 2005. Vol. 34, N 8. P. 961–980. DOI: 10.1007/s10953-005-6259-2

318. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*. М.: ИЛ, 1948. 584 с.

319. Панов Ю.М., Соколова О.Б. *Проявление структуры растворов в кинетике реакций: сравнение констант скорости щелочного гидролиза ацетатов в водных растворах изопропилового и трет-бутилового спиртов*. Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, № 11. С. 1799–1805.

320. Кислов В.В., Иванов С.Н., Носков С.Ю. *Экстремальное изменение активационных параметров гидролиза пара-толуолсульфобромида в водном диоксане. Взаимосвязь со структурой растворителя*. Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, №. 8. С. 1330–1336.

321. Baggio S. *The crystal structure of ammonium pyrosulphite*. Acta Crystallogr. 1971. Vol. B27, N 3. P. 517-522. DOI: 10.1107/s0567740871002486

322. Horner D.A., Connick R.E. *Equilibrium quotient for the isomerization of bisulfite ion from* HSO_3^- *to* SO_3H^-. Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. N 14. P. 2414–2417. DOI: 10.1021/ic00234a026

323. Травина О.А., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П., Травин С.О. *Автоокисление сульфита в щелочных средах*. Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 2. С. 242-246.

324. Чеботарев А.Н., Новак И.В., Маркова В.Г. *Кислотно-основное взаимодействие тетрафторборной кислоты с сильными азотсодержащими органическими основаниями*. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34, № 2. С. 13-18.

325. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Хома Р.Е., Качан С.В. *Потенциометрическое изучение кислотно-основных равновесий в системе "гексафторокремневая кислота – вода – азотсодержащее органическое основание"*. Вісник ОНУ. Хімія. 2005. Т.10, № 8. С.121-130.

326. Хома Р.Е. *Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде*. Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 4. С. 554-562. DOI: 10.1134/S1070363215040052

327. Химическая энциклопедия. Т. 5 Три-Ярт. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. С. 497-498.

328. Yang C., Tan T., Zhu X. *Adsorptive capacity of ethylenediamine treated oxidised rice straw for sulfur dioxide*. Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 87, N 2. P. 1843–1848. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.10.013

329. Pat. US 4980471, C07D 241/08 *Preparation of piperazinones for use as sulfur dioxide absorbents*. S.H. Christiansen, D.A. Wilson, D. Chang. Publ. 25.12.1990.

330. Pat. US 5262139, C01B 17/20, C01B 17/00 *Removal of sulfur dioxide from gas streams*. L.E. Hakka, P.J. Parisi. Publ. 16.11.1993.

331. Tang Z., Xu W., Zhou C., Guo Q., Lu X. *A Nonequilibrium Stage Model To Simulate the Chemical Absorption of* SO_2. Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. N 2. P. 704–711. DOI: 10.1021/ie050564h

332. Pat. US 6342169, C09K 03/00, C01B 17/20 *Safe storage and transportation of sulfur dioxide*. L.E. Hakka, P.J. Parisi. Publ. 29.01.2002.

333. Хома Р.Е. *Моделирование равновесных процессов в системах "SO_2 – $R_2NCH_2CH_2NR_2$ – H_2O"*. Збірник наук. статей III Міжн. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток". Київ – Рубіжне. 10 – 12 травня 2012. С. 27–30.

334. Garner R., Yperman J., Mullens J., Van Pou L.C. *Potentiometric determination of the protonation constants of N-methyl substituted ehtylene and propylene diamines in 1 mol/l KNO_3*. Fresenius' J. Analyt. Chem. 1993. Vol. 347. N 3-4. P. 145–146. DOI: 10.1007/bf00322847

335. Khalili F., Henni A., East A.L.L. *pK_a Values of Some Piperazines at (298, 303, 313, and 323) K.* J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54. N 10. P. 2914–2917. DOI: 10.1021/je900005c

336. Qiu Y.H., Huang A.J., Sun Y.L. *Triethylamine or diethylenetriamine as dynamic modifier for suppressing basic protein adsorption in capillary electrophoresis*. Chin. Chem. Lett. 1999. Vol. 10, N 3. P. 227–230.

337. Niu Y., Li C., Shen J., Wei X. Absorption of dilute sulfur dioxide in ethanediamine with ethylene glycol or polyethylene glycol 400 plus water system. J. Cleaner Prod. 2018. Vol. 171. P. 506-511. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.269

338. Бразовская О.М. *Химические аспекты регенерации абсорбента и утилизации фтористого водорода из поглотительных систем на основе гексаметилен-тетрамина*. Автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.01. Одесса, 1979. 21 с.

339. А.с. 801860 СССР, МКИ B01D 53/14. *Способ очистки газов от фтористого водорода.* А.А. Эннан, О.М. Бразовская, Н.Н. Кошелева, С.К. Михайловича. № 2453174; заявл. 16.02.1977; опубл. 07.02.1981, Бюл. № 5.

340. Курандо С.В., Сейфуллина И.И., Никитин В.И. *Исследование систем SO_2–гексаметилендиамин (гексаметилентетрамин)–H_2O методом спектрофото-метрии*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2002. № 2. С. 17–19.

341. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Эннан А.А. *Фазовые равновесия в системе кремнефтороводородная кислота – гексаметилентетрамин – вода при 25 °С*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2005. № 2. С. 42-49.

342. Хома Р., Гавриленко М., Шестака О., Сорокоумов А. *Компонентний склад в системах "Оксид сульфуру (IV) – гексаметилентетрамін (гексаметилендіамін) – вода" і константи комплексоутворення "онієвих" сульфітів*. Збірник наук. праць XII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009", Львів, 1-4 червня 2009 р. С. У2.

343. Хома Р.Е., Шестака А.А., Титула В.Н., Гельмбольдт В.О. М*оделирование равновесных процессов в системах "SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O" и "SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O"*. Тези доповідей II Міжн. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток". Київ, 12-15 травня 2010. С. 28-30.

344. Хома Р.Е. *Состав и относительная устойчивость продуктов комплексообразования в системах "оксид серы (IV) – амид – вода"*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 49-57.

345. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидоном и биуретом в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2009. Т. 14, № 11. С. 62-70.

346. Amendola V., Mez D. E.-G., Fabbrizzi L., Licchelli M. *What anions do to N-H-containing receptors*. Acc. Chem. Res. 2006. Vol. 39, N 5. P. 343-353. DOI: 10.1021/ar0501951

347. Gardner J.A., Watson L.R., Adewuyi Y.G., Davidovits P., Zahniser M.S., Worsnop D.R., Kolb C.E. *Measurement of the mass accomodation coefficient of SO_2 (g) on water droplets*. J. Geophys. Res. 1987. Vol. 92, N D9. P. 10887-10895. DOI: 10.1029/jd092id09p10887

348. Pincovschi I., Stefan D.S. *Effect of Temperature and Sulfur Dioxide Pressure on Natural Water Pollution*. Rev. Chim. 2013. Vol. 64, N 9. P. 1021-1023.

349. Sander R. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Mainz, 1999. P.12.

350. Chang C.-S., Rochelle G.T. *Sulfur dioxide absorption into sodium hydroxide and sodium sulfite aqueous solutions*. Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1985. Vol. 24, N 1. P. 7–11. DOI: 10.1021/i100017a002

351. Schultes M. *Absorption of sulphur dioxide with sodium hydroxide solution in packed columns*. Chem. Eng. Technol. 1998. Vol. 21, N 2. P. 201-209. DOI: 10.1002/(sici)1521-4125(199802)21:2<201::aid-ceat201>3.0.co;2-w

352. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. *Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO_2 absorbents*. J. Hazardous Materials. 2014. Vol. 264. P. 136–143. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.026

353. Длубовський Р., Еннан А., Хома Р., Пужанська К. *Статична поглинальна ємність водних розчинів амінів при хемосорбції оксиду сірки (IV)*. Збірник наук. праць XIV наукової конф. “Львівські хімічні читання – 2013”. 26–29 травня 2013. С. Н35.

354. Хома Р.Е. *Гидролитическая устойчивость “ониевых” сульфитов этаноламинов и аминов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2011. № 4(2). С. 253-255.

355. Конник Э.И. *Высаливание-всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов*. Успехи химии. 1977. Т. 46, № 6. С. 1097-1121. DOI: 10.1070/RC1977v046n06ABEH002157

356. Hefter G.T., Tomkins R.P.T. *The Experimental Determination of Solubilities*. Vol. 6. Wiley. 2006. 658 p. DOI: 10.1002/0470867833

357. Weisenberger S., Schumpe A. *Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K*. AIChE J. 1996. Vol. 42, N 1. P. 298–300. DOI: 10.1002/aic.690420130

358. Hikita H., Asai S., Katsu Y., Ikuno S. *Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Monoethanolamine Solutions*. AlChE Journal. 1979. Vol. 25, N 5. P. 793–800. DOI: 10.1002/aic.690250507

359. *Общая органическая химия:* В 6 т. Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса: Пер. с англ. М.: Химия, 1983. Т.4: Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. 727 с.

360. Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Еннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаємодія в системах SO_2 – NH_2CONH_2 – H_2O та SO_2 – CH_3CONH_2 – H_2O. Незвичайна конденсація ацетаміду*. Тези доповідей XVII Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. Львів, 15 – 19 вересня 2008. С. 89.

361. Хома Р.Е., Мазепа А.В., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Конденсация ацетамида в водных растворах в присутствии оксида серы (IV)*. Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 6. С. 1048-1049. DOI: 10.1134/S107036320906036X

362. Хома Р.Е. *Химические трансформации N,O-, N,S- и N-содержащих лигандов в системах "оксид серы (IV) – лиганд – вода"* Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 130.

363. *Общая органическая химия*: В 6 т. Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса: Пер. с англ. М.: Химия, 1983. Т. 5: Соединения фосфора и серы. С. 656.

364. *Общая органическая химия*: В 6 т. Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса: Пер. с англ. М.: Химия, 1985. Т. 9: Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы. С. 548.

365. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Sulfamic+acid&Units=SI (дата звертання 01.08.2017).

366. Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Смирнов А.Н., Цинцадзе Г.В. *Нормальные колебания координированного тиоацетамида*. Коорд. химия. 1975. Т. 1, № 5. С. 641-654.

367. Goodson L. *New Compounds. Methylammonium Sulfamate*. J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, N 5. P. 1230. DOI: 10.1021/ja01197a067

368. Geary W.J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev. 1971. Vol. 7. N 1. P. 81-82. DOI: 10.1016/s0010-8545(00)80009-0

369. Avranas A., Terzoglou V., Papadopoulos N. *A conductance investigation of of sulfamic acid in aqueous solutions of methanol, ethanol and isopropanol at 25 ^0C*. Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. Vol. 57, N 8. P. 1613-1620. DOI: 10.1135/cccc19921613

370. Spillane W., Malaubier J.-B. *Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives*. Chemical Reviews. 2014. Vol. 114, N 4. P. 2507-2586. DOI: 10.1021/cr400230c

371. *Химическая энциклопедия*. Под ред. Зефирова Н.С. Т. 4. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 454.

372. Хома Р.Е., Ложичевская Т.В., Самойленко Г.В., Менчук В.В., Гельмбольдт В.О. *Полимеризация в системе оксид серы(IV)–акриламид–вода*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2017. № 2. С. 42-46.

373. Березина Л. П., Эннан А. А., Борисенко Т. С. *Исследование растворимости гексаметилентетрамина в растворах кремнефтористоводородной кислоты*. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30, № 1. С. 61.

374. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A. Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. *Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series*. Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6, N. 31. DOI: 10.3762/bjoc.6.31

375. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод*. Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 3. С. 525-526. DOI: 10.1134/S1070363211030352

376. Патент України на корисну модель UA 59380, МПК C07C 309/00, 309/15. *Спосіб одержання амінометансульфонової кислоти*. Хома Р.Є., Шестака О.О., Короєва Л.В., Еннан А.А.-А., Гельмбольдт В.О. № u201013516; заявл. 15.11.2010; опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9.

377. URL: http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=13881-91-9&Units=SI (дата звертання 01.08.2017).

378. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.

379. Zea B.V., Poinsignon C., Armand M.B. *Chemistry and physical properties of sulfamide and its derivatives: proton conducting materials*. J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7, N 9. P. 1677-1692. DOI: 10.1039/a701836c

380. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. *Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity*. Pharm. Chem. J., 1991, Vol. 25, N 4, P. 272-274. DOI: 10.1007/bf00772113

381. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. *Reaction of β-iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of (±)-(2-hydroxyalkylamino)-phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids*. Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80, N 4. P. 761-764. DOI: 10.1134/s1070363210040134

382. Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V. *Condensation reactions in the systems "SO_2 – L – CH_2O – H_2O" (L – primary amines)*. The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry": book of abstracts. Chişinău, Moldova, 24-26 October 2012. P. 123.

383. Патент України на корисну модель UA 75340, МПК C07C 309/00, 309/15 *Спосіб одержання N-похідних амінометансульфонової кислоти*. Хома Р.Є., Еннан А.А.-А., Короєва Л.В., Лаврека О.О., Гельмбольдт В.О. № u201206510; заявл. 29.05.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.

384. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. *Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты.* Журн. общ. химии. 2013. Т. 83, № 5. С. 834-836. DOI: 10.1134/S1070363213050149

385. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. *Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты*. Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 10. С. 1650-1652. DOI: 10.1134/S1070363215100102

386. Baker M.V., Brown D.H., Skelton B.W., White A.H. *Chromium complexes of hydroxyl-functionalised 1,3,5-triazacyclohexanes*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. N 9. P. 1483-1490. DOI: 10.1039/a900122k

387. McMillan F.H., Pattison I.C. *Sodium Colistimethate I: Dissociations of Aminomethanesulfonates in Aqueous Solution*. J. Pharm. Sci. 1969. Vol. 58, N 6. P. 730-737. DOI: 10.1002/jps.2600580618

388. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Пескова Д.Н. *Реакционная способность нуклеофильных центров анилина в реакции с формальдегидом*. Изв. Томского политехн. ун-та. 2013. Т. 323, № 3. С. 70–75.

389. Mark P.B., Stevens K.K., Jardine A.G. *Electrolytes: Acid–Base Balance.* Encyclopedia of Human Nutrition. 2013. Vol. 2. P. 139–145. DOI: 10.1016/B978-0-12-375083-9.00087-8

390. Chesler M. *Regulation and Modulation of pH in the Brain*. Physiol. Rev. 2003. Vol. 83, N 4. P. 1183–1221. DOI: 10.1152/physrev.00010.2003.

391. Good N.E., Izawa S. *Hydrogen ion buffers*. Methods Enzymol. 1972. Vol. 24. P. 53–68. DOI: 10.1016/0076-6879(72)24054-x.

392. Urbansky E.T., Schock M.R. *Understanding, Deriving, and Computing Buffer Capacity*. J. Chem. Educ. 2000. Vol. 77, N 12. P. 1640-1644. DOI: 10.1021/ed077p1640

393. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. *Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers*. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31, N 2. P. 231-370. DOI: 10.1063/1.1416902

394. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. *Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid*. Can. J. Chem. 1988. Vol. 66, N 12. P. 3038-3043. DOI: 10.1139/v88-470

395. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. *Avoiding Interferences from Good's Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11*. Analyt. Biochem. 1997. Vol. 253, N 1.P. 50–56. DOI: 10.1006/abio.1997.2349

396. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. *Enthalpies of solution of some aromatic sulphonic acids and of some aminosulphonic acids*. Thermochim. Acta. 1993. Vol. 222, N1. P. 69-77. DOI: 0.1016/0040-6031(93)80540-q

397. Хома Р.Е. *Электрохимические свойства системы аминометансульфокислота – вода.* Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 3. С. 89-95. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179

398. Хома Р.Е. *Буферные растворы на основе аминометансульфокислоты и ее N-производных*. Тези допов. IX Всеукраїнської конф. з аналітичної хімії. Донецьк, 16–20 вересня 2013. С. 18–19.

399. Хома Р.Е. *Электрохимические свойства N-производных аминометансульфокислоты*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 4. С. 63-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890

400. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. *Аминометансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Т. 20, № 3. С. 66-75. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005

401. Хома Р.Є., Еннан А.А.-А., Рой О.Л., Чеботарьов О.М. *Кислотно-основні характеристики водних розчинів N-алкілованих похідних амінометансульфонової кислоти*. Київська конф. з аналітичної хімії "Сучасні тенденції аналізу – 2017". Київ,18-21 жовтня 2017. С. 62-63.

402. Roy R.N., Robinson R.A., Bates R.G. *Thermodynamics of the two dissociation steps of N-tris(hydroxymethyl)methylglycine (Tricine) in water from 5 to 50^0*. J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. N 25. P. 8231-8235. DOI: 10.1021/ja00806a004.

403. Hunter K.A. *Acid-base Chemistry of Aquatic Systems*. Dunedin, 1998. P. 51-52.

404. Хома Р.Е. *Термодинамика диссоциации аминометансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 К*. Журн. физич. химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 79-82. DOI: 10.1134/S0036024417010125

405. Khali M.M., Mahmoud R.K., Babiker S.E. *Thermodynamic Study of the Second-Stage Dissociation of 2-Aminoethanesulfonic Acid (Taurine) in Water at Different Ionic Strength and in Dioxane-Water Media*. J. Chem. Sci. Techn. 2014. Vol. 3, N 2. P. 49-57. DOI: 10.1002/adic.200490119

406. Ros M.P., Thomas J., Crovetto G., Llor J. *Thermodynamics of proton dissociation of acridinium ion in aqueous solution*. React. Funct. Polym.. 1998. Vol. 36. N 3. P. 217-220. DOI: 10.1016/S1381-5148(97)00084-9

407. Roy R.N., Roy L.N., LeNoue S.R., Denton C.E., Simon A.N., Richards S.J., Moore A.C., Roy C.N., Redmond R.R., Bryant P.A. *Thermodynamic constants of N-[tris-(hydroxymethyl)methyl-3-amino]propanesulfonic acid (Taps) from the temperatures*

278.15 K to 328.15 K. J. Chem. Therm. 2006. Vol. 38. N 4. P. 413–417. DOI: 10.1016/j.jct.2005.06.009.

408. Roy R.N., Roy L.N., Hundley K.E., Wehmeyer T.R., Tebbe L.S. *Thermodynamics of the Second Dissociation Constants (pK_2) of Piperazine-N,N'-bis-2-hydroxypropanesulfonic Acid (POPSO Sesquisodium Salt) and Associated Thermodynamic Functions from (278.15 to 328.15) K*. J. Biophys. Chem. 2014. Vol. 5, N 4. P. 143-151. DOI: 10.4236/jbpc.2014.54016
409. Ryde U. *A fundamental view of enthalpy-entropy compensation*. Med. Chem. Comm. 2014. Vol. 5, N 9. P. 1324-1336. DOI: 10.1039/C4MD00057A
410. Верещагин А.Н. *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*. М.: Наука, 1988. 108 с.
411. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. *Aminosulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, $MeNHCH_2SO_3H$, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, $MeN(CH_2SO_3Na)_2 \cdot 2H_2O$*. Canadian J. Chem. 1984. Vol. 62, N 3. P. 540-548. DOI:10.1139/v84-090
412. Эннан А.А. *Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей*. Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. “Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве”. Одесса: Астропринт, 2002. С. 10–37.
413. Polikarpov A.P., Shunkevich A.A., Grachek V.I., Medyak G.V. *FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application*. Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87, N 6. P.1418–1427. DOI: 10.1134/s1070363217060457
414. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. *Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы*. Тр. 1-ой Межд. конф. “Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве”. Одесса: Астропринт, 2002. С. 422-431.
415. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є. *Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 4. С. 53-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924

416. Хома Р., Еннан А., Длубовський Р., Березовська Т. *Хемосорбція оксиду сірки (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими поліетиленполіаміном*. Збірник наук. праць XIV наукової конф. “Львівські хімічні читання – 2013”. 26–29 травня 2013. С. Н36.

417. Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Пужанська К.П. *Хемосорбція оксиду сірки (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими деякими основами*. Тези доповідей XIX Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7 – 11 вересня 2014. С. 120.

418. Еннан А.А., Хома Р.Є., Байденко В.І. *Хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення*. Матеріали II Міжн. наук.-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. Херсон, 17-18 вересня 2015. С. 112–116.

419. Эннан А.А., Байденко В.И. *К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2005. № 6. С. 64-68.

