

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ SO_2 -2,2'-ДИПИРИДИЛ- H_2O . ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ КЛАТРАТЫ

© Р. Е. Хома,^{1,2@} В. О. Гельмбольдт,³ А. А. Эннан,¹ В. Н. Баумер,^{4,5} М. Д. Цапко⁶

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки и Национальной академии наук Украины
Украина, 65082, Одесса, ул. Преображенская, 3; e-mail: rek@oni.edu.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

³Одесский национальный медицинский университет

⁴Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины

⁵Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков

⁶Киевский национальный университет имени Т. Шевченко

При кристаллизации 2,2'-дипиридила из водного раствора в присутствии оксида серы(IV) образуются клатраты состава $(\text{bipy})_k(\text{SO}_2)_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Рентгеноаморфные гостевые молекулы оксида серы(IV) и воды входят в пустоты кристаллической решетки 2,2'-дипиридила, не нарушая ее структуры. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, РСА, ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: 2,2'-дипиридил, оксид серы(IV), водный раствор, ван-дер-ваальсовы клатраты.

2,2'-Дипиридил (bipy), его производные и соли являются структурными фрагментами алкалоидов, аналитическими реагентами, красителями в текстильной промышленности, антиоксидантами, гербицидами, перспективными материалами для нелинейной оптики [1–3]. С солями металлов, S_2Cl_2 , SO_3 , органическими галогенидами, фенолами и аминами bipy образует окрашенные комплексы [3]. Структурно bipy охарактеризован в работах [4, 5]. Образует соли с минеральными кислотами ионного строения за счет моно- [6–8] и дипротонирования [9–13], с органическими кислотами – молекулярно-го в результате Н-связывания [14, 15].

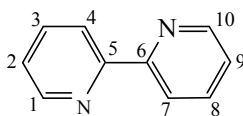
Известно, что взаимодействие оксида серы(IV) с различными органическими основаниями (этанол-аминами [16–19], ди- и полиаминами [20–22], алкиламинами [21, 23], аминокванидином [24]) в воде сопровождается процессами солеобразования, а в случае амидных (тиоамидных) [25–28] систем – реакциями гидролиза и конденсации с образованием молекулярных и ионных продуктов различного строения. Описаны примеры клатратных соедине-

ний, в которых молекулы SO_2 являются гостевыми [29–31].

В настоящей работе были получены и изучены кристаллические продукты состава $(\text{SO}_2) \cdot (\text{bipy})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (**1**) и $(\text{SO}_2) \cdot (\text{bipy})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**). Переходя к обсуждению полученных результатов, отметим, что характеристики продуктов фрагментации bipy в масс-спектрах соединений **1** и **2** находятся в хорошем соответствии с описанными ранее [32].

Согласно данным ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 400 МГц), сигналы всех протонов ароматического кольца в спектрах соединений **1** и **2** смещаются в область более слабого поля относительно их положения в спектре bipy за счет акцепторного влияния SO_2 (табл. 1). Подобный эффект наблюдается и в случае образования анионного комплекса состава $[\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2]^-$ [33]. Относительное содержание SO_2 по сравнению с bipy в соединении **2** выше, чем в случае соединения **1**. Очевидно, в связи с этим наблюдается понижение электронной плотности на атомах Н в соединении **2** относительно клатрата **1** (табл. 1). Протонирование атомов N не происходит.

Таблица 1

Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C *bipy* клатратов **1** и **2** в ДМСО- d_6 

Положение	δ , м. д. (J , Гц)			δ_{C} , м. д. (J , Гц)		
	<i>bipy</i>	1	2	<i>bipy</i>	1	2
1.1	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

В спектрах ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 100 МГц) соединений **1** и **2** сигналы атомов углерода СН, не являющихся соседними с атомами N, но по-прежнему находящихся в пределах того же гетероциклического кольца (C^{2-4} , C^{7-9}), смещены в более слабое поле. На остальных атомах углерода происходит неожиданное увеличение электронной плотности, как и в случае спектра анионного комплекса *bipy* с Au(III) [33]. Описанное смещение сигналов атомов углерода в область сильного (либо слабого) поля усиливается при увеличении содержания SO_2 и H_2O в полученных соединениях.

Результаты анализа ИК спектров *bipy*, **1** и **2** приведены в табл. 2. Отнесение колебаний *bipy* проведено с использованием данных работы [34]. Характеристические полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ молекул *bipy* фиксируются в области 3100–3000 cm^{-1} . С учетом симметрии молекулы *bipy* (C_{2v}) восемь валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ (четыре A_1 и четыре B_2) являются активными в ИК спектре [34]. В спектрах соединений **1** и **2** положение этих полос поглощения практически не изменяется по сравнению с их положением в спектре свободного *bipy*.