420. Kumar S.S., Govindarao V.M.H., Chanda M. *Oxidation of Aqueous Sulphur Dioxide Catalysed by Poly-4-vinylpyridine-Cu(II) Complex. Part 2: Combined Homogeneous and Heterogeneous Phase Oxidation*. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997. Vol. 69, N 2. P. 209-225. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199706)69:2<209::AID-JCTB701>3.0.CO;2-B

421. Кузнецова А.П. *Извлечение сернистых соединений из природных газов азотсодержащими водорастворимыми полимерами*: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, Краснодар. 2006. 181 с.

422. Zhou C., Deng X., Pan Z. *Simultaneous removing SO_2 and NO by a new system containing cobalt complex*. J. Environ. Sci. 2006. Vol. 18, N 3. P. 576–571.

423. Yuan X.L., Zhang S.J., Lu X.M. *Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Solubility of SO_2*. J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52, N 2. P. 596–599. DOI: 10.1021/je060479w

424. Zhao Y., Zhang X., Zeng S., Zhou Q., Dong H., Tian X., Zhang S. *Density, Viscosity, and Performances of Carbon Dioxide Capture in 16 Absorbents of Amine + Ionic*

Liquid + H_2O, Ionic Liquid + H_2O, and Amine + H_2O Systems. J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol. 55, N 9. P. 3513–3519. DOI: 10.1021/je100078w

425. Chen M., Zhou J., Zhang Y., Wang X., Shi Z., Wang X. *Fe(III) EDTA and Fe(II) EDTA-NO reduction by a sulfate reducing bacterium in NO and SO_2 scrubbing liquor*. World J. Microbiol. Biotechnol. 2015. Vol. 31, N 3. P. 527–534. DOI: 10.1007/s11274-015-1813-6
426. Ишмияров Э.Р. *Реагенты для нефтепромысловой химии нейтрализаторы сероводорода, ингибиторы солеотложения и бактерициды) на основе полуацеталей формальдегида*: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Уфа, 2016. 24 с.
427. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. *Імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 212.
428. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201606335; заявл. 10.06.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
429. Патент України на корисну модель UA 115533, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Галак А.В., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201608800; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
430. Патент України на корисну модель UA 124684, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. *Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М.* № u201707156; заявл. 07.07.2017; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
431. *Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2011 році*. К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, LAT & K. 2012. 258 с.
432. *Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В.* Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений

сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. Вісник ОНУ. Хімія. 2018. Т. 23, № 2. С. 95-105. DOI: 10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053

433. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Чеботарьов О.М., Снігур Д.В. *Волокнисті імпрегновані хемосорбенти-амфоліти для поглинання кислих і основних газів*. Збірник наук. праць XV наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2015". Львів, 24–27 травня 2015. С. Н27.

434. Еннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С., Галак А.В., Хома Р.Є. *Хемосорбенти-амфоліти респіраторного призначення*. Матеріали III Міжн. наук-практ. конф. "Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика". Херсон, 13-15 вересня 2016. С. 89-92.

435. Патент України на корисну модель. UA 109661, МПК B01D 39/00 *Нетканий сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємкості*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М, Хома Р.Є., Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. № u201603009; заявл. 23.03.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16.

436. Эннан А.А.-А., Абрамова Н.Н., Байденко В.И., Ракитская Т.Л., Хома Р.Е. *Результаты разработки средств индивидуальной защиты органов дыхания различного функционального назначения (1970-2014 гг.)*. Матеріали II Міжн. наук.-практ. конф. "Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика". Херсон, 17-18 вересня 2015. С. 105-111.

437. *Каталог виготовляємих засобів індивідуального захисту*. Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України уклад.: А. А. Еннан, Н. М. Абрамова, Р. Є. Хома; за заг. ред. А. А. Еннана. Одеса, 2017. 52 с.

438. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (*Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review*. RSC Adv. 2015. Vol. 5, N 39. P. 30989 – 31003. DOI: 10.1039/c4ra15453c

439. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zhersh S. *Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds*. Tetrahedron. 2018. Vol. 74, N 13. P. 1355-1421. DOI: 10.1016/j.tet.2018.01.033

440. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая Волна, 2012. С. 662.

441. Birdsall T.C. *Therapeutic applications of taurine*. Alternat. Med. Rev. 1998. Vol. 3, N 2. P. 128–136.

442. Хныченко Л.К., Сапронов Н.С. *Фармакологическая активность аминокислоты таурина.* Обзоры по клин. фармакол. и лек. терапии. 2004. Т. 3, № 4, С. 15–19.

443. Schaffer S.W., Azuma J., Mozaffari M. *Role of antioxidant activity of taurine in diabetesThis article is one of a selection of papers from the NATO Advanced* Research Workshop on Translational Knowledge for Heart Health. Can. J. Physiol. Pharmacol. 2009. Vol. 87, N 2. P. 91 – 99. DOI: 10.1139/y08-110

444. Огай М.А., Степанова Э.Ф., Холодов Д.Б., Николаевский В.А. *Антиоксидантный и мембраностабилизирующий эффект таурина*. Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: химия, биология, фармация. 2011. № 1. С. 186–191.

445. Akerfeld S., Westin G., Jansson T. *Aromatic sulfonic acids as viral inhibitors. Structure-activity study using rhino, adeno 3, herpes simplex, and influenza viruses*. J. Med. Chem. 1971. Vol. 14, N 7. P. 596–600. DOI: 10.1021/jm00289a010

446. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б., Трокай И.И., Гельмбольдт В.О. *Синтез, структуры, физико-химические характеристики и биологическая активность аминометансульфокислот*. Матеріали VIII Національного з'їзду фармацевтів "Фармація XXI століття: тенденції та перспективи". Харків, 13-16 вересня 2016. Т. 1. С. 54-55.

447. Хома Р.Є., Гельмбольдт В.О.Еннан А.А., Гридіна Т.Л., Федчук А.С., Лозицький В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б. *Синтез та біологічна активність аміно-метансульфокислот*. ІІ Міжн. науково-практична конференція "Ліки – людині. сучасні проблеми фармакотерапії і призначення лікарських засобів". 28-29 березня 2018 р., Харьків. Т. 2. С. 301-302.

448. OECD Guideline for Testing of Chemicals, No 423: Acute Oral Toxicity-Acute Toxic Class Method. EU: Organisation for Economic Co-operation and Development.

2001 Dec 17:14. Available from: https://ntp.niehs.nih.gov/iccvam/suppdocs/feddocs/oecd/oecd_gl423.pdf

449. Khoma R., Ennan A., Godovan V., Antonenko P., Grydina T., Fedchuk A., Lozitsky V. *Toxicity and Antiviral Action of the Aminomethanesulphonic Acid and its N-Alkylated Derivatives*. Abstract of XXIX International Conference on Antiviral Research – 2016. La Jolla, CA, USA. 17-21 April 2016. – P. 78.
450. Khoma R.E., Ennan A.A., Grydina T.L., Radkevich K.V., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P. *Anti-influenza activity of the N-benzylaminomethansulphonic acid*. Abstract of XXX International Conference on Antiviral Research – 2017. Atlanta, GA, USA, 21-25 May 2017. P. 68.
451. Becheker I., Berredjem H., Boutefnouchet N., Berredjem M., Ladjama A. *Antibacterial activity of four sulfonamide derivatives against multidrug-resistant Staphylococcus aureus*. J. Chem. Pharm. Res. 2014. Vol. 6, N 11. P. 893-899.

ДОДАТОК А

ДКПП 20.14.7
за ДК 016:2010

УКНД 71.100.99

ПОГОДЖЕНО:
Голова Держпродспоживслужби
В.І. Лапа
Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи

№ 602-123-20-2/36566
від 28.08.2018

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Директор Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України

_____ А. А.-А. Еннан
_____ 2018

ІМПРЕГНОВАНИЙ ВОЛОКНИСТИЙ ХЕМОСОРБЕНТ-АМФОЛІТ ПРОЛОНГОВАНОЇ ДІЇ З ІНДИКАЦІЄЮ «СПРАЦЬОВУВАННЯ» ПОГЛИНАЛЬНОЇ ЄМНОСТІ «ХА-І»
ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 28.2-01530125-050:2018

ВНЕСЕНО ДО БАЗИ ДАНИХ «ТЕХНІЧНІ УМОВИ УКРАЇНИ» USM 099

Уведено вперше
Дата надання чинності 17. 12. 2018
Без обмеження

РОЗРОБЛЕНО
Завідуюча відділом № 2
Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України

_____ Н.М. Абрамова

20.11 _____ 2018

МІНЕКОНОМРОЗВИТКУ УКРАЇНИ
Державне підприємство
«Тернопільський науково-виробничий центр стандартизації метрології та сертифікації»
ДП «Тернопільстандартметрологія»
Ідентифікаційний код 02568319
ПЕРЕВІРЕНО
на відповідність законодавству України
«17» грудня 2018 р.
Внесено до книги обліку за № 02568319/602554

2018

ЗМІСТ

1 Сфера застосування 3
2 Технічні вимоги 3
3 Вимоги до матеріалів 4
4 Маркування 5
5 Пакування 5
6 Вимоги безпеки та охорони навколишнього середовища 6
7 Правила приймання 7
8 Методи контролювання 8
9 Транспортування та зберігання 9
10 Настанова щодо експлуатації 9
11 Гарантії виробника 9
ДОДАТОК А Перелік компонентів просочувальних розчинів 10
ДОДАТОК Б Бирка до упаковки. Зразок 11
ДОДАТОК В Посилальні нормативні документи 12

ПЕРЕВІРЕНО
ДП «ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ»

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Основне призначення волокнистого хемосорбенту-амфоліту пролонгованої дії «ХА-І» – виготовлення фільтрів засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) для попередження загибелі, збереження здоров'я і працездатності працівників підприємств, цивільного населення, службовців ДСНС України і Міноборони України. Хемосорбент-амфоліт володіє функцією індикації «спрацьовування» поглинальної ємності при поглинанні кислих та основних газів.

Приклад умовного позначення при замовленні: «Імпрегнований волокнистий хемосорбент-амфоліт пролонгованої дії з індикацією «спрацьовування» поглинальної ємності «ХА-І» ТУ У 28.2-01530125-050:2018».

Дані Технічні умови придатні для сертифікації та оцінки відповідності вимогам Технічного регламенту ЗІЗ.

ПЕРЕВІРЕНО ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

2 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

2.1 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен відповідати вимогам Технічного регламенту ЗІЗ від 27 серпня 2008 року № 761, що затверджений у встановленому порядку, дійсних Технічних умов і зразку-еталону.

2.2 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен складатися з двох шарів: першого – хемосорбційного і другого – індикаторного, які виготовляються імпрегнуванням полотен-носіїв розчинами реагентів заданої концентрації. При виготовленні індикаторного шару додаються індикатори, які забезпечують індикацію моменту «спрацьовування» поглинальної ємності хемосорбційного шару за кислими та основними газами (Додаток А). Шари розмежовані поміж собою і покриті з обох сторін нетканим матеріалом Спанбонд (щільність 17 г/м^2 ТУ У 17.5-33387508-002:2011).

2.3 Шари хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні бути однорідними (без помітних потовщень, складок, сторонніх включень, масляних плям, механічних пошкоджень).

2.4 Нанесені реагенти не повинні вивільнюватися з поверхні носіїв і створювати небезпеку або незручність користувачеві.

2.5 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен витримувати умови експлуатації у складі скомбінованих фільтрів ЗІЗОД.

2.6 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен відповідати технічним вимогам таблиці 1.

Таблиця 1 – Технічні вимоги до хемосорбенту-амфоліту

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показників
1	Вміст хімічних реагентів, не менш	мг/г (носія)	300
2	Час захисної дії за кислими газами, не менш*	хв	60
3	Час захисної дії за основними газами, не менш*	хв	60

* При концентрації тестових газів:
аміаку - 300мг/м3
оксиду сірки (IV) - 150 мг/м^3

2.7 Сумарний вміст основних хімічних реагентів в 1 г носія індикаторного шару повинен складати 35-40мг.

2.8 Індикаторний шар хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинен мати початкове забарвлення – зелене; після «спрацьовування» поглинальної ємності за кислими газами – жовте; після «спрацьовування» поглинальної ємності за основними газами – фіолетове.

2.9 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» не повинен бути токсичним, вибухонебезпечним, самозаймистим.

2.10 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» не повинен розчинятися у воді, розбавлених розчинах мінеральних кислот, лугів і органічних розчинників.

3 ВИМОГИ ДО МАТЕРІАЛІВ

3.1.Полотно-носій хемосорбенту (ТУ У 33.1-01530125-016:2007 Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП) повинно відповідати за фізико-механічними показниками вимогам, що надані у таблиці 2.

Таблиця 2 – Технічні вимоги до полотна голкопробивного сорбційно-фільтруючого СФМ-ОП ТУ У 33.1-01530125-016:2007

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Ширина	см	170 ± 5
2	Товщина	текс	4,0 ± 0,2
3	Поверхнева щільність	г/м^2	400 ± 20
4	Розривне навантаження смуги розміром 50х100 мм, не менше: - в повздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	 80 160
5	Подовження при розриві, не більш: - в повздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	 110 90
6	Повітропроникність, не більш	дм^3/м^2×с	250
7	Нерівність за масою, не більш	%	10
8	Нормована вологість, не більш	%	8
9	Фактична вологість, не більш	%	10

3.2 Вимоги до носія-індикатора «спрацьовування» поглинальної ємності тканини білизняної ДСТУ ГОСТ 29298:2008 – надані в таблиці 3.

ПЕРЕВІРЕНО ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

Таблиця 3 – Технічні вимоги до тканини білизняної ДСТУ ГОСТ 29298:2008 – носія індикатору «спрацьовування» поглинальної ємності кислих і основних газів

№ з/п	Назва показника	Од. виміру	Значення показника
1	Ширина (мадаполам)	см	80
2	Товщина	текс	15–18
3	Поверхнева щільність	г/м^2	(65–100)±5
4	Розривне навантаження смуги розміром 50х200 мм, не менше: • для тканин щільністю до 110 г/м^2 - в повздовжньому напрямку - в поперечному напрямку • для тканин щільністю від 110 г/м^2 до 150 г/м^2 - в повздовжньому напрямку - в поперечному напрямку	Н	 216 (22) 177 (18) 294 (30) 196 (20)
5	Повітропроникність, не більш: • бавовняної	дм^3/м^2×с,	100
6	Гігроскопічність за відносної вологи 98%, не менш: • бавовняної	%	15,0

3.3 Компоненти просочувальних розчинів хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні відповідати вимогам нормативної документації (Додаток А).

4 МАРКУВАННЯ

4.1 Маркування хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинно проводитися відповідно до вимог ГОСТ 30084.

4.2 До кожної упаковки повинна кріпитися бирка зі вказівками (Додаток Б):

- назви підприємства-виробника;
- назви продукції;
- позначення Технічних умов;
- номера партії;
- кількості шматків в упаковці;
- кількості упаковок в партії;
- розмірів (ширина, довжина та товщина) одного шматка, мм;
- площі одного шматка, м^2;
- дати виготовлення;
- закінчення строку придатності (місяць, рік).

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

5 ПАКУВАННЯ

Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» шматками площею (1,0 × 0,5)м у кількості не більше 20 од. повинен бути герметично упакований в поліетиленову плівку ГОСТ 10354.

6 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

6.1 Вимоги безпеки щодо фізико-механічних показників носіїв, складу просочувальних розчинів, технології виготовлення, застосовуваного обладнання та його експлуатації у призначених умовах повинні відповідати вимогам Технічного регламенту (ЗІЗ), що затверджений Постановою Кабінету Міністрів України від 27 серпня 2008р. № 761.

6.2 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен бути виготовлений так, щоб в умовах експлуатації забезпечувався необхідний рівень захисту користувача.

6.3 Склад просочувального розчину хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» та технологія його виготовлення повинні забезпечувати очищення повітря, що надходить у легені користувача, до ГДК (ГОСТ 12.1.005) протягом усього періоду використання.

6.4 Полотно-носій (Додаток А) для виготовлення хемосорбційного шару і полотно-носій індикатора повинні мати Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи на відповідність вимогам діючого санітарного законодавства України про можливість використання їх у складі ЗІЗОД.

6.5 Полотна-носії не повинні бути легкозаймистими, виділяти токсичні речовини, впливати на організм людини при безпосередньому контакті навіть при кімнатній температурі.

6.6 Продукти розпаду хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» не повинні створювати фактори ризику для здоров'я людини.

6.7 Технологічний процес і устаткування для виготовлення хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні відповідати вимогам ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.3.002.

6.8 Температура нагрітих обмежувальних поверхонь устаткування, з якими може бути контакт відкритої ділянки тіла виробника, не повинен перевищувати плюс 45°С.

6.9 Припустимий рівень загальної та локальної вібрації на робочих місцях повинен відповідати вимогам ГОСТ 12.1.012 і ДСН 3.3.6.039.

6.10 Рівень шуму на робочому місці повинен відповідати вимогам ГОСТ 12.1.003 і ДСН 3.3.6.037.

6.11 Інтенсивність електромагнітних полів промислової частоти 50 Гц повинна відповідати вимогам ГОСТ 12.1.002 і ДСанПіН 3.3.6.096.

6.12 Електробезпечність устаткування повинна відповідати вимогам ГОСТ 12.1.018, ГОСТ 7237.

6.13 Стан пожежної безпеки виробничих приміщень повинен відповідати ГОСТ 12.1.004. Приміщення повинні бути забезпечені засобами пожежогасіння.

6.14 Освітленість робочих місць повинна відповідати вимогам ДБН В.2.5.28, ДБН В.2.5-28-2006.

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

6.15 Мікроклімат робочої зони повинен відповідати вимогам і ДСН 3.3.6.042.

6.16 Всі технологічні операції з виготовлення хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні проводитися у виробничих приміщеннях, обладнаних припливно-витяжною вентиляцією, ДСТУ Б.А.3.2-12 та ДБН В.2.5-67:2013 і забезпечені питною водою, що відповідає вимогам ДСанПіН 2.2.4-171.

6.17 Працівники, що беруть участь у технологічних процесах виготовлення хемосорбенту-амфоліту, а також у пакуванні, повинні бути забезпечені засобами захисту.

6.18 Для захисту атмосферного повітря від забруднення шкідливими речовинами, які можуть виділятися в процесі виробництва, повинні бути передбачені заходи згідно із Законом України «Про захист атмосферного повітря», ГОСТ 17.2.3.02.

6.19 Стічні води, що утворюються в процесі виготовлення хемосорбенту-амфоліту, повинні бути нейтралізовані.

6.20 До виробництва хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні допускатися працездатні громадяни віком не молодші за 18 років, що мають відповідну кваліфікацію та пройшли інструктаж з техніки безпеки.

Всі працюючі повинні проходити попередній медичний огляд (при оформленні на роботу) і періодичний – у строки, що встановлюються Міністерством охорони здоров'я України.

6.21 Всі операції з виготовлення і відвантаження хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні здійснюватися з дотриманням правил і інструкцій з охорони праці та техніки безпеки, затверджених у встановленому порядку.

7 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

7.1 Приймання хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» та відбір зразків для лабораторних випробувань повинні проводитися згідно з ГОСТ 13587.

7.2 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен прийматися партіями. Партією вважається кількість шматків, виготовлених з однієї партії полотен-носіїв, імпрегнованих розчинами, виготовленими з хімічних реагентів однієї партії за одним технологічним режимом та оформлених одним документом, що засвідчує їх кількість і якість.

7.3 Приймання партії хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинно проводитися згідно з вимогами ГОСТ 13587.

7.4 Кожна партія хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» після виготовлення повинна пройти приймально-здавальні випробовування на відповідність технічним вимогам таблиці 1 дійсних Технічних умов, а при тривалому зберіганні – періодичні випробування кожні 6 місяців.

7.5 При одержанні незадовільних результатів хоча б одного показника повинні проводитися повторні випробовування цього показника на подвоєній кількості зразків хемосорбенту-амфоліту «ХА-І».

Результати повторних випробувань зразків є остаточними й поширюються на всю партію хемосорбенту-амфоліту «ХА-І».

При одержанні незадовільних результатів повторних випробовувань повинні прийматися заходи до з'ясування причин браку і їх усунення (розбраковування, переробка, зупинка технологічного процесу).