Ароматические соединения бензольного типа имеют четыре характеристических колебания фенильных колец в области 1600–1300 cm^{-1} . Некоординированный *bipy* имеет четыре подобные полосы поглощения при данных частотах – 1579, 1558, 1452 и 1415 cm^{-1} (табл. 2) [35]. Полосы, связанные с валентными колебаниями групп $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$, в

области 1600–1400 cm^{-1} чувствительны к хелатообразованию [35], которое вызывает изомеризацию *bipy* из *транс*-конфигурации [4] (в несвязанном состоянии) в *цис*-форму [6–8, 33–36]. При образовании соединений **1** и **2** в ИК спектрах *bipy* наблюдается смещение валентных колебаний кольца в длинноволновую область на 4 и 6 cm^{-1} соответственно. Положение остальных колебаний остается неизменным.

Полосы при 1040 и 991 cm^{-1} для свободного *bipy* могут быть отнесены к «дышащим» колебаниям колец и неплоским деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ соответственно. В спектрах полученных соединений первая полоса остается неизменной, а вторая повышает частоту до 995 и 993 cm^{-1} для соединений **1** и **2** соответственно. Последнее указывает на участие протонов гетероциклического кольца в специфических слабых взаимодействиях и коррелирует с данными спектроскопии ЯМР спектроскопии.

Известно [37], что изолированная молекула SO_2 относится к точечной группе C_{2v} и имеет три основных колебательных частоты: ν_1 (A_1 , $\text{S}=\text{O}$, симметричные валентные), ν_2 (A_1 , $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, деформационные) и ν_3 (B_1 , $\text{S}=\text{O}$, асимметричные валентные). Колебания ν_2 проявляются в области 596–553 cm^{-1} , ν_1 – 1190–1153 cm^{-1} , ν_3 – 1356–1280 cm^{-1} и обертоном/комбинационное – 2513–2467 cm^{-1} ; положение частоты ν_2 в спектре $\text{SO}_{2(\text{s})}$ при комнатной температуре – 552 cm^{-1} (значение получено путем экстраполяции) [37].

Таблица 2

Волновые числа (cm^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах бiру и клатратов **1** и **2**

Отнесение		бiру	1	2
$\nu(HOH)$			3336 с, 3230 пл. с	3851 о. сл, 3836 о. сл, 3819 о. сл, 3742 о. сл, 3733 о. сл, 3673 о. сл
$\nu(C_{ar}-H)$		3085 сл, 3076 сл, 3061 сл. пл, 3053 сл	3086 ср, 3076 ср, 3061 ср, 3049 с	3086 сл, 3076 сл, 3061 сл. пл, 3053 сл
Обертон	$A_1 + B_1$ [37]			2486 сл
$\delta(HOH)+\gamma(HOH)$			2136 сл	2161 о. сл
$\delta(HOH)$			1627 ср	1646 сл, 1634 сл
$\nu(C=N, C=C)$		1579 о. с, 1558 ср	1579 о. с, 1558 с	1578 о. с, 1558 с
$\nu(C=N, C=C), \delta(C_{ar}-H)$		1452 о. с, 1415 с	1452 о. с, 1415 с	1450 о. с, 1415 с
$\nu_3(SO_2)$			1375 ср, 1279 сл	1375 пл. сл, 1295 сл, 1280 сл
	$B_2(LO)$ [37]			1362 сл
	$B_1(LO)$ [37]			1336 сл
	B_2 [37]		1321 ср	1323 пл. сл
	B_1 [37]		1314 сл	1312 сл
Обертон или $\nu_{кольцо}$ (не разрешенные)		1269 сл	1269 сл. пл	1269 сл
$\nu_{кольцо}$		1250 ср	1250 ср	1250 ср
$\delta(C_{ar}-H)_{плоск.кольца}$		1212 сл.	1212 сл	1212 сл
$\nu_1(SO_2)$	A_2 [38]		1179 ср	
	A_1 [38]		1158 с	1158 сл
$\delta(C_{ar}-H)_{пл.кольцо}$		1139 сл, 1090 сл, 1084 ср	1139 с, 1090 ср, 1084 ср	1139 сл, 1089 ср, 1084 ср
$\nu_{кольца}, \delta(C_{ar}-H)$		1064 сл	1064 ср	1064 сл
$\gamma(C_{ar}-H)$		1040 ср	1040 с	1040 с
«Дыхание» кольца		991 ср	995 ср	993 ср
$\gamma(C_{ar}-H)$		893 сл, 757 о. с, 740 ср	893 сл, 757 о. с, 740 ср	893 сл, 754 о. с, 740 с
$\gamma(H_2O)$			674 сл. пл	687 сл
$\delta(CCC)$		653 сл, 619 ср	654 ср, 619с	653 сл, 619сл
$\nu_2(SO_2)$	A_2 [37]		579 о. сл	
	A_1 [37]		552 пл. сл	551 о. сл
$\tau_{кольцо}$		402 ср	403 ср	402 ср

Полосы поглощения с максимумами при 552 и 551 см^{-1} в спектрах соединений **1** и **2**, соответственно, относятся к деформационным колебаниям ν_2 SO_2 . Валентные колебание ν_1 проявляются в спектрах обоих продуктов при 1158 см^{-1} , что характерно также для водного раствора SO_2 при -10°C (1151 см^{-1}) [30].