8 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

8.1 Зовнішній вигляд (п. 2.2), маркування (п. 4.1, 4.2), паковання (п. 5.1), однорідність за структурою (п. 2.3) повинні перевірятися візуальним оглядом.

8.2 Відбір зразків хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» для лабораторних випробувань повинен проводитися за ГОСТ 13587.

8.3 Визначення вмісту компонентів просочуючих розчинів повинно проводитися відповідно до Технологічного регламенту ТР 06 - 07 - 2018.

8.4 Визначення ширини шматка носія хемосорбенту-амфоліту (п. 1 таблиці 2) і поверхневої щільності (п.3 таблиці 2) повинно проводитися відповідно до ДСТУ ГОСТ 15902.2.

8.5 Визначення товщини шматка носія хемосорбенту-амфоліту (п.2 таблиці 2) повинно проводитися відповідно до ГОСТ 12023.

8.6 Визначення розривного навантаження (п. 4 таблиці 2) і подовження носія хемосорбенту-амфоліту при розриві (п. 5 таблиці 2) повинно проводитися згідно з ГОСТ 15902.3.

8.7 Визначення повітропроникності носія хемосорбенту-амфоліту (п. 6 таблиці 2) повинно проводитися згідно з ГОСТ 12088.

8.8 Визначення перівності за масою (п.7 таблиці 2) носія хемосорбенту-амфоліту повинно проводитися за ДСТУ ГОСТ 15902.2.

8.9 Визначення нормованої (п. 8 таблиці 2) і фактичної (п. 9 таблиці 2) вологості носія хемосорбенту-амфоліту повинно проводитися згідно з ДСТУ ГОСТ 3816.

8.10 Визначення токсичності, вибухонебезпечності й самозапалювання носія хемосорбенту-амфоліту визначається відповідно до ГОСТ 12.1.044.

8.11 Визначення розчинності у воді, розведених розчинах мінеральних кислот, лугів і органічних розчинниках (п. 2.10) носія хемосорбенту-амфоліту повинно визначатися згідно з ГОСТ 29104.13.

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

9 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

9.1 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» в упаковці виробника повинен зберігатися на стелажах у горизонтальному положенні в сухому провітрюваному складському приміщенні за температури від плюс 5°С до плюс 40°С і відносної вологості повітря не більш ніж 80%. Приміщення повинно бути забезпечено вентиляцією та відповідати вимогам пожежної безпеки.

9.2 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» не повинен зберігатися поблизу опалювальних пристроїв, вибухонебезпечних та легкозаймистих матеріалів, а також за умови присутності відкритого полум'я.

9.3 При зберіганні хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинні дотримуватися санітарно-гігієнічні вимоги згідно з ГОСТ 12.1.004.

9.4 Транспортування хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» повинно проводитися в критих транспортних засобах усіма видами транспорту з дотриманням правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту.

9.5 Не допускається спільне транспортування хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» з хімічно агресивними речовинами і забруднюючими продуктами.

10 НАСТАНОВА ЩОДО ЕКСПЛУАТАЦІЇ

10.1 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен використовуватися за призначенням й при дотриманні вимог дійсних Технічних умов.

10.2 Хемосорбент-амфоліт «ХА-І» повинен зберігатися в упаковці виробника, з дотриманням вимог до умов зберігання.

11 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

11.1 Виробник повинен гарантувати відповідність якості хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» вимогам дійсних Технічних умов при дотриманні умов транспортування і зберігання.

11.2 Гарантійний строк зберігання хемосорбенту-амфоліту «ХА-І» при дотриманні умов зберігання, встановлених дійсними Технічними умовами, не менше 5-ти років від дати виготовлення.

11.3 Після закінчення зазначеного гарантійного строку хемосорбент-амфоліт «ХА-І»повинен бути підданий випробуванню на відповідність його показників вимогам дійсних ТУ та при позитивних результатах може бути використаний за призначенням.

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

ДОДАТОК А
(обов'язковий)

Таблиця А – Компоненти просочувальних розчинів

Найменування	Позначення НД
Ортофосфорна кислота	ГОСТ 6552
Натрію хлорид	ГОСТ 4233
Гліцерин	ГОСТ 6259
Вода питна	ДСанПіН 2.2.4-171
Сода кальцинована технічна	ГОСТ 5100
Спирт етиловий-сирець	ДСТУ 5042:2008
Феноловий червоний, індикатор	ТУ 6-09-3070-84
Бромкрезоловий зелений, індикатор	ТУ 6-09-07-1579-87
Моноетаноламін	ТУ 2423-159-00203335-2004
Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП	ТУ У 33.1-01530125-016:2007
Матеріал нетканий Спанбонд	ТУ У 17.5-33387508-002:2011
Тканина готова бавовняна білизняного призначення	ДСТУ ГОСТ 29298

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

ДОДАТОК Б
(обов'язковий)

Зразок

БИРКА

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України

65082, м. Одеса, вул. Преображенська, 3, тел. (048) 777-17-82, факс (048) 723-11-16, 726-47-67, E-mail: eksvar@ukr.net

Виріб: ІМПРЕГНОВАНИЙ ВОЛОКНИСТИЙ ХЕМОСОРБЕНТ-АМФОЛІТ ПРОЛОНГОВАНОЇ ДІЇ З ІНДИКАЦІЄЮ «СПРАЦЬОВУВАННЯ» ПОГЛИНАЛЬНОЇ ЄМНОСТІ «ХА-І»

ТУ У 28.2-01530125-050:2018

Партія №:

Кількість шматків:

Кількість упаковок в партії:

Ширина:

Довжина:

Товщина:

Площа:

Дата виготовлення:

Закінчення строку придатності:

Штамп ВТК _____ Контролер ВТК

ПЕРЕВІРЕНО ДП «ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ»

ДОДАТОК В
(обов'язковий)

ПЕРЕВІРЕНО ДП «ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ»

Таблиця В – ПОСИЛАЛЬНІ НОРМАТИВНІ ДОКУМЕНТИ

Позначення НД	Назва НД	Номер пункту, у якому надане посилання
Постанова Кабміну України № 761 від 27.08.08	Технічний регламент засобів індивідуального захисту	2.1, 6.1
Закон України №2707-XII	Закон України «Про охорону атмосферного повітря»	6.18
ДСТУ Б А.3.2-12:2009	Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги	6.16
ДСТУ ГОСТ 3816:2009 (ИСО 811-81)	Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств	8.9
ДСТУ ГОСТ 15902.2:2006 (ИСО 9073-2-1995)	Полотна нетканые. Методы определения структурных характеристик (ГОСТ 15902.2-2003 (ИСО 9073-2:1995). IDT. ISO 9073-2:1995. NEQ)	8.4, 8.6, 8.8
ДСТУ ГОСТ 29298:2008	Тканини бавовняні і змішані побутові. Загальні технічні умови (ГОСТ 29298-2005, IDT)	3.2, Дод. А
ГОСТ 12.1.002-84	ССБТ Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах	6.11
ГОСТ 12.1.003-83	ССБТ Шум. Общие требования безопасности	6.10
ГОСТ 12.1.004-91	ССБТ Пожарная безопасность. Общие требования	6.13, 9.3
ГОСТ 12.1.005-88	Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны	6.3
ГОСТ 12.1.012:2008	Система стандартов безопасности труда. Вибрационная безопасность. Общие требования	6.9
ГОСТ 12.1.018-93	ССБТ Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования. Межгосударственный стандарт	6.12
ДСТУ ГОСТ 7237:2011	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты	6.12
ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84)	ССБТ Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения	8.10
ГОСТ 12.2.003-91	ССБТ Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности	6.8
ГОСТ 12.3.002-75	ССБТ Процессы производственные Общие требования безопасности.	6.7
ГОСТ 17.2.3.02-78	Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями. Межгосударственный стандарт	6.18
ГОСТ 4233-77	Натрия хлорид	Дод. А
ГОСТ 5100-85	Сода кальцинированная техническая. Технические условия	Дод. А
ГОСТ 6552-80	Кислота ортофосфорная. Технические условия	Дод. А
ДСТУ 5042:2008	Спирт этиловый-сырец. Технические условия	Дод. А
ГОСТ 6259-75	Реактивы. Глицерин. Технические условия	Дод. А
ГОСТ 10354-82	Пленка полиэтиленовая. Технические условия	5
ГОСТ 12023-93 (ИСО 5084-77)	Материалы текстильные. Полотна. Метод определения толщины	8.5
ГОСТ 12088-77	Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения воздухопроницаемости	8.7
ГОСТ 13587-77	Полотна нетканые и изделия штучные нетканые. Правила приемки и метод отбора проб	7.1, 7.3, 8.2
ГОСТ 15902.3-79	Полотна нетканые. Методы определения прочности	8.6
ГОСТ 29104.13-91	Ткани технические. Метод определения стойкости к агрессивным средам	8.11
ГОСТ 30084- 93	Материалы текстильные. Первичная маркировка	4.1
ДСН 3.3.6.037-99	Державні санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку	6.10
ДСН 3.3.6.039-99	Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації	6.9
ДСН 3.3.6.042-99	Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень	6.15
ДСанПіН 2.2.4-171-10	Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною	Дод.А

Таблиця В – ПОСИЛАЛЬНІ НОРМАТИВНІ ДОКУМЕНТИ

Позначення НД	Назва НД	Номер пункту, у якому надане посилання
ДСанПіН 3.3.6.096-2002	Державні санітарні норми і правила при роботі з джерелами електромагнітних полів	6.11
ДБН В.2.5-28-2006	Природне і штучне освітлення	6.14
ДБН В.2.5-67:2013	Опалення, вентиляція та кондиціонування	6.16
ТУ 2423-159-00203335-2004	Моноэтаноламин	Дод. А
ТУ 6-09-3070-84	Феноловый красный, индикатор	Дод. А
ТУ 6-09-07-1579-87	Бромкрезоловый зеленый, индикатор	Дод. А
ТУ У 17.5-33387508-002:2011	Матеріали неткані текстильні без покриття на полімерній основі	2.2, Дод. А
ТУ У 33.1-01530125-016:2007	Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП	3.1, Дод. А
ТР 06-07-2018	Технологічний регламент виготовлення імпрегнованого волокнистого хемосорбенту основних газів з індикацією «спрацьовування» поглинальної ємності «ЕКОФІЛ-1(І)»	8.3

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

АРКУШ ЗАТВЕРДЖЕННЯ ЗМІН

Номер зміни	Номери сторінок				Усього сторінок після внесення зміни	Інформація про надходження зміни (номер супровідного листа)	Підпис особи, що внесла зміну	Прізвище цієї особи і дата внесення зміни
	замінених	долучених	вилучених	змінених				

ПЕРЕВІРЕНО
ДП "ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ ТА СЕРТИФІКАЦІЇ"

ДОДАТОК Б

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ЛЮДИНИ МОН УКРАЇНИ ТА НАН УКРАЇНИ

Вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, тел. (048) 723-11-16, тел./факс (048) 726-47-67, 723-75-39
E-mail: eksvar@ukr.net; eksvar@hotbox.ru, ЄДРПОУ – 01530125

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ФХІЗНСІЛ
МОН і НАН України

проф. А.А. Еннан
"25" 10 2017

Акт впровадження

Даним актом підтверджуємо використання "Складу для просочування фільтруючого матеріалу" (патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D 39/00 / Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14) при дрібносерійному виробництві імпрегнованого волокнистого хемосорбенту кислих газів з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємності. Вказаний ІВХС-І застосовується для спорядження газопилозахисних респіраторів «АКАЦІЯ», «ЗВАРНИК», «ЕОЛ», «МРІЯ» та «СНІЖОК», які виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України.

Зав відділу
"Теоретичні основи розробки ЗІЗОД" Н.М. Абрамова

Головний технолог Т.М. Шевченко

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ЛЮДИНИ МОН УКРАЇНИ ТА НАН УКРАЇНИ

Вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, тел. (048) 723-11-16, тел./факс (048) 726-47-67; 723-75-39
E-mail: eksvar@ukr.net; eksvar@hotbox.ru, ЄДРПОУ – 01530125

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ФХІЗНСІЛ
МОН і НАН України

проф. А.А. Еннан
"25" 10 2017

Акт впровадження

Даним актом підтверджуємо використання "Складу для просочування фільтруючого матеріалу" (патент України на корисну модель UA 96010, МПК B01D 39/00 / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201409000; заявл. 11.08.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1) при дрібносерійному виробництві імпрегнованого волокнистого хемосорбенту-амфоліту (ІВХС-А), який спроможний, в залежності від обставин, поглинати токсичні кислі (SO_2) або основні (NH_3) гази. Вказаний ІВХС-А застосовується для спорядження газопилозахисних респіраторів «АКАЦІЯ», «ЕОЛ» та «СНІЖОК», які виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України

Зав відділу
"Теоретичні основи розробки ЗІЗОД" Н.М. Абрамова

Головний технолог Т.М. Шевченко

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ЛЮДИНИ МОН УКРАЇНИ ТА НАН УКРАЇНИ

Вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, тел. (048) 723-11-16, тел./факс (048) 726-47-67, 723-75-39
E-mail: eksvar@ukr.net; eksvar@hotbox.ru, ЄДРПОУ – 01530125

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ФХІЗНСІЛ
МОН і НАН України

проф. А.А. Еннан
"23" 10 2017

Акт впровадження

Даним актом підтверджуємо використання "Складу для просочування фільтруючого матеріалу" (патент України на корисну модель UA 113022, МПК B01D 39/00 / Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1) при дрібносерійному виробництві імпрегнованого волокнистого хемосорбенту кислих газів з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємності. Вказаний ІВХС-І застосовується для спорядження газопилозахисних респіраторів «АКАЦІЯ», «ЗВАРНИК», «ЕОЛ», «МРІЯ» та «СНІЖОК», які виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України.

Зав відділу
"Теоретичні основи розробки ЗІЗОД" Н.М. Абрамова

Головний технолог Т.М. Шевченко

Додаток В
Список публікацій здобувача

Наукові публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Гельмбольдт В.О., **Хома Р.Е.,** Эннан А.А. *Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор)*. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. № 4. С. 51 – 58.
2. **Хома Р.Е.**, Мазепа А.В., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Конденсация ацетамида в водных растворах в присутствии оксида серы (IV)*. Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 6. С. 1048-1049. DOI: 10.1134/S107036320906036X
3. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2009. № 5. С. 86-89.
4. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидоном и биуретом в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2009. Т.14, № 11. С. 62-70.
5. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина*. Вісник ОНУ. Хімія. 2010. Т. 15, № 12. С. 34-44.
6. **Хома Р.Е.**, Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. *Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламмония. Новый путь к производным сульфаминовой кислоты*. Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 12. С. 1939-1941. DOI: 10.1134/S0036023610120016
7. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. *Комплексобразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде*. Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 1. С. 18-24. DOI: 10.1134/S1070427211010034

8. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод*. Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, № 3. С. 525-526. DOI: 10.1134/S1070363211030352
9. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. *О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Вісник ОНУ. Хімія. 2011. Т. 16, № 5. С. 105-113.
10. **Хома Р.Е.** *Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2011. № 4(2). С. 253-255.
11. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. *Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2012. № 1. С. 133-136.
12. **Хома Р.Е.** *Состав и относительная устойчивость продуктов комплексообразования в системах "оксид серы (IV) – амид – вода"*. Вісник ОНУ. Хімія. 2012. Т. 17, № 2. С. 49-57.
13. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. *Продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами гексаметилендиамина и трет-бутиламина. Кристаллическая структура дигидрата сульфата гексаметилендиаммония*. Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57, № 12. С. 1658-1661. DOI: 10.1134/S003602361212008X
14. **Хома Р.Е.,** Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1656-1665. DOI: 10.1134/S1070427212110067
15. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. *Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2013. № 1. С. 136-138.

16. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. *Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты”.* Журн. общ. химии. 2013. Т. 83, № 5. С. 834-836. DOI: 10.1134/S1070363213050149

17. **Хома Р.Е.** *Электрохимические свойства системы “оксид серы (IV) – вода”.* Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 1. С. 44-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463

18. **Хома Р.Е.** *Электрохимические свойства системы аминометансульфокислота – вода.* Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 3. С. 89-95. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179

19. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Шишкин О.В., Короева Л.В. *Синтез и строение моногидрата сульфита аминогуанидиния*. Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 7. С. 950-954. DOI: 10.1134/S0036023613070140

20. **Хома Р.Е.** *Электрохимические свойства N-производных аминометансульфокислоты*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 4. С. 63-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890

21. **Хома Р.Е**., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н. *Синтез, кристаллическая структура, колебательные спектры и термохимические превращения сульфата трис(оксиметил)аминометана.* Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 1. С. 60-65. DOI: 10.1134/S0036023614010069

22. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. *Синтез и некоторые физико-химические свойства сульфатов бензиламмония*. Журн. общей химии. 2014. Т. 84, № 4. С. 557-561. DOI: 10.1134/S1070363214040069

23. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В, Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. *Синтез и строение моногидрата сульфита N-(гидроксиэтил)этилендиаммония*. Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 6. С. 716-719. DOI: 10.1134/S0036023614060096

24. Эннан А.А., **Хома Р.Е.**, Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. *Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиами-*

ном. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 2. С. 18-26. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956

25. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., **Хома Р.Е.** *Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния предадсорбции паров воды на хемосорбцию SO_2 волокнистыми матеріалами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 3. С. 20-30. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356

26. **Хома Р.Е.** *Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде*. Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 4. С. 554-562. DOI: 10.1134/S1070363215040052

27. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А. *Синтез и строение сульфата метиламмония*. Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 10. С.1315-1319. DOI: 10.1134/S0036023615100101

28. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. *Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминометансульфокислоты*. Журн. общей химии. 2015. Т. 85, № 10. С. 1650-1652. DOI: 10.1134/S1070363215100102

29. **Хома Р.Е.**, Длубовский Р.М. *Хемосорбция оксида серы (IV) водой в статических условиях. Константа Генри*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Т. 20, № 2. С. 61-76. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.2(54).50629

30. **Хома Р.Е.** *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами морфолина и N-алкилированных производных моноэтаноламина*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2015. № 5. С. 42-46.

31. **Хома Р.Е.**, Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. *Аминометансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Т. 20, № 3. С. 66-75. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005

32. **Хома Р.Е.**, Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. *Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях*. Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 8. С. 1271-1279. DOI: 10.1134/S1070363216080065

33. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Цапко М.Д. *Продукты взаимодействия в системе SO_2 – 2,2'-дипиридил – H_2O. Ван-дер-ваальсовы клатраты*. Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1471-1476. DOI: 10.1134/S1070363216090097

34. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. *Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 1. С. 92-101. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515

35. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А.-А. *Молекулярные комплексы оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями (обзор)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 3. С. 42-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.3(59).7951

36. **Хома Р.Е.** *Термодинамика диссоциации аминометансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 K*. Журн. физич. химии. 2017. Т. 91, № 1. С. 79-82. DOI: 10.1134/S0036024417010125

37. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. *Термодинамика диссоциации этаноламмоннийных катионов в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 1. С. 6-19. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707

38. **Хома Р.Е.**, Ложичевская Т.В., Самойленко Г.В., Менчук В.В., Гельмбольдт В.О. *Полимеризация в системе оксид серы(IV)–акриламид–вода*. Питання хімії та хімічн. технолог. 2017. № 2. С. 42-46.

39. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Кокшарова Т.В., Мазепа А.В. *Ониевые соли серусодержащих оксианионов – продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами 1,2-диаминов и морфолина*. Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 6. С. 751–760. DOI: 10.1134/S0036023617060109

40. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є**. *Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 4. С. 53-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924

41. **Хома Р.Е.**, Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Ракипов И.М., Длубовский Р.М. *Ониевые сульфаты и гидросульфаты – продукты взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами алкиламинов и анилина*. Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 5. С. 625-630. DOI: 10.1134/S0036023618050157

42. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Березовська Т.І. № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

43. Патент України на винахід UA 116964, МПК B01D 39/00, D06M 13/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту.* Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № a201707157; заявл. 07.07.2017; опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Хома Р.Є.**, Гавриленко М.І., Еннан А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаємодія в системах SO_2 – NH_2CONH_2 – H_2O та SO_2 – CH_3CONH_2 – H_2O. Незвичайна конденсація ацетаміду*. Тези доповідей XVII Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. Львів, 15 – 19 вересня 2008. С. 89.

2. **Khoma R.E.**, Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Mathematical modeling of the complexation in the systems "sulphur dioxide – ethanolamines – water".* Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: book of abstracts. Chisinau, Moldova, 26-28 May 2009. P. 92.

3. **Хома Р.**, Гавриленко М., Шестака О., Сорокоумов А. *Компонентний склад в системах "Оксид сульфуру (IV) – гексаметилентетрамін (гексаметилендіамін) – вода" і константи комплексоутворення "онієвих" сульфітів*. Збірник наук. праць XII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009", Львів, 1-4 червня 2009 р. С. У2.

4. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Титула В.Н., Гельмбольдт В.О. М*оделирование равновесных процессов в системах "SO_2 – $C_6N_4H_{12}$ – H_2O" и "SO_2 – $NH_2(CH_2)_6NH_2$ – H_2O"*. Тези доповідей II Міжн. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне

моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток". Київ, 12-15 травня 2010. С. 28-30.

5. **Хома Р.Е.** *Химические трансформации N,O-, N,S- и N-содержащих лигандов в системах "оксид серы (IV) – лиганд – вода"* Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 130.
6. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Короева Л.В., Березовская Т.И., Сорокоумов А.А., Гельмбольдт В.О. *О взаимодействии в системах "оксид серы (IV) – этаноламины – вода"*. Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 138.
7. **Хома Р.Е.** *Моделирование равновесных процессов в системах "SO_2 – $R_2NCH_2CH_2NR_2$ – H_2O"*. Збірник наук. статей III Міжн. наук.-практ. конф. "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та сталий розвиток". Київ – Рубіжне. 10 – 12 травня 2012. С. 27–30.
8. **Khoma R.E.**, Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V. *Condensation reactions in the systems "SO_2 – L – CH_2O – H_2O" (L – primary amines)*. The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry": book of abstracts. Chişinău, Moldova, 24-26 October 2012. P. 123.
9. Длубовський Р., Еннан А., **Хома Р.**, Пужанська К. *Статична поглинальна ємність водних розчинів амінів при хемосорбції оксиду сірки (IV)*. Збірник наук. праць XIV наукової конф. "Львівські хімічні читання – 2013". 26–29 травня 2013. С. Н35.
10. **Хома Р.**, Еннан А., Длубовський Р., Березовська Т. *Хемосорбція оксиду сірки (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими поліетиленполіаміном*. Збірник наук. праць XIV наукової конф. "Львівські хімічні читання – 2013". 26–29 травня 2013 р. С. Н36.
11. **Хома Р.Е.** *Буферные растворы на основе аминометансульфокислоты и ее N-производных*. Тези допов. IX Всеукраїнської конф. з аналітичної хімії. Донецьк, 16–20 вересня 2013. С.18–19.
12. **Хома Р.Є.**, Еннан А.А., Чеботарьов О.М., Длубовський Р.М., Снігур Д.В.

Індикатори хемосорбції діоксиду сірки N,O-вмісними органічними основами. Тези доповідей Київської конф. з аналітичної хімії “Сучасні тенденції аналізу – 2014”. 9-12 червня 2014, Київ. С. 71.

13. Еннан А.А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Пужанська К.П. *Хемосорбція оксиду сірки (IV) волокнистими матеріалами імпрегнованими деякими основами*. Тези доповідей XIX Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7 – 11 вересня 2014. С. 120.
14. **Хома Р.Є.** *Продукти взаємодії оксиду сірки (IV) з алкіламінами та їхніми похідними у водних розчинах.* Тези доповідей XIX Української конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Одеса, 7 – 11 вересня 2014. С. 249.
15. Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Чеботарьов О.М., Снігур Д.В. *Волокнисті імпрегновані хемосорбенти-амфоліти для поглинання кислих і основних газів*. Збірник наук. праць XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. Львів, 24–27 травня 2015. С. Н27.
16. Эннан А.А.-А., Абрамова Н.Н., Байденко В.И., Ракитская Т.Л., **Хома Р.Е.** *Результаты разработки средств индивидуальной защиты органов дыхания различного функционального назначения (1970-2014 гг.)*. Матеріали II Міжн. наук.-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. Херсон, 17-18 вересня 2015. С. 105-111.
17. Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Байденко В.І. *Хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення*. Матеріали II Міжн. наук.-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. Херсон, 17-18 вересня 2015. С. 112–116.
18. **Khoma R.E.**, Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Mazepa A.V., Koksharova T.V. *The products of SO_2 interaction with aqueous solutions of methylamine, benzylamines, 1,2-diamines and morpholine*. XVIII-th International Conference “Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry”: book of abstract. Chişinău, Moldova, October 8-9, 2015. P. 87.
19. Еннан А.А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С., Галак А.В.,

Хома Р.Є. *Хемосорбенти-амфоліти респіраторного призначення*. Матеріали III Міжн. наук-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. Херсон, 13-15 вересня 2016. С. 89-92.

20. **Khoma R.**, Ennan A., Godovan V., Antonenko P., Grydina T., Fedchuk A., Lozitsky V. *Toxicity and Antiviral Action of the Aminomethanesulphonic Acid and its N-Alkylated Derivatives*. Abstract of XXIX International Conference on Antiviral Research – 2016. La Jolla, CA, USA. 17-21 April 2016. – P. 78.

21. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б., Трокай И.И., Гельмбольдт В.О. *Синтез, структуры, физико-химические характеристики и биологическая активность аминометансульфокислот*. Матеріали VIII Національного з’їзду фармацевтів “Фармація XXI століття: тенденції та перспективи”. Харків, 13-16 вересня 2016. Т. 1. С. 54-55.

22. **Khoma R.E.**, Ennan A.A., Grydina T.L., Radkevich K.V., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P. *Anti-influenza activity of the N-benzylaminomethansulphonic acid*. Abstract of XXX International Conference on Antiviral Research – 2017. Atlanta, GA, USA, 21-25 May 2017. P. 68.

23. **Хома Р.,** Еннан А. *Сульфоокиснення сірчистих сполук у водних розчинах N-вмісних органічних основ*. Збірник наук. праць XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”. Львів, 28–31 травня 2017. С. У35.

24. **Khoma R.** *Products of interaction of sulfur dioxide with amines in aqueous solutions. Effect of amines basicity and lipophilicity on the compounds composition* XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P305.

25. **Khoma R.**, Gelmboldt V., Ennan A., Baumer V. *Van der Waals Clathrates* $(Bipy)_3\cdot(SO_2)\cdot(H_2O)$, $(Bipy)_2\cdot(SO_2)\cdot(H_2O)_2$ *and* $(Bz_3N)_3\cdot(SO_2)$. XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P306.

26. **Хома Р.Є.**, Рой О.Л., Чеботарьов О.М., Еннан А.А.-А. *Кислотно-основні характеристики водних розчинів N-алкілованих похідних амінометансульфонової*

кислоти. Київська конф. з аналітичної хімії “Сучасні тенденції аналізу – 2017”. Київ, 18-21 жовтня 2017. С. 62-63.

27. **Хома Р.Є**. *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції SO_2 водними розчинами N-вмісних органічних сполук*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 22.
28. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.,** Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. *Імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 212.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Патент України на корисну модель UA 59380, МПК C07C 309/00, 309/15. *Спосіб одержання амінометансульфонової кислоти*. **Хома Р.Є.**, Шестака О.О., Короєва Л.В., Еннан А.А.-А., Гельмбольдт В.О. № u201013516; заявл. 15.11.2010; опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9.
2. Патент України на корисну модель UA 73387, МПК B01D 39/16 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Шевцова Н.І., Короєва Л.В., Гельмбольдт В.О. № u201201951; заявл. 21.02.2012; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.
3. Патент України на корисну модель UA 75340, МПК C07C 309/00, 309/15 *Спосіб одержання N-похідних амінометансульфонової кислоти*. **Хома Р.Є.**, Еннан А.А.-А., Короєва Л.В., Лаврека О.О., Гельмбольдт В.О. № u201206510; заявл. 29.05.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.
4. Патент України на корисну модель UA 85878, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу.* Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201304341; заявл. 08.04.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.
5. Патент України на корисну модель UA 85923 МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Березовська Т.І. № u201305811; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.

6. Патент України на корисну модель UA 94660, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
7. Патент України на корисну модель UA 94661, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405986, заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
8. Патент України на корисну модель UA 96010, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201409000; заявл. 11.08.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
9. Патент України на корисну модель UA 97535, МПК B01D 39/00 *Сорбційно-фільтруючий матеріал*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. №u201408996; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
10. Патент України на корисну модель UA 97536, МПК B01D 39/00 *Сорбційно-фільтруючий матеріал*. Эннан А.А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. №u201408997; заявл. 11.08.2014; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6.
11. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є**., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
12. Патент України на корисну модель UA 100677, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.,** Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. № u201413733; заявл. 22.12.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.
13. Патент України на корисну модель UA 104598, МПК A62B 7/00B *Респіратор для поглинання кислих та основних газів*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Галак А.В. № u201507259; заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 3.

14. Патент України на корисну модель UA 107042 , МПК A62B 7/00B *Респіратор від кислих газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Наумчак В.А. №u201507258; заявл. 20.07.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

15. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.

16. Патент України на корисну модель. UA 109661, МПК B01D 39/00 *Нетканий сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємкості*. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М, **Хома Р.Є.**, Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. № u201603009; заявл. 23.03.2016; опубл. 25.08.2016, Бюл. № 16.

17. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.

18. Патент України на корисну модель UA 115534, МПК B01D 39/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. № u201608804; заявл. 15.08.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.

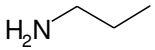
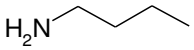
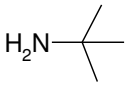
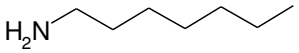
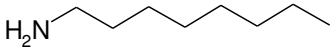
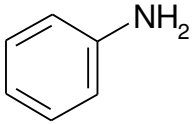
19. Патент України на корисну модель UA 123306, МПК C07C 309/00, C07C 309/15 *Ван-дер-ваальсовий клатрат оксид сірки (IV) – трибензиламін (1/3)*. **Хома Р.Є.,** Еннан А.А., Длубовський Р.М. № u201707988; заявл. 31.07.2017; опубл. 26.02.2018, Бюл. № 4.

20. Патент України на корисну модель UA 127587, МПК C07C 309/00. *Амінометансульфокислота та її N-алкіловані похідні як антистафілококові агенти.* Еннан А. А.-А., **Хома Р.Є.**, Гридіна Т.Л., Федчук А.С. № u201802703; заявл. 16.03.18, опубл. 10.08.18, Бюл. № 15.

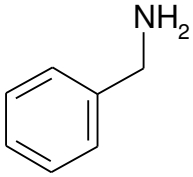
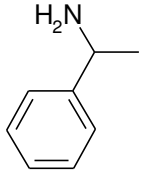
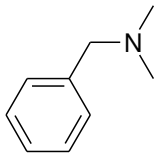
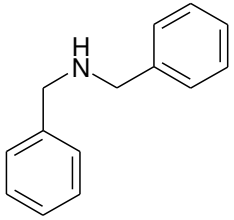
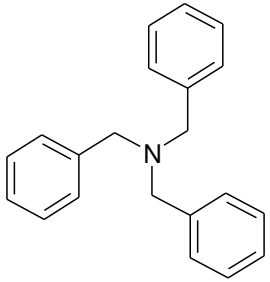
ДОДАТОК Г

Таблиця Г.1

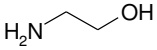
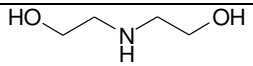
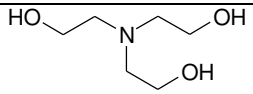
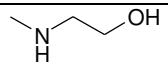
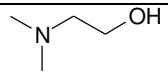
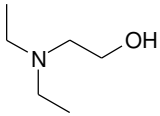
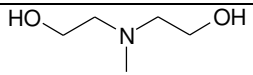
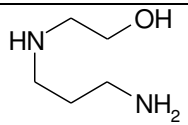
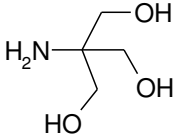
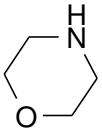
Будова та фізико-хімічні властивості N,O--вмісних органічних основ, що використовувались в якості об'єктів дослідження

№ з/п	Формула	Скорочення	$T_{пл.}$, ºС	$T_{кип}$, ºС	$P_п$, Па (293 K)	Літ-ра	pK_a (298 K)	lgP_{ow}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Алкіламіни							
1.		MeA	-93	-6,3	186100	[163]	10,63 [166]	-0,57 [164]
2.		*n*-PrA	-83	48	32900	[163]	10,60 [166]	0,48 [164]
3.		*n*-BuA	-49	78	10900	[163]	10,77 [166]	0,86 [164]
4.		*t*-BuA	-67	46	39290	[163]	10,68 [166]	0,40 [164]
5.		*n*-HpA		157	400	[163]	10,67 [166]	2,57 [164]
6.		*n*-OcA	-5 ÷ -1	176	100	[163]	10,65 [166]	3,09 [164]
	Ариламін							
7.		PhA	-6,3	184	40	[163]	4,63 [166]	0,90 [164]

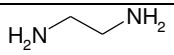
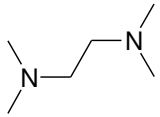
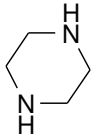
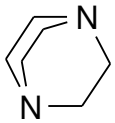
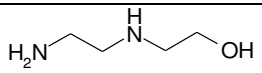
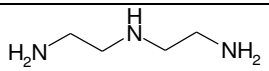
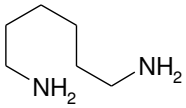
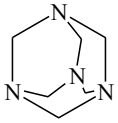
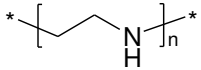
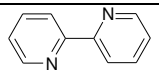
Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Бензиламіни							
8.		BzA	10	185	120	[163]	9,33 [166]	1,09 [164]
9.		α-PhEA	-10	187	30	[163]	9,84 [166]	1,49 [164]
10.		DMBzA	-75	180	213,57	[163]	8,91 [163]	1,98 [164]
11.		DBzA	-26	300	0,3	[163]	8,52 [165]	2,67 [164]
12.		TBzA	91÷93	380÷390		[163]	3,64 [165]	5,16 [164]

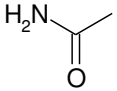
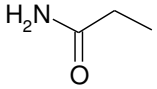
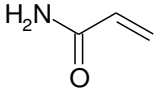
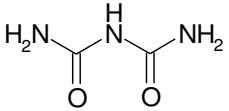
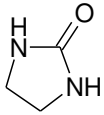
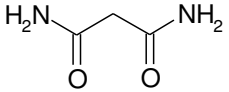
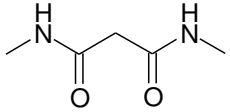
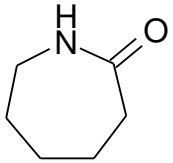
Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Етаноламіни, морфолін							
13.		MEA	10,3	170,8	53,3	[167]	9,44 [167]	-1,31 [164]
14.		DEA	28	270	0,0373	[167]	8,88 [167]	-1,43 [164]
15.		TEA	20,5	335,4	0,0131	[167]	7,76 [167]	-1,00 [164]
16.		MMEA	-3	159	201	[167]	9,85 [167]	-0,91 [164]
17.		DMMEA	-59	134,1	612	[167]	9,22[167]	-0,55 [164]
18.		DEMEA	-70	163	2800	[167]	9,75[167]	0,46 [164]
19.		MDEA	-21	247	0,03	[167]	8,56 [167]	-1,08 [164]
20.		APMEA	15÷19	251		[163]		
21.		TRIS	169	288		[167]	8,07 [167]	-2,31 [164]
22.		Mf	-5	129	800	[163]	8,36 [166]	-1,08 [164]

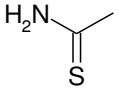
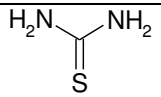
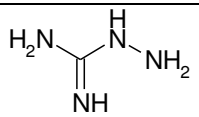
Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Ді- та поліаміни							
23.		EDA	8,5	117	1400	[163]	10,17 [166]	-2,04 [164]
24.		TMEDA	-55	120÷122		[163]	9,44 [166]	0,3 [164]
25.		Pz	108	145÷146	20	[163]	9,73 [166]	-1,17 [164]
26.		DABCO	174	159÷160		[163]	8,82 [166]	
27.		HEEDA	-28	238÷240	37	[163]	7,21 [166]	-1,40 [164]
28.		DETA	-39	207	20	[163]	10,02 [166]	-1,30 [164]
29.		HMDA	41	205	1,1	[163]	11,86 [166]	0,35 [164]
30.		HMTA			0,35	[163]	6,31 [166]	-2,2 [164]
31.	 n = 5-7	PEPA	-32	(розкл.)	<1,33	[163]		
32.		bipy	70	273		[163]	4,33 [166]	

Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Аміди, їх S- та N-похідні							
33.		AA	79÷91	221,2 (розкл.)	1,3	[163]		-1,26 [164]
34.			80	213		[163]		
35.			84,5			[163]		-0,78 [164]
36.		biu	188 (розкл.)			[163]		-2,14 [164]
37.			58	129÷132		[163]		
38.			169÷172	461		[163]		
39.								
40.			69,2	270,8		[163]	-0,53 [166]	-0,08 [164]

Продовження табл. Г.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
41.		ThioAA		114		[163]		-0,26 [168]
42.		ThioUr		182		[163]		-1,08 [168]
43.		AG		261		[163]	11,04 [169]	-1,48 [164]

ДОДАТОК Д

Таблиця Д.1

Кристалографічні дані, умови рентгенівського експерименту і характеристики уточнення структур $[CH_3NH_3]_2SO_4$ (1), $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$ (9) та $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_4$ (22)

Характеристика	**1**	**9**	**22**
Формула	$C_2H_{12}N_2O_4S$	$C_{16}H_{24}N_2O_4S$	$C_8H_{24}N_2O_{10}S$
M_r	160,20	340,43	340,35
T, K	293(2)	293(2)	293(2)
Сингонія	Моноклинна	Моноклинна	Тригональна
Пр.гр.	$P\,2_1/c$	$C2$	P-3
a, Å	13,1442(7)	10,876(2)	15,1249(12)
b, Å	8,8370(5)	6,0814(10)	15,1249(12)
c, Å	13,5906(8)	13,609(4)	7,6213(7)
α, град	90	90	90
β, град	113,154(7)	92,47(3)	90
γ, град	90	90	120
V, Å^3	1451,46(14)	899,3(4)	1509,9(2)
Z	8	2	4
ρ, г/см^3	1,466	1,257	1,497
μ(MoKα), мм$^{-1}$	0,403	0,200	0,266
Інтервал θ, °	2,94-27,50	3,00-25,48	3-26
Розміри кристалу, мм	0,40x0,30x0,20	0,30x0,20x0,02	0,30*
F_{000}	688	364	728
Коеф. пропускання T_{min}/T_{max}	0,2953/0,9237	0,9424/0,9960	0,925/0,925
Число відображень: виміряних	6392	2410	3285
незалежних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	3283	1479	1817
R_{int}	0,0248	0,0969	0,039
Повнота охоплення, %	98,6	94,0	91,7
Число уточнених параметрів	237	108	135
R_F/wR^2 за спостережуваним відобр.	0,0394/0,1035	0,0923/0,2041	0,049/0,166
R_F/wR^2 за незалежним відобр.	0,0582/0,1165	0,1269/0,2286	0,091/0,191
S	0,941	1,003	0,990
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, ел./Å^3	–0,251/ 0,362	-0,253/0,387	–0,33/0,41

* сферичний кристал

Таблиця Д.2

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі $[CH_3NH_3]_2SO_4$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
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)

Таблиця Д.3

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[CH_3NH_3]_2SO_4$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, 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)

Кут	ω, град	Кут	ω, 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)

Таблиця Д.4

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $[CH_3NH_3]_2SO_4$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(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

Таблиця Д.5

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	10000	5243(3)	5000	55(1)
O(1)	10420(6)	6613(10)	5841(4)	105(2)
O(2)	9002(4)	3825(9)	5300(4)	79(1)
N(1)	6775(4)	5396(11)	5957(3)	64(1)
C(1)	7269(7)	4838(10)	7735(5)	65(2)
C(2)	6418(10)	3610(19)	8284(6)	111(3)
C(3)	6718(13)	2324(14)	9023(6)	113(4)
C(4)	7999(16)	1956(18)	9238(7)	134(5)
C(5)	8833(11)	3090(14)	8712(7)	112(3)
C(6)	8533(8)	4459(14)	7940(6)	88(3)
C(7)	6849(7)	6487(14)	6967(5)	78(2)
C(8)	7671(9)	8507(14)	6909(7)	103(3)
H(1A)	6492	6358	5510	96
H(1B)	6270	4246	5969	96
H(1C)	7522	4946	5803	96
H(2)	5587	3734	8101	133
H(3)	6121	1672	9396	136
H(4)	8259	967	9724	161
H(5)	9662	2921	8892	134
H(6)	9133	5107	7568	106
H(7)	6021	6980	7119	94
H(8A)	7764	9174	7548	155
H(8B)	7302	9543	6453	155
H(8C)	8463	8079	6691	155

Таблиця Д.6

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(2)	1,458(5)	C(1)-C(2)	1,425(11)	C(4)-C(5)	1,366(17)
S(1)-O(1)	1,473(5)	1,458(5)	1,505(10)	C(5)-C(6)	1,370(11)
N(1)-C(7)	1,525(8)	1,473(5)	1,305(13)	C(7)-C(8)	1,523(12)
C(1)-C(6)	1,410(11)	C(3)-C(4)	1,429(15)		

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)-S(1)-O(2)#1	107,5(4)	C(2)-C(3)-C(4)	117,4(10)
O(2)-S(1)-O(1)	109,0(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118,5(10)
O(2)-S(1)-O(1)#1	110,0(3)	C(4)-C(5)-C(6)	124,5(11)
O(1)-S(1)-O(1)#1	111,1(5)	C(5)-C(6)-C(1)	116,7(9)
C(6)-C(1)-C(2)	117,5(8)	C(1)-C(7)-C(8)	114,3(7)
C(6)-C(1)-C(7)	120,6(7)	C(1)-C(7)-N(1)	109,8(6)
C(2)-C(1)-C(7)	121,9(8)	C(8)-C(7)-N(1)	108,2(6)
C(3)-C(2)-C(1)	124,8(10)		

Симетричне перетворення для утворення еквівалентних атомів:

#1 -x+2,y,-z+1

Таблиця Д.7

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $[C_6H_5CH(CH_3)NH_3]_2SO_4$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
N(1)-H(1A)···O(2)	0,89	1,92	2,805(8)	169,9	-x+3/2,y+1/2,-z+1
N(1)-H(1C)···O(2)	0,89	1,90	2,786(6)	171,6	
N(1)-H(1B)···O(1)	0,89	1,85	2,733(8)	169,4	x-1/2,y-1/2,z

Таблиця Д.8

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_4$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв.}$
S(1)	0	10000	0	28(1)
S(2)	0	5000	0	28(1)
O(1)	0	10000	-1987(4)	52(1)
O(2)	1059(1)	10519(2)	603(2)	52(1)
O(3)	1059(2)	5522(1)	595(3)	52(1)
O(4)	-516(1)	5554(2)	602(3)	52(1)
O(5)	-550(1)	3932(2)	581(3)	52(1)
O(6)	-3(1)	4989(1)	-2003(3)	52(1)
O(7)	3257(1)	9960(1)	3362(1)	36(1)
O(8)	45(1)	8298(1)	3360(1)	38(1)
O(9)	1698(1)	6742(1)	3361(1)	38(1)
O(10)	3293(1)	8250(1)	6641(1)	37(1)
N(1)	1663(1)	8332(1)	5034(1)	25(1)
N(2)	3333	6667	4977(2)	26(1)
C(1)	1670(1)	8336(1)	3074(2)	27(1)
C(2)	2318(1)	9442(1)	2442(2)	35(1)
C(3)	567(1)	7882(1)	2429(2)	35(1)
C(4)	2112(1)	7676(1)	2435(2)	36(1)
C(5)	3333	6667	6930(3)	29(1)
C(6)	2882(1)	7320(1)	7559(2)	34(1)
H(7)	3731	10125	2674	55
H(8)	-77	8649	2695	57
H(9)	1338	6269	2699	57
H(10)	3633	8724	7313	56
H(1A)	1553	8824	5422	37
H(1B)	2263	8439	5429	37
H(1C)	1169	7730	5417	37
H(2)	3748	7173	4649	40
H(2A)	2453	9445	1197	42
H(2B)	1941	9798	2613	42
H(3A)	569	8023	1187	42
H(3B)	209	7147	2583	42
H(4A)	1969	7537	1194	43
H(4B)	2847	8050	2585	43
H(6A)	2147	6942	7400	41
H(6B)	3019	7459	8802	41

Таблиця Д.9

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_4$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(1)	1,514(3)	O(7)-C(2)	1,4171(15)	N(2)-C(5)	1,488(3)
S(1)-O(2)	1,4611(18)	O(8)-C(3)	1,4204(16)	C(1)-C(4)	1,5312(19)
S(2)-O(3)	1,4598(19)	O(9)-C(4)	1,4152(15)	C(1)-C(3)	1,5336(16)
S(2)-O(5)	1,468(2)	O(10)-C(6)	1,4077(15)	C(1)-C(2)	1,5340(17)
S(2)-O(4)	1,475(2)	N(1)-C(1)	1,4934(16)	C(5)-C(6)	1,5316(16)
S(2)-O(6)	1,527(2)				

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)#1-S(1)-O(2)	110,59(7)	C(4)-C(1)-C(3)	109,79(10)
O(2)-S(1)-O(1)	108,33(7)	N(1)-C(1)-C(2)	108,52(10)
O(3)-S(2)-O(5)	111,49(11)	C(4)-C(1)-C(2)	111,19(11)
O(3)-S(2)-O(4)	110,25(11)	C(3)-C(1)-C(2)	110,25(12)
O(5)-S(2)-O(4)	111,20(11)	O(7)-C(2)-C(1)	111,40(11)
O(3)-S(2)-O(6)	108,25(10)	O(8)-C(3)-C(1)	111,30(11)
O(5)-S(2)-O(6)	107,00(10)	O(9)-C(4)-C(1)	111,89(11)
O(4)-S(2)-O(6)	108,49(11)	N(2)-C(5)-C(6)	108,25(10)
N(1)-C(1)-C(4)	108,66(11)	C(6)#2-C(5)-C(6)	110,67(9)
N(1)-C(1)-C(3)	108,36(10)	O(10)-C(6)-C(5)	111,87(11)

Симетричні перетворення для отримання еквівалентних атомів:

#1 -y+1,x-y+2,z; #2-y+1,x-y+1,z

Таблиця Д.10

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]_2SO_4$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(7)-H(7)···O(6)	0,82	2,10	2,818(2)	146,4	x-y+1,x+1,-z
O(7)-H(7)···O(4)	0,82	2,75	3,378(2)	135,0	x-y+1,x+1,-z
O(7)-H(7)···O(5)	0,82	1,88	2,659(2)	159,3	-x+y,-x+1,z
O(8)-H(8)···O(2)	0,82	1,88	2,647(2)	155,2	-x+y-1,-x+1,z
O(8)-H(8)···O(2)	0,82	2,74	3,386(2)	136,5	y-1,-x+y,-z
O(9)-H(9)···O(6)	0,82	2,03	2,7895(19)	153,1	-x,-y+1,-z
O(9)-H(9)···O(3)	0,82	1,88	2,646(2)	153,9	
O(9)-H(9)···O(5)	0,82	2,72	3,363(2)	136,5	-x,-y+1,-z
O(10)-H(10)···O(6)	0,82	2,07	2,810(2)	150,8	-x+y,-x+1,z+1
O(10)-H(10)···O(3)	0,82	2,74	3,384(2)	136,4	-x+y,-x+1,z+1
O(10)-H(10)···O(4)	0,82	1,88	2,651(2)	156,4	x-y+1,x+1,-z+1
N(1)-H(1A)···O(8)	0,89	1,95	2,8103(13)	161,0	x-y+1,x+1,-z+1
N(1)-H(1B)···O(10)	0,89	1,95	2,8100(14)	161,6	
N(1)-H(1C)···O(7)	0,89	1,95	2,8028(13)	161,3	y-1,-x+y,-z+1
N(2)-H(2)···O(9)	0,75	2,09	2,8159(12)	162,6	-x+y,-x+1,z

Таблиця Д.11

Кристалографічні дані, умови рентгенівського експерименту і характеристики уточнення структур $[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3\cdot H_2O$ (20) та $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3\cdot H_2O$ (21)

Характеристика	**20**	**21**
Формула	$C_2H_{16}N_8O_4S$	$C_4H_{16}N_2O_5S$
M_r	248,29	204,25
T, K	293(2)	293(2)
Сингонія	Триклинна	Моноклинна
Пр.гр.	P-1	$P\ 2_1/n$
a, Å	5,4765(6)	6,8684(11)
b, Å	14,3832(16)	5,2264(11)
c, Å	14,8932(14)	26,358(5)
α, град	69,324(9)	90
β, град	89,459(8)	91,756(14)
γ, град	88,633(9)	90
V, Å^3	1097,3(2)	945,7(3)
Z	4	4
ρ, г/см^3	1,503	1,434
μ(MoKα), мм$^{-1}$	0,311	0,334
Інтервал θ, °	3,72-50,0	3,04-25,99
Розміри кристалу, мм	0,30x0,15x0,04	0,40x0,20x0,1
F_{000}	528	440
Коеф. пропускання T_{min}/T_{max}	0,912/0,988	0,8780/0,9674
Число відображень: виміряних	7153	4906
незалежних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	3663	1821
R_{int}	0,034	0,0505
Повнота охоплення, %	98,5	97,3
Число уточнених параметрів	193	152
R_F/wR^2 за спостережуваним відобр.	0,0417/0,0979	0,0377/0,0944
R_F/wR^2 за незалежним відобр.	0,0635/0,1064	0,0498/0,1008
S	0,980	0,967
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, ел./Å^3	-0,213/0,460	-0,300/0,419

Таблиця Д.12

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі $[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3 \cdot H_2O$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв.}$
1	2	3	4	5
S(1)	6908(1)	3989(1)	2083(1)	42(1)
S(2)	-2612(1)	8967(1)	1968(1)	44(1)
O(1)	8880(2)	4186(1)	1338(1)	63(1)
O(2)	7429(2)	4643(1)	2656(1)	51(1)
O(3)	7345(2)	2940(1)	2765(1)	62(1)
O(4)	-3130(2)	9768(1)	2362(1)	70(1)
O(5)	-2701(2)	7997(1)	2790(1)	61(1)
O(6)	-7(2)	9079(1)	1639(1)	88(1)
O(7)	2280(2)	2316(1)	3307(1)	57(1)
O(8)	-7464(2)	7429(1)	3306(1)	53(1)
N(1)	6537(2)	450(1)	6182(1)	46(1)
N(2)	8729(2)	-110(1)	6258(1)	49(1)
N(3)	3870(3)	1639(1)	5273(1)	59(1)
N(4)	7070(2)	1122(1)	4550(1)	49(1)
N(5)	1537(2)	4555(1)	3844(1)	46(1)
N(6)	3520(2)	5190(1)	3773(1)	44(1)
N(7)	-971(3)	3345(1)	4759(1)	56(1)
N(8)	2115(2)	3880(1)	5479(1)	48(1)
N(9)	8336(2)	8941(1)	-962(1)	49(1)
N(10)	6237(2)	8806(1)	-377(1)	50(1)
N(11)	8139(2)	7330(1)	-892(1)	50(1)
N(12)	11273(2)	8318(1)	-1685(1)	50(1)
N(13)	1717(2)	5942(1)	1032(1)	47(1)
N(14)	3707(2)	6077(1)	391(1)	48(1)
N(15)	-1038(3)	6602(1)	1813(1)	56(1)
N(16)	2093(2)	7559(1)	958(1)	52(1)
C(1)	5850(3)	1067(1)	5329(1)	39(1)
C(2)	902(3)	3925(1)	4707(1)	41(1)
C(3)	9233(3)	8188(1)	-1183(1)	41(1)
C(4)	935(3)	6712(1)	1265(1)	42(1)
H(7C)	1113(7)	2610(9)	3062(9)	62(1)
H(7D)	3399(8)	2616(9)	3012(9)	62(1)
H(8C)	-8416(10)	7857(7)	3020(10)	62(1)
H(8D)	-6169(9)	7664(9)	3111(10)	62(1)

Продовження табл. Д.12

1	2	3	4	5
H(1)	5515(10)	366(10)	6665(4)	62(1)
H(2A)	8262(9)	-704(2)	6505(5)	62(1)
H(2B)	9613(9)	46(4)	6645(3)	62(1)
H(3A)	3181(11)	1940(8)	4764(2)	62(1)
H(3B)	3275(13)	1643(7)	5777(2)	62(1)
H(4A)	6779(10)	1567(3)	4039(3)	62(1)
H(4B)	8252(6)	750(3)	4597(6)	62(1)
H(5)	634(11)	4636(9)	3334(4)	62(1)
H(6A)	4512(7)	5061(3)	3388(3)	62(1)
H(6B)	2986(11)	5787(2)	3531(6)	62(1)
H(7A)	-1530(13)	3036(8)	5289(2)	62(1)
H(7B)	-1705(11)	3373(7)	4275(2)	62(1)
H(8A)	1936(10)	3409(3)	5978(3)	62(1)
H(8B)	3323(6)	4223(3)	5400(6)	62(1)
H(9)	8919(16)	9545(3)	-1221(10)	62(1)
H(10A)	5123(7)	9196(5)	-703(3)	62(1)
H(10B)	6591(13)	8950(4)	114(3)	62(1)
H(11A)	8809(7)	6878(3)	-1019(4)	62(1)
H(11B)	6877(6)	7232(5)	-578(4)	62(1)
H(12A)	11802(13)	8881(2)	-1884(5)	62(1)
H(12B)	11736(17)	7910(2)	-1920(4)	62(1)
H(13)	854(13)	5399(4)	1180(11)	62(1)
H(14A)	4710(9)	5616(4)	699(4)	62(1)
H(14B)	3276(14)	6005(5)	-125(3)	62(1)
H(15A)	-1652(12)	6053(2)	2027(6)	62(1)
H(15B)	-1563(15)	7052(2)	1980(4)	62(1)
H(16A)	1677(10)	8019(2)	1131(4)	62(1)
H(16B)	3366(6)	7584(5)	661(4)	62(1)

Таблиця Д.13

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3\cdot H_2O$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(1)	1,4993(12)	N(5)-N(6)	1,4143(18)
S(1)-O(3)	1,5065(10)	N(7)-C(2)	1,322(2)
S(1)-O(2)	1,5087(12)	N(8)-C(2)	1,3150(19)
S(2)-O(4)	1,4864(13)	N(9)-C(3)	1,322(2)
S(2)-O(6)	1,4975(13)	N(9)-N(10)	1,4114(18)
S(2)-O(5)	1,4978(10)	N(11)-C(3)	1,3126(18)
N(1)-C(1)	1,3194(17)	N(12)-C(3)	1,318(2)
N(1)-N(2)	1,4119(17)	N(13)-C(4)	1,334(2)
N(3)-C(1)	1,3303(19)	N(13)-N(14)	1,4122(18)
N(4)-C(1)	1,3123(19)	N(15)-C(4)	1,327(2)
N(5)-C(2)	1,3332(17)	N(16)-C(4)	1,3160(19)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(1)-S(1)-O(3)	106,23(7)	N(4)-C(1)-N(3)	120,27(12)
O(1)-S(1)-O(2)	105,99(7)	N(1)-C(1)-N(3)	118,31(13)
O(3)-S(1)-O(2)	105,36(6)	N(8)-C(2)-N(7)	121,18(12)
O(4)-S(2)-O(6)	106,35(8)	N(8)-C(2)-N(5)	120,85(14)
O(4)-S(2)-O(5)	107,26(7)	N(7)-C(2)-N(5)	117,97(14)
O(6)-S(2)-O(5)	105,85(7)	N(11)-C(3)-N(12)	121,18(14)
C(1)-N(1)-N(2)	118,72(12)	N(11)-C(3)-N(9)	120,64(14)
C(2)-N(5)-N(6)	118,88(12)	N(12)-C(3)-N(9)	118,17(13)
C(3)-N(9)-N(10)	119,44(12)	N(16)-C(4)-N(15)	121,02(14)
C(4)-N(13)-N(14)	118,44(12)	N(16)-C(4)-N(13)	120,78(14)
N(4)-C(1)-N(1)	121,41(13)	N(15)-C(4)-N(13)	118,21(13)

Таблиця Д.14

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі

$[H_2N\text{-}NH\text{-}C(=NH_2)\text{-}NH_2]_2SO_3\cdot H_2O$

Контакт D–H…A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(7)-H(7D)···O(3)	0,793(7)	2,221(5)	2,9527(17)	153,6(9)	x,y,z
O(7)-H(7C)···O(3)	0,776(6)	2,121(4)	2,8589(17)	158,7(10)	x-1,y,z
O(8)-H(8C)···O(6)	0,797(7)	2,342(9)	3,0784(17)	154,1(12)	x-1,y,z
O(8)-H(8C)···O(5)	0,797(7)	2,368(6)	2,9948(16)	136,2(8)	x-1,y,z
O(8)-H(8D)···O(5)	0,799(6)	1,983(6)	2,7719(16)	169,1(11)	x,y,z
N(1)-H(1)···O(4)	0,882(4)	1,903(5)	2,7842(17)	175,8(7)	-x,-y+1,-z+1
N(2)-H(2A)···O(7)	0,848(3)	2,261(4)	3,0694(17)	159,3(7)	-x+1,-y,-z+1
N(2)-H(2B)···O(4)	0,848(4)	2,515(4)	3,3376(19)	163,7(5)	-x+1,-y+1,-z+1
N(3)-H(3A)···O(7)	0,819(3)	2,103(3)	2,8769(16)	157,5(9)	x,y,z
N(3)-H(3B)···O(5)	0,817(3)	2,383(5)	3,1656(19)	160,5(9)	-x,-y+1,-z+1
N(4)-H(4A)···O(3)	0,818(3)	2,229(4)	3,0059(14)	158,7(6)	x,y,z
N(4)-H(4B)···N(2)	0,817(3)	2,433(6)	3,1438(18)	146,1(8)	-x+2,-y,-z+1
N(5)-H(5)···O(2)	0,882(5)	2,031(5)	2,8480(17)	153,6(6)	x-1,y,z
N(6)-H(6A)···O(2)	0,850(3)	2,119(4)	2,9576(17)	169,2(5)	x,y,z
N(6)-H(6B)···O(8)	0,851(3)	2,273(4)	3,0809(16)	158,5(8)	x+1,y,z
N(7)-H(7A)···O(8)	0,817(3)	2,035(3)	2,8307(16)	164,6(10)	-x-1,-y+1,-z+1
N(7)-H(7B)···O(2)	0,817(3)	2,499(5)	3,1483(15)	137,2(8)	x-1,y,z
N(7)-H(7B)···O(3)	0,817(3)	2,596(6)	3,3628(19)	156,8(9)	x-1,y,z
N(8)-H(8A)···O(5)	0,816(3)	2,234(4)	3,0163(15)	160,8(6)	-x,-y+1,-z+1
N(8)-H(8B)···N(6)	0,818(3)	2,462(7)	3,1627(19)	144,3(8)	-x+1,-y+1,-z+1
N(9)-H(9)···O(6)	0,882(4)	1,960(5)	2,8359(17)	171,8(14)	-x+1,-y+2,-z
N(10)-H(10A)···O(4)	0,848(3)	2,625(4)	3,3899(17)	150,7(5)	-x,-y+2,-z
N(11)-H(11A)···O(1)	0,816(3)	2,140(3)	2,9478(18)	170,5(4)	-x+2,-y+1,-z
N(11)-H(11B)···N(14)	0,818(3)	2,501(5)	3,2375(18)	150,4(6)	x,y,z
N(12)-H(12A)···O(4)	0,817(3)	1,973(3)	2,7906(16)	179,1(7)	-x+1,-y+2,-z
N(12)-H(12B)···O(3)	0,816(3)	2,093(4)	2,8986(18)	169,1(6)	-x+2,-y+1,-z
N(13)-H(13)···O(1)	0,881(5)	2,016(5)	2,8912(18)	172,7(15)	x-1,y,z
N(14)-H(14B)···O(1)	0,848(4)	2,267(4)	3,0931(18)	164,8(7)	-x+1,-y+1,-z
N(15)-H(15A)···O(2)	0,819(3)	1,986(3)	2,7954(16)	169,8(7)	x-1,y,z
N(15)-H(15B)···O(5)	0,817(3)	2,189(4)	2,9874(19)	165,4(6)	x,y,z
N(16)-H(16A)···O(6)	0,818(3)	2,117(3)	2,9253(19)	169,7(5)	x,y,z
N(16)-H(16B)···N(10)	0,816(3)	2,474(5)	3,1479(18)	140,7(6)	x,y,z

Таблиця Д.15

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі $[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3 \cdot H_2O$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	2731(1)	429(1)	576(1)	31(1)
O(1)	2799(2)	-2466(2)	532(1)	37(1)
O(2)	4380(2)	1143(2)	948(1)	41(1)
O(3)	888(2)	912(2)	874(1)	41(1)
O(4)	3738(2)	2777(3)	1878(1)	51(1)
O(5)	7452(2)	1496(3)	2245(1)	60(1)
N(1)	508(2)	5567(3)	1313(1)	29(1)
N(2)	-2472(2)	3359(3)	508(1)	34(1)
C(1)	3419(3)	5451(4)	1884(1)	45(1)
C(2)	1312(3)	6149(4)	1829(1)	41(1)
C(3)	-1597(2)	6150(4)	1246(1)	34(1)
C(4)	-2295(3)	6025(3)	701(1)	35(1)
H(4C)	3850(30)	2460(40)	1608(10)	49(2)
H(5A)	6300(30)	1710(40)	2138(9)	49(2)
H(5B)	7440(30)	120(40)	2357(10)	49(2)
H(1C)	730(30)	3980(40)	1246(9)	49(2)
H(1D)	1090(30)	6300(40)	1116(9)	49(2)
H(2C)	-1380(30)	2570(40)	592(9)	49(2)
H(2D)	-2710(30)	3440(40)	138(9)	49(2)
H(2E)	-3410(30)	2650(40)	659(9)	49(2)
H(1A)	3830(30)	6000(40)	2187(10)	49(2)
H(1B)	4130(30)	6440(40)	1631(9)	49(2)
H(2A)	620(30)	5130(40)	2078(9)	49(2)
H(2B)	1170(30)	7940(40)	1872(8)	49(2)
H(3A)	-2270(30)	4870(40)	1470(9)	49(2)
H(3B)	-1760(30)	7760(40)	1344(8)	49(2)
H(4A)	-3510(30)	6830(40)	665(8)	49(2)
H(4B)	-1420(30)	6810(40)	516(9)	49(2)

Таблиця Д.16

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі

$[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3 \cdot H_2O$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(1)	1,5178(13)	O(4)-C(1)	1,415(3)	N(2)-C(4)	1,487(2)
S(1)-O(2)	1,5219(13)	N(1)-C(2)	1,481(2)	C(1)-C(2)	1,495(3)
S(1)-O(3)	1,5312(13)	N(1)-C(3)	1,484(2)	C(3)-C(4)	1,500(3)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(1)-S(1)-O(2)	105,65(7)	O(4)-C(1)-C(2)	112,95(17)
O(1)-S(1)-O(3)	103,40(6)	N(1)-C(2)-C(1)	111,82(16)
O(2)-S(1)-O(3)	103,87(7)	N(1)-C(3)-C(4)	112,81(15)
C(2)-N(1)-C(3)	113,73(14)	N(2)-C(4)-C(3)	112,89(15)

Таблиця Д.17

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі

$[HOCH_2CH_2NH_2CH_2CH_2NH_3]SO_3 \cdot H_2O$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(5)-H(5B)···O(5)	0,78(2)	2,17(2)	2,9384(18)	173(3)	-x+3/2,y-1/2,-z+1/2
O(4)-H(4C)···O(2)	0,74(2)	1,92(2)	2,644(2)	170(2)	
O(5)-H(5A)···O(4)	0,84(2)	1,95(2)	2,782(2)	171(2)	
N(1)-H(1C)···O(3)	0,86(2)	1,88(2)	2,711(2)	160(2)	
N(1)-H(1D)···O(1)	0,77(2)	2,07(2)	2,8236(19)	168(2)	x,y+1,z
N(1)-H(1D)···O(3)	0,77(2)	2,50(2)	3,038(2)	128,9(19)	x,y+1,z
N(2)-H(2C)···O(3)	0,88(2)	1,91(2)	2,784(2)	172(2)	
N(2)-H(2D)···O(1)	0,99(2)	1,84(2)	2,784(2)	160,1(17)	-x,-y,-z
N(2)-H(2E)···O(2)	0,85(2)	1,89(2)	2,742(2)	175(2)	x-1,y,z

Таблиця Д.18

Кристалографічні дані, умови рентгенівського експерименту і характеристики уточнення структур $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]SO_4{\cdot}2H_2O$ (25a), $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]S_2O_6{\cdot}H_2O$ (25b), $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_3{\cdot}H_2O$ (26a), $H_2N(C_2H_4)_2NH_2]S_2O_6$ (26b), $[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]SO_4{\cdot}H_2O$ (26c) та $[O(C_2H_4)_2NH_2]_2SO_4{\cdot}H_2O$ (30)

Характеристика	**25a**	**25b**	**26a**	**26b**	**26c**	**30**
Формула	$C_6H_{22}N_2O_6S$	$C_6H_{22}N_2O_8S_2$	$C_4H_{14}N_2O_4S$	$C_4H_{12}N_2O_6S_2$	$C_4H_{14}N_2O_5S$	$C_8H_{22}N_2O_7S$
Код CCDC	CCDC 1481226	CCDC 1481220	CCDC 1481221	CCDC 1481222	CCDC 1481223	CCDC 1481224
M_r	250,32	314,38	186,23	248,28	202,23	290,34
T, K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	110(2)
Сингонія	Моноклинна	Триклинна	Моноклинна	Триклинна	Моноклинна	Ромбічна
Пр.гр.	$P\,2_1/n$	P-1	$P\,2_1/c$	P-1	$P\,2_1/n$	$P\,2_12_12_1$
a, Å	8,4127(7)	7,1407(2)	11,8095(5)	6,6132(6)	6,3701(4)	6,4381(3)
b, Å	9,4782(12)	7,2243(3)	6,4251(2)	6,7771(6)	11,6392(6)	13,2098(6)
c, Å	15,2659(14)	8,2808(2)	10,7396(5)	10,1445(11)	11,6572(6)	14,9798(7)
α, град	90	105,939(3)	90	94,866(8)	90	90
β, град	93,046(9)	109,674(3)	92,616(4)	94,907(8)	101,034(5)	90
γ, град	90	105,041(3)	90	95,789(8)	90	90
V, Å^3	1215,5(2)	356,36(2)	814,04(6)	448,68(7)	848,32(8)	1273,97(10)
Z	4	1	4	2	4	4
ρ, г/см^3	1,368	1,465	1,520	1,838	1,583	1,514
μ(MoKα), мм$^{-1}$	0,279	0,406	0,371	0,603	0,372	0,284
Інтервал θ, °	3,24–26,00	3,18–29,98	3,61–30,00	5,72–26,00	3,40–32,24	3,08–25,99
Розміри кристалу, мм	0,20x0,06x0,05	0,20x0,05x0,04	0,25x0,15x0,10	0,5x0,3x0,2	0,22x0,14x0,03	0,20x0,15x0,05
F_{000}	544	168	400	260	432	624
Коеф. пропускання T_{min}/T_{max}	0,946/0,986	0,923/0,984	0,913/0,964	0,753/0,889	0,923/0,989	0,945/0,986
Число відображень: виміряних	4321	3373	7510	2467	4526	8258
незалежних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	2174	2026	2335	1599	2628	2440
R_{int}	0,0315	0,0343	0,0310	0,0254	0,0249	0,0387
Повнота охоплення, %	91,2	97,7	98,6	95,3	98,1	97,6
Число уточнених параметрів	160	97	158	123	129	231
R_F/wR^2 за спостережуваним відобр.	0,0482/0,1138	0,0363/0,0737	0,0320/0,0860	0,0520/0,1395	0,0371/0,0747	0,0294/0,0584
R_F/wR^2 за незалежним відобр.	0,0710/0,1240	0,0479/0,0784	0,0397/0,0905	0,0638/0,1521	0,0581/0,0808	0,0355/0,0605
S	0,967	0,992	0,986	0,987	0,968	0,931
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, ел./Å^3	-0,289/0,491	-0,352/0,238	-0,424/0,415	-0,415/0,485	-0,264/0,270	-0,240/0,163

Таблиця Д.19

Характеристики водневих зв'язків в структурах 25b, 26a, 26b, 26c та 30

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
25b					
N(1)-H(1)···O(4)	0,819(14)	1,983(14)	2,7614(14)	158,5(12)	
N(1)-H(1)···O(3)	0,819(14)	2,654(12)	3,1033(12)	116,1(11)	x+1, y, z
O(4)-H(4A)···O(2)	0,850(18)	1,927(18)	2,7645(13)	168,4(13)	
O(4)-H(4B)···O(1)	0,804(15)	2,050(15)	2,8520(12)	174,9(17)	-x+2, -y+2, -z+1
26a					
O(4)-H(4A)···O(3)	0,86(2)	2,00(2)	2,8513(16)	178(2)	x, y-1, z
O(4)-H(4B)···O(2)	0,78(2)	2,05(2)	2,8174(16)	167(2)	
N(1)-H(1A)···O(1)	0,881(15)	1,870(16)	2,7309(13)	165,0(14)	
N(1)-H(1B)···O(1)	0,859(17)	1,852(17)	2,7096(13)	175,7(15)	-x+1, y+1/2, -z+3/2
N(2)-H(2A)···O(3)	0,870(16)	1,844(17)	2,7037(14)	169,1(16)	-x+1, -y, -z+1
N(2)-H(2B)···O(2)	0,929(18)	1,805(18)	2,6831(13)	156,6(16)	-x+1, y+1/2, -z+3/2
26b					
N(1)-H(1A)···O(4)	0,75	2,00	2,748(3)	171,3	x+1, y, z
N(1)-H(1B)···O(6)	0,75	2,08	2,811(3)	167,0	x+1, y-1, z
N(2)-H(2A)···O(3)	0,74	2,07	2,796(3)	165,7	
N(2)-H(2B)···O(1)	0,74	2,04	2,758(3)	164,6	x, y-1, z
26c					
O(5)-H(5A)···O(4)	0,81(2)	2,09(2)	2,878(2)	165(2)	x+1, y, z
O(5)-H(5B)···O(2)	0,77(2)	2,04(2)	2,8140(19)	176(2)	
N(1)-H(1A)···O(1)	0,92(2)	1,84(2)	2,7576(16)	170,5(18)	x+1/2, -y+1/2,z+1/2
N(1)-H(1B)···O(3)	0,88(2)	1,92(2)	2,7810(18)	169,5(19)	-x+1/2,y+1/2,-z+3/2
N(2)-H(2A)···O(1)	0,897(19)	1,899(19)	2,7711(15)	163,5(19)	-x+1/2,y-1/2,-z+3/2
N(2)-H(2B)···O(3)	0,89(2)	1,86(2)	2,7387(16)	170,7(18)	
30					
O(7)-H(7B)···O(5)#1	0,76(2)	1,95(2)	2,7155(17)	175(2)	x-1, y, z
O(7)-H(7A)···O(6)	0,836(19)	1,94(2)	2,7664(17)	168,7(19)	
N(1)-H(1A)···O(3)	0,882(18)	1,960(18)	2,8199(19)	164,6(17)	
N(1)-H(1B)···O(6)#2	0,896(19)	1,973(19)	2,844(2)	163,8(18)	-x+2, y+1/2, -z+3/2
N(1)-H(1B)···O(5)#2	0,896(19)	2,652(19)	3,1863(19)	119,2(14)	-x+2, y+1/2, -z+3/2
N(2)-H(2B)···O(4)#2	0,881(19)	1,829(19)	2,7102(19)	178,0(18)	-x+2, y+1/2, -z+3/2
N(2)-H(2A)···O(7)#3	0,89(2)	1,87(2)	2,758(2)	173,9(17)	x+1/2, -y+1/2, -z+1

Таблиця Д.20

Кристалографічні дані, умови рентгенівського експерименту і характеристики уточнення структур $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4 \cdot 2H_2O$ (28), $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2S_2O_6$ (29a) та $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (29b)

Характеристика	**28**	**29a**	**29b**
Формула	$C_6H_{22,20}N_2O_{6,10}S$	$C_8H_{32}N_6O_{12}S_4$	$C_8H_{38}N_6O_{13}S_3$
M_r	252,12	532,64	522,62
T, K	105	293(2)	293(2)
Сингонія	Моноклинна	Моноклинна	Ромбічна
Пр.гр.	$C\,2/c$	$C\,2/c$	P bcn
a, Å	26,286(3)	28,1583(5)	18,9777(13)
b, Å	11,3980(8)	6,84450(10)	10,3131(8)
c, Å	19,2641(19)	10,8351(2)	11,5414(10)
β, град	117,177(13)	93,776(2)	90
V, Å^3	5134,5(8)	2083,71(6)	2258,9(3)
Z	16	4	4
ρ, г/см^3	1,305	1,698	1,537
μ(MoKα), мм$^{-1}$	0,266	0,527	0,399
Інтервал θ, °	3,16–30,0	3,69–31,78	3,41–32,32
Розміри кристалу, мм	0,4×0,3×0,1	0,35×0,20×0,15	0,40×0,25×0,15
F_{000}	14100	1128	1120
Коеф. пропускання T_{min}/T_{max}	0,901/0,974	0,837/0,925	0,8568/0,9426
Число відображень: виміряних	13013	11832	22184
незалежних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	7389	3149	3645
R_{int}	0,023	0,0560	0,0488
Повнота охоплення, %	98,8	95,1	96,9
Число уточнених параметрів	347	141	169
R_F/wR^2 за спостереж. відобр.	0,0476/0,1398	0,0451/0,1241	0,0391/0,1077
R_F/wR^2 за незалежним відобр.	0,0658/0,1587	0,0495/0,1304	0,0490/0,1156
S	0,936	0,992	0,982
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, ел./Å^3	–0,699/0,658	-0,666/0,424	-0,386/0,472

Таблиця Д.21

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$) у структурі $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4 \cdot 2H_2O$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв.}$
S(1)	2290(1)	1572(1)	2585(1)	24(1)
O(1)	2893(1)	1507(1)	2775(1)	35(1)
O(2)	2234(1)	1917(1)	3288(1)	31(1)
O(3)	2014(1)	419(1)	2281(1)	36(1)
O(4)	2018(1)	2502(1)	1977(1)	31(1)
S(2)	-2406(1)	5536(1)	289(1)	27(1)
O(5)	-2366(1)	4326(1)	615(1)	49(1)
O(6)	-3010(1)	5735(1)	-271(1)	42(1)
O(7)	-2219(1)	6396(1)	887(1)	47(1)
O(8)	-2088(1)	5536(1)	-178(1)	60(1)
O(9)	-3477(1)	3661(1)	-1064(1)	33(1)
O(10)	-4638(1)	4251(1)	-1713(1)	65(1)
O(11)	-4361(1)	3597(2)	-3447(1)	162(3)
O(12)	5348(1)	5559(1)	4722(1)	50(1)
O(13)	1502(1)	-416(1)	750(1)	45(1)
N(1)	6562(1)	2520(1)	5357(1)	27(1)
N(2)	3042(1)	3531(1)	1822(1)	27(1)
N(3)	1807(1)	4443(1)	2764(1)	26(1)
N(4)	-1800(1)	3028(1)	-233(1)	28(1)
C(1)	5941(1)	2432(1)	5090(1)	28(1)
C(2)	5604(1)	2560(1)	4211(1)	26(1)
C(3)	4971(1)	2557(1)	3966(1)	27(1)
C(4)	4610(1)	2836(1)	3102(1)	27(1)
C(5)	3992(1)	3040(1)	2894(1)	26(1)
C(6)	3647(1)	3308(1)	2031(1)	27(1)
C(7)	1209(1)	4398(1)	2621(1)	28(1)
C(8)	801(1)	4266(1)	1757(1)	29(1)
C(9)	189(1)	4145(1)	1611(1)	29(1)
C(10)	-226(1)	3884(1)	759(1)	30(1)
C(11)	-828(1)	3695(1)	647(1)	28(1)
C(12)	-1238(1)	3341(1)	-183(1)	31(1)

Таблиця Д.22

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4 \cdot 2H_2O$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(1)	1,4562(9)	N(1)-C(1)	1,4738(13)	C(4)-C(5)	1,5050(14)
S(1)-O(2)	1,4828(9)	N(2)-C(6)	1,4747(14)	C(5)-C(6)	1,5156(13)
S(1)-O(3)	1,4866(8)	N(3)-C(7)	1,4690(14)	C(7)-C(8)	1,5199(14)
S(1)-O(4)	1,4964(7)	N(4)-C(12)	1,4796(15)	C(8)-C(9)	1,5084(15)
S(2)-O(7)	1,4186(10)	C(1)-C(2)	1,5173(13)	C(9)-C(10)	1,5285(14)
S(2)-O(6)	1,4737(9)	C(2)-C(3)	1,5101(14)	C(10)-C(11)	1,5112(16)
S(2)-O(8)	1,4838(11)	C(3)-C(4)	1,5262(13)	C(11)-C(12)	1,5190(14)
S(2)-O(5)	1,4989(9)				

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(1)S(1)O(2)	109,64(5)	N(1)C(1)C(2)	111,84(9)
O(1)S(1)O(3)	109,56(5)	C(3)C(2)C(1)	110,31(9)
O(2)S(1)O(3)	110,96(5)	C(2)C(3)C(4)	112,74(9)
O(1)S(1)O(4)	108,08(5)	C(5)C(4)C(3)	112,29(9)
O(2)S(1)O(4)	108,34(5)	C(4)C(5)C(6)	110,78(9)
O(3)S(1)O(4)	110,20(4)	N(2)C(6)C(5)	111,38(9)
O(7)S(2)O(6)	110,25(6)	N(3)C(7)C(8)	111,63(9)
O(7)S(2)O(8)	114,25(6)	C(9)C(8)C(7)	111,85(10)
O(6)S(2)O(8)	105,87(6)	C(8)C(9)C(10)	113,19(10)
O(7)S(2)O(5)	111,37(6)	C(11)C(10)C(9)	111,53(10)
O(6)S(2)O(5)	107,10(6)	C(10)C(11)C(12)	112,49(10)
O(8)S(2)O(5)	107,61(6)	N(4)C(12)C(11)	109,93(10)

Таблиця Д.23

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі

$[H_3N(CH_2)_6NH_3]SO_4 \cdot 2H_2O$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(9)-H(9C)···O(6)	0,86	1,92	2,7778(10)	176	x,y,z
O(9)-H(9D)···O(2)	0,86	1,90	2,7579(11)	176	x-1/2,-y+1/2,z-1/2
O(10)-H(10D)···O(10)	0,86	1,92	2,7453(11)	160	-x-1,y,-z-1/2
O(10)-H(10C)···O(9)	0,86	1,95	2,8018(8)	171	x,y,z
O(11)-H(11C)···O(12)	0,86	2,30	2,8066(12)	118	-x,-y+1,-z
O(11)-H(11D)···O(10)	0,86	2,03	2,8847(12)	174	-x-1,y,-z-1/2
O(12)-H(12C)···O(13)	0,86	1,94	2,7693(8)	161	x+1/2,-y+1/2,z+1/2
O(12)-H(12D)···O(12)	0,86	1,95	2,8103(15)	175	-x+1,-y+1,-z+1
O(13)-H(13A)···O(3)	0,86	1,94	2,7910(10)	168	x,y,z
O(13)-H(13B)···O(6)	0,86	2,32	3,0891(13)	149	x+1/2,y-1/2,z
O(13)-H(13B)···O(5)	0,86	2,34	3,1166(15)	150	x+1/2,y-1/2,z
N(1)-H(1C)···O(8)	0,86	1,90	2,7510(14)	171	-x+1/2,y-1/2,-z+1/2
N(1)-H(1D)···O(4)	0,92	1,89	2,7867(12)	165	x+1/2,-y+1/2,z+1/2
N(1)-H(1E)···O(6)	0,96	1,87	2,8148(14)	172	x+1,-y+1,z+1/2
N(1)-H(1E)···O(7)	0,96	2,62	3,1366(14)	114	x+1,-y+1,z+1/2
N(2)-H(2C)···O(3)	0,90	1,91	2,8055(13)	175	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2
N(2)-H(2D)···O(1)	0,89	2,25	3,0816(13)	157	x,y,z
N(2)-H(2D)···O(4)	0,89	2,43	3,0732(13)	129	x,y,z
N(2)-H(2E)···O(6)	0,92	2,32	3,0667(14)	138	-x,-y+1,-z
N(2)-H(2E)···O(8)	0,92	2,34	3,1927(14)	155	-x,-y+1,-z
N(3)-H(3C)···O(4)	0,92	1,96	2,8746(12)	177	x,y,z
N(3)-H(3C)···O(2)	0,92	2,55	3,0878(12)	118	x,y,z
N(3)-H(3D)···O(5)	0,87	1,93	2,7830(13)	168	-x,y,-z+1/2
N(3)-H(3E)···O(1)	0,88	1,95	2,8237(13)	173	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2
N(4)-H(4C)···O(2)	0,95	1,95	2,8212(12)	150	x-1/2,-y+1/2,z-1/2
N(4)-H(4D)···O(8)	0,95	2,15	2,9706(14)	143	x,y,z
N(4)-H(4D)···O(5)	0,95	2,19	3,0473(16)	150	x,y,z
N(4)-H(4E)···O(9)	0,93	2,06	2,9699(11)	167	-x-1/2,-y+1/2,-z

Таблиця Д.24

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2S_2O_6$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(2)	1,5194(12)	S(2)-O(5)	1,4799(13)	N(2)-C(2)	1,491(2)
S(1)-O(1)	1,5223(12)	S(2)-S(2)#1	2,1853(9)	N(3)-C(4)	1,481(2)
S(1)-O(3)	1,5306(12)	N(1)-C(1)	1,4887(16)	C(1)-C(2)	1,511(2)
S(2)-O(6)	1,367(2)	N(1)-C(3)	1,4951(17)	C(3)-C(4)	1,5092(19)
S(2)-O(4)	1,4709(14)				

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)-S(1)-O(1)	105,47(7)	O(4)-S(2)-S(2)#1	102,73(6)
O(2)-S(1)-O(3)	103,94(7)	O(5)-S(2)-S(2)#1	101,76(7)
O(1)-S(1)-O(3)	104,47(7)	C(1)-N(1)-C(3)	111,60(10)
O(6)-S(2)-O(4)	126,35(14)	N(1)-C(1)-C(2)	111,98(11)
O(6)-S(2)-O(5)	108,37(13)	N(2)-C(2)-C(1)	112,71(12)
O(4)-S(2)-O(5)	112,51(8)	N(1)-C(3)-C(4)	111,62(11)
O(6)-S(2)-S(2)#1	101,32(11)	N(3)-C(4)-C(3)	112,91(12)

Симетричне перетворення для отримання еквівалентних атомів #1: -x+1,-y+1,-z+1

Таблиця Д.25

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(1)	1,5093(9)	S(2)-O(7)#1	1,427(2)	N(1)-C(1)	1,4785(14)
S(1)-O(3)	1,5112(9)	S(2)-O(7)	1,427(2)	N(2)-C(2)	1,4716(14)
S(1)-O(2)	1,5331(9)	S(2)-O(4)	1,4555(12)	N(3)-C(4)	1,4599(16)
S(2)-O(5)	1,4256(17)	S(2)-O(6)	1,495(2)	C(1)-C(2)	1,5040(16)
S(2)-O(5)#1	1,4257(17)	S(2)-O(6)#1	1,495(2)	C(3)-C(4)	1,5053(16)
S(2)-O(7)#1	1,427(2)	N(1)-C(3)	1,4757(14)		

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(1)-S(1)-O(3)	105,82(5)	O(4)-S(2)-O(6)	107,03(9)
O(1)-S(1)-O(2)	104,60(5)	O(5)#1-S(2)-O(6)#1	107,70(14)
O(3)-S(1)-O(2)	104,44(5)	O(7)#1-S(2)-O(6)#1	105,42(16)
O(5)#1-S(2)-O(7)#1	114,80(14)	O(7)#1-S(2)-O(6)#1	105,42(16)
O(5)-S(2)-O(7)	114,80(14)	C(3)-N(1)-C(1)	111,55(9)
O(5)-S(2)-O(4)	111,65(9)	N(1)-C(1)-C(2)	110,62(9)
O(7)-S(2)-O(4)	109,74(11)	N(2)-C(2)-C(1)	109,39(9)
O(5)-S(2)-O(6)	107,70(14)	N(1)-C(3)-C(4)	109,70(10)
O(7)-S(2)-O(6)	105,43(16)	N(3)-C(4)-C(3)	110,10(10)

Симетричне перетворення для отримання еквівалентних атомів #1: -x+1,y,-z+3/2

Таблиця Д.26

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2S_2O_6$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
N(1)-H(1A)···O(2)#2	0,90	1,94	2,8001(15)	160,3	x,y-1,z
N(1)-H(1B)···O(1)#3	0,90	1,85	2,7448(16)	177,1	x,-y+1,z+1/2
N(2)-H(2C)···O(4)#2	0,83	2,17	2,9672(18)	160,0	x,y-1,z
N(2)-H(2D)···O(3)#2	0,83	1,99	2,7291(18)	147,1	x,y-1,z
N(2)-H(2E)···O(5)	0,83	2,03	2,7964(18)	154,3	
N(2)-H(2E)···O(5)#4	0,83	2,60	3,0951(19)	119,3	-x+1,-y,-z+1
N(3)-H(3C)···O(1)#5	0,88	1,95	2,7863(17)	157,3	-x+3/2,-y+3/2,-z+1
N(3)-H(3D)···O(3)	0,88	1,88	2,7325(17)	163,2	
N(3)-H(3E)···O(2)#2	0,88	1,93	2,7740(17)	160,3	x,y-1,z

Таблиця Д.27

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $[(NH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_2(SO_3)_2SO_4{\cdot}3H_2O$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(8)-H(8A)···O(5)	0,840(8)	2,014(8)	2,850(3)	173,5(13)	
O(8)-H(8A)···O(7)#1	0,840(8)	2,171(9)	2,918(3)	148,2(12)	-x+1,y,-z+3/2
O(8)-H(8B)···O(2)#2	0,839(7)	2,046(7)	2,8374(16)	157,2(15)	-x+1/2,-y+1/2,z+1/2
O(9)-H(9)···O(3)	0,841(8)	2,035(8)	2,8701(13)	171,5(16)	
N(1)-H(1A)···O(2)#3	0,89	1,87	2,7384(12)	167,1	x,-y,z+1/2
N(1)-H(1A)···O(1)#3	0,89	2,58	3,1813(13)	125,3	x,-y,z+1/2
N(1)-H(1B)···O(3)	0,89	1,82	2,6948(12)	170,3	
N(2)-H(2A)···O(2)#4	0,85	1,99	2,8405(13)	174,3	-x+1/2,y+1/2,z
N(2)-H(2A)···O(3)#4	0,85	2,59	3,1108(13)	120,2	-x+1/2,y+1/2,z
N(2)-H(2B)···O(1)#2	0,85	1,94	2,7675(13)	164,9	-x+1/2,-y+1/2,z+1/2
N(2)-H(2C)···O(5)#5	0,85	1,85	2,642(2)	153,9	-x+1/2,-y+1/2,z-1/2
N(2)-H(2C)···O(6)#6	0,85	2,16	2,913(3)	146,7	x-1/2,-y+1/2,-z+1
N(3)-H(3A)···O(6)	0,92	1,85	2,717(3)	156,1	
N(3)-H(3A)···O(7)#1	0,92	1,96	2,822(3)	154,5	-x+1,y,-z+3/2
N(3)-H(3B)···O(4)#7	0,92	1,98	2,8399(13)	154,6	-x+1,-y+1,-z+1
N(3)-H(3C)···O(1)#8	0,92	1,91	2,8184(14)	170,7	-x+1,y,-z+1/2

Таблиця Д.28

Кристалографічні дані, умови рентгенівського експерименту і характеристики уточнення структур $HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ (39), *n*-$C_3H_7\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ (40), *n*-$C_4H_9\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ (41), $(CH_3)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ (42), *n*-$C_7H_{15}\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ (43), $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$ (45) та $[(HOCH_2)_3CNH_3]^+[HOCH_2SO_3]^-$ (46)

Характеристика	**39**	**40**	**41**	**42**	**43**	**45**	**46**
1	2	3	4	5	6	7	8
Формула	$C_3H_9NO_4S$	$C_4H_{11}NO_3S$	$C_5H_{13}NO_3S$	$C_5H_{13}NO_3S$	$C_8H_{19}NO_3S$	$C_8H_{11}NO_3S$	$C_5H_{15}NO_7S$
M_r	155,17	153,20	167,22	167,22	209,30	201,24	233,24
T, K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Сингонія	Моноклинна	Ромбічна	Моноклинна	Моноклинна	Моноклинна	Моноклинна	Моноклинна
Пр.гр.	$P\,2_1/c$	$I\,ba2$	$C\,2/c$	$P\,2_1/n$	$P\,2_1/n$	$P\,2_1$	$P\,2_1/c$
a, Å	8,7863(7)	8,8405(6)	24,608(13)	11,528(4)	5,4164(3)	5,2699(5)	8,1634(6)
b, Å	5,3867(4)	20,6348(12)	7,9776(19)	6,4185(16)	30,8675(15)	28,105(3)	6,3494(4)
c, Å	13,5574(10)	8,0433(7)	17,811(7)	12,461(5)	6,5500(4)	6,4061(8)	18,4863(12)
α, град	90	90	90	90	90	90	90
β, град	96,669(7)	90	94,63(4)	116,39(5)	98,850(7)	93,606(10)	96,132(5)
γ, град	90	90	90	90	90	90	90
V, $Å^3$	637,32(8)	1467,27(18)	3485(2)	825,9	1082,06(11)	946,93(17)	952,71(11)
Z	4	8	16	4	4	4	4
ρ, г/$см^3$	1,617	1,387	1,275	1,345	1,285	1,412	1,626
μ(MoKα), $мм^{-1}$	0,453	0,383	0,328	0,346	0,278	0,316	0,355
Інтервал θ, °	3,60-50,0	3,75–25,98	3,49–28,38	3,66-24,98	3,22–28,35	3,19-25,00	3,17–29,00

Продовження табл. Д.28

1	2	3	4	5	6	7	8
Розміри кристалу, мм	0,70x0,60x0,05	0,50×0,30×0,80	0,60×0,02×0,015	0,40x0,20x0,02	0,60×0,03×0,02	0,25×0,20×0,03	0,45×0,25×0,20
F_{000}	328	656	1440	360	456	424	496
Коеф. пропускання T_{min}/T_{max}	0,7422/0,9777	0,970/0,832	0,995/0,827	0,8740/0,9931	0,995/0,851	0,925/0,991	0,8565/0,9324
Число відображень: виміряних	2135	4828	8838	4399	7057	5550	6497
незалежних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$	1112	1257	3696	1331	2366	2857	2159
R_{int}	0,015	0,0553	0,2553	0,1657	0,0559	0,0490	0,0250
Повнота охоплення, %	98,5	94,3	95,6	91,0	97,6	98,5	97,9
Число уточнених параметрів	119	87	182	100	126	145	151
R_F/wR^2 за спостережуваним відобр.	0,0284/0,0823	0,0347/0,0865	0,0714/0,1173	0,0519/0,0936	0,0395/0,0813	0,0452/0,0580	0,0312/0,0796
R_F/wR^2 за незалежним відобр.	0,0325/0,0857	0,0409/0,0940	0,2708/0,2324	0,1447/0,1336	0,0646/0,0885	0,0701/0,0622	0,0403/0,0849
S	0,949	0,982	0,987	0,972	0,985	0,973	0,995
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, ел./Å^3	-0,421/0,333	-0,160/0,189	-0,194/0,208	-0,199/0,211	-0,277/0,267	-0,262/0,359	-0,302/0,314

Таблиця Д.29

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$)

у структурі $HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	6198(1)	1900(1)	8809(1)	24(1)
O(1)	7134(1)	2930(2)	9651(1)	45(1)
O(2)	6016(1)	-772(2)	8846(1)	34(1)
O(3)	6620(1)	2672(2)	7854(1)	39(1)
O(4)	990(1)	-566(2)	8846(1)	49(1)
N(1)	3236(1)	2379(2)	8050(1)	24(1)
C(1)	4345(2)	3195(3)	8892(1)	25(1)
C(2)	1617(2)	3261(3)	8119(1)	34(1)
C(3)	952(2)	2042(3)	8959(1)	40(1)
H(4)	1460(30)	-1160(40)	9354(18)	84(8)
H(1A)	3550(20)	2880(30)	7490(15)	52(6)
H(1B)	3208(18)	890(30)	7991(13)	32(4)
H(1A)	4068(19)	2780(30)	9455(12)	26(4)
H(1B)	4408(16)	4830(30)	8855(12)	32(4)
H(2A)	1680(18)	4880(30)	8196(13)	39(4)
H(2B)	1120(20)	2870(30)	7551(13)	33(5)
H(3A)	1430(20)	2640(30)	9598(17)	50(5)
H(3B)	-70(30)	2640(30)	8920(16)	61(6)

Таблиця Д.30

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(1)	1,4389(12)	N(1)-C(1)	1,4797(18)	C(2)-C(3)	1,491(2)
S(1)-O(3)	1,4473(11)	N(1)-C(2)	1,5138(19)	C(2)-H(2A)	0,879(18)
S(1)-O(2)	1,4495(11)	N(1)-H(1A)	0,88(2)	C(2)-H(2B)	0,864(17)
S(1)-C(1)	1,7871(14)	N(1)-H(1B)	0,809(16)	C(3)-H(3A)	0,97(2)
O(4)-C(3)	1,414(2)	C(1)-H(1A)	0,856(16)	C(3)-H(3B)	0,95(2)
O(4)-H(4)	0,82(2)	C(1)-H(1B)	0,883(16)		

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(1)-S(1)-O(3)	114,62(8)	N(1)-C(1)-H(1B)	107,0(10)
O(1)-S(1)-O(2)	114,24(6)	S(1)-C(1)-H(1B)	108,8(9)
O(3)-S(1)-O(2)	110,98(6)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109,5(14)
O(1)-S(1)-C(1)	103,88(7)	C(3)-C(2)-N(1)	111,33(13)
O(3)-S(1)-C(1)	105,89(7)	C(3)-C(2)-H(2A)	111,8(11)
O(2)-S(1)-C(1)	106,24(7)	N(1)-C(2)-H(2A)	105,8(11)
C(3)-O(4)-H(4)	108,0(17)	C(3)-C(2)-H(2B)	112,0(11)
C(1)-N(1)-C(2)	113,45(12)	N(1)-C(2)-H(2B)	104,1(11)
C(1)-N(1)-H(1A)	109,4(13)	H(2A)-C(2)-H(2B)	111,4(15)
C(2)-N(1)-H(1A)	110,2(13)	O(4)-C(3)-C(2)	109,77(14)
C(1)-N(1)-H(1B)	112,5(12)	O(4)-C(3)-H(3A)	114,4(11)
C(2)-N(1)-H(1B)	107,4(12)	C(2)-C(3)-H(3A))	111,6(12)
H(1A)-N(1)-H(1B)	103,4(17)	O(4)-C(3)-H(3B)	111,5(12)
N(1)-C(1)-S(1)	110,99(10)	C(2)-C(3)-H(3B)	105,0(13)
N(1)-C(1)-H(1A)	112,4(11)	H(3A)-C(3)-H(3B)	104,0(17)
S(1)-C(1)-H(1A)	108,1(11)		

Таблиця Д.31

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(4)-H(4)···O(1)	0,82(2)	1,97(2)	2,7769(17)	167(2)	-x+1,-y,-z+2
N(1)-H(1A)···O(2)	0,88(2)	2,03(2)	2,9025(16)	172,6(18)	-x+1,y+1/2,-z+3/2
N(1)-H(1A)···O(3)	0,88(2)	2,623(18)	3,1123(17)	116,2(14)	-x+1,y+1/2,-z+3/2
N(1)-H(1B)···O(3)	0,809(16)	2,091(16)	2,8251(16)	151,0(17)	-x+1,y-1/2,-z+3/2

Таблиця Д.32

Координати атомів (×10^4) та еквівалентні теплові поправки (Å^2×10^3)

у структурі *n*-$C_3H_7\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	2580(1)	5566(1)	5216(1)	51(1)
O(1)	3823(2)	5574(1)	6415(2)	57(1)
O(2)	1273(2)	5900(1)	5807(3)	85(1)
O(3)	3107(3)	5733(1)	3577(2)	78(1)
N(1)	3277(2)	4292(1)	4819(2)	53(1)
C(1)	2015(2)	4732(1)	5104(3)	53(1)
C(2)	2770(2)	3607(1)	4871(3)	65(1)
C(3)	4020(4)	3145(1)	4478(5)	89(1)
C(4)	3519(5)	2449(2)	4447(8)	124(2)
H(1C)	3870(20)	4335(12)	5570(30)	63
H(1D)	3620(30)	4326(13)	3900(30)	63
H(1A)	1518	4613	6135	64
H(1B)	1287	4681	4211	64
H(2A)	2379	3511	5971	78
H(2B)	1950	3551	4083	78
H(3A)	4813	3194	5301	106
H(3B)	4444	3256	3403	106
H(4A)	3031	2344	5479	186
H(4B)	4384	2174	4297	186
H(4C)	2824	2385	3546	186

Таблиця Д.33

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі *n*-$C_3H_7\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(2)	1,427(2)	S(1)-C(1)	1,7957(16)	C(2)-C(3)	1,494(4)
S(1)-O(3)	1,440(2)	N(1)-C(1)	1,456(3)	C(3)-C(4)	1,503(4)
S(1)-O(1)	1,462(2)	N(1)-C(2)	1,483(2)		

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)-S(1)-O(3)	116,84(15)	O(1)-S(1)-C(1)	104,63(9)
O(2)-S(1)-O(1)	112,56(13)	C(1)-N(1)-C(2)	110,96(18)
O(3)-S(1)-O(1)	110,98(13)	N(1)-C(1)-S(1)	113,12(14)
O(2)-S(1)-C(1)	104,74(11)	N(1)-C(2)-C(3)	112,28(19)
O(3)-S(1)-C(1)	105,88(11)	C(2)-C(3)-C(4)	113,3(3)

Таблиця Д.34

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі *n*-$C_3H_7\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
N(1)-H(1C)···O(1)	0,805(19)	2,158(19)	2,880(3)	150(2)	-x+1,-y+1,z
N(1)-H(1C)···O(3)	0,805(19)	2,52(2)	3,027(3)	122,7(19)	x,-y+1,z+1/2
N(1)-H(1D)···O(1)	0,801(19)	2,02(2)	2,794(3)	163(3)	x,-y+1,z-1/2

Таблиця Д.35

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$)

у структурі n-$C_4H_9\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
1	2	3	4	5
S(1)	5234(1)	5918(2)	3900(1)	68(1)
O(1)	5364(2)	7049(6)	3303(3)	75(2)
O(2)	5409(2)	4230(5)	3768(3)	78(2)
O(3)	5400(3)	6557(6)	4641(3)	89(2)
N(1)	4268(3)	5545(7)	3087(3)	72(2)
C(1)	4511(3)	5844(9)	3853(4)	66(2)
C(2)	3643(4)	5602(10)	3029(5)	78(3)
C(3)	3410(5)	5317(14)	2247(6)	117(4)
C(4)	2823(6)	5264(19)	2202(7)	181(7)
C(5)	2549(6)	5010(20)	1498(10)	232(9)
S(2)	4280(1)	808(3)	3314(1)	71(1)
O(4)	4394(2)	2171(6)	2798(3)	73(2)
O(5)	4262(3)	-795(6)	2935(3)	88(2)
O(6)	3831(3)	1172(9)	3748(3)	113(2)
N(2)	5367(3)	541(7)	3613(3)	68(2)
C(6)	4846(3)	715(8)	3973(4)	62(2)
C(7)	5857(4)	535(9)	4184(4)	77(3)
C(8)	6385(4)	391(14)	3843(5)	110(4)
C(9)	6823(5)	400(20)	4468(9)	181(7)
C(10)	7294(10)	-40(30)	4284(11)	368(16)
H(1A)	4377	4535	2931	86
H(1B)	4392	6324	2777	86
H(1C)	4399	4959	4180	79
H(1D)	4375	6897	4035	79
H(2A)	3508	4752	3355	94
H(2B)	3525	6686	3201	94
H(3A)	3526	6208	1927	141
H(3B)	3547	4266	2064	141
H(4A)	2716	4380	2534	217
H(4B)	2696	6314	2400	217
H(5A)	2164	4977	1547	348
H(5B)	2664	3964	1295	348
H(5C)	2632	5908	1168	348
H(2C)	5398	1394	3289	81
H(2D)	5361	-421	3348	81
H(6A)	4859	1726	4277	74

Продовження табл. Д.35

1	2	3	4	5
H(6B)	4805	-231	4306	74
H(7A)	5857	1561	4475	93
H(7B)	5823	-395	4528	93
H(8A)	6431	1324	3505	132
H(8B)	6398	-643	3559	132
H(9A)	6851	1526	4676	217
H(9B)	6718	-339	4862	217
H(10A)	7566	689	4523	552
H(10B)	7303	30	3747	552
H(10C)	7366	-1173	4445	552

Таблиця Д.36

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі *n*-$C_4H_9\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(2)	1,439(5)	C(2)-C(3)	1,480(11)	S(2)-C(6)	1,749(8)
S(1)-O(3)	1,444(5)	C(3)-C(4)	1,439(14)	N(2)-C(6)	1,486(9)
S(1)-O(1)	1,449(5)	C(4)-C(5)	1,389(15)	N(2)-C(7)	1,513(9)
S(1)-C(1)	1,776(8)	S(2)-O(6)	1,430(6)	C(7)-C(8)	1,482(12)
N(1)-C(1)	1,464(8)	S(2)-O(5)	1,445(5)	C(8)-C(9)	1,485(15)
N(1)-C(2)	1,534(10)	S(2)-O(4)	1,465(5)	C(9)-C(10)	1,28(2)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)-S(1)-O(3)	114,5(3)	O(6)-S(2)-O(5)	115,9(4)
O(2)-S(1)-O(1)	112,1(3)	O(6)-S(2)-O(4)	112,5(4)
O(3)-S(1)-O(1)	112,8(3)	O(5)-S(2)-O(4)	111,4(3)
O(2)-S(1)-C(1)	105,8(3)	O(6)-S(2)-C(6)	104,7(4)
O(3)-S(1)-C(1)	105,2(4)	O(5)-S(2)-C(6)	105,6(3)
O(1)-S(1)-C(1)	105,4(3)	O(4)-S(2)-C(6)	105,7(3)
C(1)-N(1)-C(2)	112,9(6)	C(6)-N(2)-C(7)	112,3(6)
N(1)-C(1)-S(1)	112,4(5)	N(2)-C(6)-S(2)	112,5(5)
C(3)-C(2)-N(1)	111,8(7)	C(8)-C(7)-N(2)	113,8(7)
C(4)-C(3)-C(2)	111,7(10)	C(7)-C(8)-C(9)	107,5(9)
C(5)-C(4)-C(3)	117,7(13)	C(10)-C(9)-C(8)	115,1(17)

Таблиця Д.37

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2 \times 10^3$)

у структурі $(CH_3)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	3192(1)	2823(2)	4131(1)	43(1)
O(3)	3124(3)	5079(4)	4179(2)	45(1)
O(2)	3649(3)	1834(5)	5266(3)	71(1)
O(1)	1991(3)	1962(5)	3209(3)	60(1)
N(1)	3901(3)	2810(5)	2347(3)	36(1)
C(5)	4369(4)	2267(7)	3633(3)	42(1)
C(1)	4876(4)	2693(7)	1835(4)	42(1)
C(2)	5460(4)	514(7)	2071(4)	64(2)
C(3)	5879(4)	4390(8)	2394(5)	66(2)
C(4)	4087(4)	3049(7)	485(4)	56(1)
H(1A)	3690(30)	4040(60)	2310(30)	43
H(1B)	3250(30)	1870(60)	1890(30)	43
H(5A)	5150	3050	4109	50
H(5B)	4582	797	3746	50
H(2A)	4778	-502	1789	96
H(2B)	5986	331	2915	96
H(2C)	5985	339	1657	96
H(3A)	5455	5719	2255	98
H(3B)	6469	4375	2042	98
H(3C)	6348	4152	3241	98
H(4A)	3732	4431	346	84
H(4B)	3396	2050	166	84
H(4C)	4639	2888	97	84

Таблиця Д.38

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $(CH_3)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(2)	1,421(3)	S(1)-C(5)	1,761(4)	C(1)-C(3)	1,513(5)
S(1)-O(3)	1,453(3)	N(1)-C(5)	1,488(5)	C(1)-C(2)	1,524(5)
S(1)-O(1)	1,459(3)	N(1)-C(1)	1,521(5)	C(1)-C(4)	1,532(5)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)-S(1)-O(3)	113,98(18)	N(1)-C(5)-S(1)	111,4(2)
O(2)-S(1)-O(1)	114,63(19)	C(3)-C(1)-N(1)	109,1(3)
O(3)-S(1)-O(1)	111,14(16)	C(3)-C(1)-C(2)	113,0(3)
O(2)-S(1)-C(5)	104,93(18)	N(1)-C(1)-C(2)	108,0(3)
O(3)-S(1)-C(5)	106,29(18)	C(3)-C(1)-C(4)	111,0(4)
O(1)-S(1)-C(5)	104,87(18)	N(1)-C(1)-C(4)	105,3(3)
C(5)-N(1)-C(1)	117,3(3)	C(2)-C(1)-C(4)	110,2(3)

Таблиця Д.39

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $(CH_3)_3C\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
N(1)-H(1A)···O(1)	0,82(3)	2,03(4)	2,829(4)	166(4)	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2
N(1)-H(1B)···O(3)	0,93(3)	1,93(3)	2,862(4)	175(3)	-x+1/2,y-1/2,-z+1/2

Таблиця Д.40

Координати атомів (×10^4) та еквівалентні теплові поправки (Å^2×10^3)

у структурі *n*-$C_7H_{15}\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	3622(1)	2112(1)	6003(1)	31(1)
O(1)	4641(2)	1989(1)	8082(2)	46(1)
O(2)	916(2)	2163(1)	5729(2)	37(1)
O(3)	4469(2)	1860(1)	4398(2)	49(1)
N(1)	3553(2)	2983(1)	6634(2)	31(1)
C(1)	4786(3)	2643(1)	5577(2)	33(1)
C(2)	4303(3)	3432(1)	6087(2)	36(1)
C(3)	2964(3)	3771(1)	7135(3)	43(1)
C(4)	3718(3)	4227(1)	6607(3)	45(1)
C(5)	2342(3)	4572(1)	7627(3)	48(1)
C(6)	2997(3)	5037(1)	7133(3)	48(1)
C(7)	1591(3)	5372(1)	8208(3)	54(1)
C(8)	2210(4)	5838(1)	7747(3)	70(1)
H(1A)	3890(30)	2944(4)	7920(20)	37
H(1B)	2040(30)	2939(4)	6330(20)	37
H(1C)	6569	2651	6068	39
H(1D)	4532	2702	4106	39
H(2A)	6091	3466	6494	44
H(2B)	3928	3471	4602	44
H(3A)	3330	3729	8619	52
H(3B)	1177	3736	6721	52
H(4A)	5500	4262	7042	54
H(4B)	3381	4265	5121	54
H(5A)	2695	4532	9112	58
H(5B)	561	4531	7208	58
H(6A)	4778	5080	7545	57
H(6B)	2622	5081	5652	57
H(7A)	-188	5327	7795	65
H(7B)	1963	5325	9688	65
H(8A)	3950	5891	8224	105
H(8B)	1218	6030	8441	105
H(8C)	1856	5887	6284	105

Таблиця Д.41

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі n-$C_7H_{15}\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(3)	1,4380(11)	N(1)-C(1)	1,4731(18)	C(4)-C(5)	1,514(2)
S(1)-O(1)	1,4401(10)	N(1)-C(2)	1,5007(17)	C(5)-C(6)	1,523(2)
S(1)-O(2)	1,4576(10)	C(2)-C(3)	1,499(2)	C(6)-C(7)	1,520(2)
S(1)-C(1)	1,7922(14)	C(3)-C(4)	1,521(2)	C(7)-C(8)	1,519(2)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(3)-S(1)-O(1)	115,40(7)	N(1)-C(1)-S(1)	112,52(10)
O(3)-S(1)-O(2)	113,36(6)	C(3)-C(2)-N(1)	111,51(13)
O(1)-S(1)-O(2)	112,13(7)	C(2)-C(3)-C(4)	112,13(14)
O(3)-S(1)-C(1)	102,77(7)	C(5)-C(4)-C(3)	112,62(14)
O(1)-S(1)-C(1)	107,23(6)	C(4)-C(5)-C(6)	115,00(14)
O(2)-S(1)-C(1)	104,69(6)	C(7)-C(6)-C(5)	113,07(15)
C(1)-N(1)-C(2)	112,74(12)	C(8)-C(7)-C(6)	114,23(16)

Таблиця Д.42

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі n-$C_7H_{15}\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
N(1)-H(1A)···O(2)	0,844(16)	2,018(16)	2,8252(15)	159,8(15)	x+1/2,-y+1/2,z+1/2
N(1)-H(1B)···O(1)	0,823(15)	2,329(15)	2,8971(15)	126,7(14)	x-1/2,-y+1/2,z-1/2
N(1)-H(1B)···O(2)	0,823(15)	2,487(14)	2,9222(15)	114,1(12)	

Таблиця Д.43

Координати негідрогенових атомів (×10^4) та еквівалентні теплові поправки (Å^2×10^3) у структурі $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	1313(1)	4142(1)	4370(1)	31(1)
O(1)	47(4)	3973(1)	2436(3)	47(1)
O(2)	804(4)	3871(1)	6206(3)	45(1)
O(3)	4019(3)	4226(1)	4139(3)	38(1)
N(1)	1296(4)	5095(1)	3722(4)	35(1)
C(1)	33(5)	4717(1)	4829(4)	29(1)
C(2)	449(5)	5589(1)	4327(5)	41(1)
C(3)	1713(6)	5954(1)	3021(5)	41(1)
C(4)	771(7)	6050(1)	1001(6)	58(1)
C(5)	1910(8)	6381(1)	-223(7)	84(2)
C(6)	3982(8)	6620(1)	569(8)	99(2)
C(7)	4943(7)	6543(1)	2599(8)	95(2)
C(8)	3823(6)	6204(1)	3875(6)	63(1)
S(2)	5033(1)	9957(1)	684(1)	31(1)
O(4)	3796(4)	10125(1)	-1259(3)	45(1)
O(5)	4509(4)	10232(1)	2521(3)	47(1)
O(6)	7730(3)	9869(1)	482(3)	36(1)
N(2)	5026(5)	9002(1)	61(4)	35(1)
C(9)	3718(6)	9381(1)	1176(5)	31(1)
C(10)	4152(6)	8516(1)	636(5)	38(1)
C(11)	5499(6)	8145(1)	-551(5)	38(1)
C(12)	4670(8)	8028(1)	-2537(6)	65(1)
C(13)	5941(8)	7694(1)	-3688(7)	86(2)
C(14)	8055(9)	7470(1)	-2748(8)	96(2)
C(15)	8897(7)	7587(1)	-760(8)	84(2)
C(16)	7618(6)	7921(1)	364(7)	60(1)

Таблиця Д.44

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(2)	1,441(2)	C(3)-C(8)	1,398(4)	N(2)-C(10)	1,494(3)
S(1)-O(1)	1,451(2)	C(4)-C(5)	1,378(5)	N(2)-H(2C)	0,80(3)
S(1)-O(3)	1,4619(19)	C(5)-C(6)	1,353(6)	N(2)-H(2D)	0,82(3)
S(1)-C(1)	1,781(3)	C(6)-C(7)	1,383(7)	C(10)-C(11)	1,497(4)
N(1)-C(1)	1,461(3)	C(7)-C(8)	1,408(5)	C(11)-C(12)	1,359(5)
N(1)-C(2)	1,516(3)	S(2)-O(4)	1,447(2)	C(11)-C(16)	1,379(4)
N(1)-H(1A)	0,98(3)	S(2)-O(5)	1,449(2)	C(12)-C(13)	1,391(5)
N(1)-H(1B)	0,76(3)	S(2)-O(6)	1,4564(19)	C(13)-C(14)	1,385(6)
C(2)-C(3)	1,506(4)	S(2)-C(9)	1,797(3)	C(14)-C(15)	1,362(6)
C(3)-C(4)	1,383(5)	N(2)-C(9)	1,478(3)	C(15)-C(16)	1,385(5)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(2)-S(1)-O(1)	115,07(13)	O(4)-S(2)-O(5)	115,18(13)
O(2)-S(1)-O(3)	113,63(12)	O(4)-S(2)-O(6)	111,60(12)
O(1)-S(1)-O(3)	111,47(12)	O(5)-S(2)-O(6)	113,52(13)
O(2)-S(1)-C(1)	104,65(13)	O(4)-S(2)-C(9)	106,71(13)
O(1)-S(1)-C(1)	106,29(13)	O(5)-S(2)-C(9)	104,05(13)
O(3)-S(1)-C(1)	104,61(12)	O(6)-S(2)-C(9)	104,64(13)
C(1)-N(1)-C(2)	113,1(2)	C(9)-N(2)-C(10)	112,3(2)
C(1)-N(1)-H(1A)	111,5(15)	C(9)-N(2)-H(2C)	106(2)
C(2)-N(1)-H(1A)	113,5(15)	C(10)-N(2)-H(2C)	109(2)
C(1)-N(1)-H(1B)	117(2)	C(9)-N(2)-H(2D)	107(2)
C(2)-N(1)-H(1B)	104(2)	C(10)-N(2)-H(2D)	109(2)
H(1A)-N(1)-H(1B)	96(3)	H(2C)-N(2)-H(2D)	114(3)
N(1)-C(1)-S(1)	112,97(19)	N(2)-C(9)-S(2)	111,6(2)
C(3)-C(2)-N(1)	109,5(2)	N(2)-C(10)-C(11)	110,4(3)
C(4)-C(3)-C(8)	119,9(3)	C(12)-C(11)-C(16)	119,5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120,5(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120,6(3)
C(8)-C(3)-C(2)	119,6(3)	C(16)-C(11)-C(10)	119,9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121,4(4)	C(11)-C(12)-C(13)	121,4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119,5(4)	C(14)-C(13)-C(12)	118,6(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120,9(4)	C(15)-C(14)-C(13)	120,1(4)
C(6)-C(7)-C(8)	120,7(4)	C(14)-C(15)-C(16)	120,6(4)
C(3)-C(8)-C(7)	117,7(4)	C(11)-C(16)-C(15)	119,7(4)

Таблиця Д.45

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі $C_6H_5CH_2\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
N(1)-H(1A)···O(6)	0,98(3)	1,91(3)	2,845(3)	159(2)	-x+1,y-1/2
N(1)-H(1B)···O(4)	0,76(3)	2,55(3)	3,115(3)	133(3)	-x+1,y-1/2
N(2)-H(2C)···O(2)	0,80(3)	2,55(3)	3,166(3)	134(3)	-x+1,y+1/2
N(2)-H(2C)···O(1)	0,80(3)	2,66(3)	3,135(3)	120(2)	-x+1,y+1/2
N(2)-H(2D)···O(3)	0,82(3)	2,11(3)	2,839(3)	148(3)	-x+1,y+1/2
N(2)-H(2D)···O(1)	0,82(3)	2,58(3)	3,029(3)	116(2)	-x,y+1/2,-z

Таблиця Д.46

Координати атомів ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові поправки ($Å^2\times 10^3$) у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]^+[HOCH_2SO_3]^-$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
S(1)	2800(1)	2579(1)	4382(1)	26(1)
O(1)	10530(1)	-781(1)	2899(1)	29(1)
O(2)	5842(1)	-2932(1)	2924(1)	29(1)
O(3)	6703(1)	3392(1)	3587(1)	32(1)
O(4)	1812(1)	1301(2)	4806(1)	48(1)
O(5)	4569(1)	2428(2)	4593(1)	39(1)
O(6)	2420(1)	2286(1)	3597(1)	35(1)
O(7)	3137(2)	6665(2)	4173(1)	50(1)
N(1)	7410(1)	630(2)	2444(1)	22(1)
C(1)	9259(2)	-1459(2)	3312(1)	26(1)
C(2)	7738(1)	-33(2)	3224(1)	21(1)
C(3)	6232(2)	-1243(2)	3420(1)	25(1)
C(4)	8033(2)	1932(2)	3693(1)	25(1)
C(5)	2249(2)	5239(2)	4553(1)	39(1)
H(1)	11110(20)	40(30)	3155(9)	52(3)
H(2)	6200(20)	-4050(30)	3100(9)	52(3)
H(3)	6030(20)	3000(30)	3852(10)	52(3)
H(7)	3960(20)	7200(30)	4464(10)	52(3)
H(1A)	7439(17)	-460(20)	2144(8)	31(2)
H(1B)	6470(20)	1230(20)	2354(8)	31(2)
H(1C)	8127(19)	1500(20)	2326(8)	31(2)
H(1D)	9686	-1505	3822	31
H(1E)	8934	-2878	3164	31
H(3A)	6449	-1798	3910	30
H(3B)	5299	-294	3409	30
H(4A)	8190	1521	4201	30
H(4B)	9036	2615	3577	30
H(5A)	1080	5431	4410	47
H(5B)	2456	5524	5070	47

Таблиця Д.47

Довжини зв'язків та валентні кути у структурі $[(HOCH_2)_3CNH_3]^+[HOCH_2SO_3]^-$

Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å	Зв'язок	*d*, Å
S(1)-O(4)	1,4352(10)	O(1)-C(1)	1,4191(15)	N(1)-C(2)	1,4991(14)
S(1)-O(5)	1,4583(10)	O(2)-C(3)	1,4248(14)	C(1)-C(2)	1,5318(16)
S(1)-O(6)	1,4641(9)	O(3)-C(4)	1,4256(15)	C(2)-C(4)	1,5229(16)
S(1)-C(5)	1,7846(14)	O(7)-C(5)	1,395(2)	C(2)-C(3)	1,5258(16)

Кут	ω, град	Кут	ω, град
O(4)-S(1)-O(5)	114,56(6)	N(1)-C(2)-C(3)	107,73(9)
O(4)-S(1)-O(6)	113,43(6)	C(4)-C(2)-C(3)	111,09(10)
O(5)-S(1)-O(6)	110,81(6)	N(1)-C(2)-C(1)	109,13(9)
O(4)-S(1)-C(5)	105,77(7)	C(4)-C(2)-C(1)	110,27(9)
O(5)-S(1)-C(5)	106,05(7)	C(3)-C(2)-C(1)	109,97(9)
O(6)-S(1)-C(5)	105,37(6)	O(2)-C(3)-C(2)	110,88(9)
O(1)-C(1)-C(2)	113,20(9)	O(3)-C(4)-C(2)	112,49(9)
N(1)-C(2)-C(4)	108,59(9)	O(7)-C(5)-S(1)	111,77(10)

Таблиця Д.48

Характеристики водневих зв'язків D–H···A у структурі

$[(HOCH_2)_3CNH_3]^+[HOCH_2SO_3]^-$

Контакт D-H···A	Відстань, Å			Кут DHA, град	Координати атому A
	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)		
O(1)-H(1)···O(6)	0,818(17)	1,913(17)	2,7219(12)	169,4(17)	x+1,y,z
O(2)-H(2)···O(3)	0,821(19)	1,882(19)	2,6945(13)	170,1(18)	x,y-1,z
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)	-x+1,-y+1,-z+1
N(1)-H(1A)···O(6)	0,886(15)	1,994(15)	2,8781(14)	174,7(14)	-x+1,y-1/2,-z+1/2
N(1)-H(1B)···O(2)	0,856(16)	1,976(16)	2,8208(13)	168,9(14)	-x+1,y+1/2,-z+1/2
N(1)-H(1C)···O(1)	0,852(16)	2,108(16)	2,9415(13)	165,8(14)	-x+2,y+1/2,-z+1/2