Дублет ν_3 с максимумами (B_1 , B_2) [38] при 1314 (сл) и 1321 см^{-1} (ср) проявляется в ИК спектре продукта **1** и при 1312 (сл) и 1323 см^{-1} (пл, сл) в случае продукта **2**. В этой области также присутствуют полосы средней и слабой интенсивности при 1375 и 1279 см^{-1} в спектре соединения **1**; два дублета слабой интенсивности при 1362, 1336 и 1295, 1280 см^{-1} , а также плечо при 1375 см^{-1} для соединения **2**. Полоса ν_3 проявляется в спектрах $\text{SO}_{2(g)}$ и $\text{SO}_{2(s)}$ (78 К) при 1362 и 1322 см^{-1} соответственно; промежуточное значение при 1336 см^{-1} характерно для агломератов аморфного SO_2 , а при 1342 см^{-1} – для клатратного гидрата SO_2 (при 263 К) [30].

Вода в клатратном гидрате SO_2 (при 263 К) характеризуется наличием валентных колебаний OH ν_1 и ν_3 (3400 см^{-1}), деформационного ν_2 (1643 см^{-1}), либрационного γ (667 см^{-1}) и комбинированной группы $\delta + \gamma$ (2143 см^{-1}) [30].

Колебания молекул воды в спектре клатрата **1** наблюдаются в виде валентных колебаний ν_1 и ν_3 при 3230 (3240 \pm 20 см^{-1} для клатратного гидрата SO_2 при 266 К [30]) и 3336 см^{-1} (3400 см^{-1} для водного раствора SO_2 при 263 К [30]). Указанные колебания в спектре соединения **2** проявляются в более высокочастотной области в виде серии полос при 3851, 3836, 3819, 3742, 3733 и 3673 см^{-1} .

Деформационные колебания гидратной воды в спектре клатрата **1** фиксируются при 1627 см^{-1} . Две полосы слабой интенсивности при 1646 и 1634 см^{-1} в спектре соединения **2** можно рассматривать как результат расщепления деформационного колебания ν_2 молекул H_2O . Неплоскостные колебания γ (H_2O) регистрируются при 674 и 687 см^{-1} в спектрах гидратов **1** и **2** соответственно; обертона δ (HOH)+ γ (HOH) – при 2136 и 2161 см^{-1} .

Данные РСА для соединений **1** и **2** фиксируют структуру bipy , охарактеризованную ранее [4]; очевидно, что *гостевые* молекулы оксида серы(IV) и воды в этих случаях являются рентгеноаморфными.

Таким образом, можно заключить, что полученные соединения **1** и **2** являются типичными представителями решетчатых клатратов; в кристаллическую структуру bipy входят моно- и дигидрат SO_2 , которые взаимодействуют с каркасом *хозяина* посредством только ван-дер-ваальсовых сил [39, 40].

Охарактеризованные комплексы – первые представители молекулярных соединений гидратов оксида серы(IV) и гетероциклического основания bipy указанного типа, в отличие от описанного ранее аддукта $\text{SO}_2\cdot\text{Py}$, в котором реализуется взаимодействие $\text{S}\leftarrow\text{N}$ [41].

Очевидно, что при взаимодействии в системе $\text{SO}_2\text{--H}_2\text{O--bipy}$ не происходит диссоциация так называемой сернистой кислоты ($\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; pK_{a1} 1.86 [42]) с последующим протонированием N-атома сравнительно низкоосновного bipy (pK_a 4.34 [43]), в отличие от описанных ранее процессов взаимодействия SO_2 в воде с этаноламинами (выделены ониевые маслообразные гидросульфиты [16, 17] и кристаллический сульфит [19]) и высокоосновным двухкислотным аминогуанидином (образуется кристаллический моногидрат ониевого сульфита [24]). Кроме того, каркас bipy не способствует окислению *гостевых* молекул SO_2 кислородом воздуха, в отличие от систем с участием трис(оксиметил)аминометана [18], алкиламинов [21, 23], бензиламинов [22] и гексаметилендиамина [21] [выделены и структурно охарактеризованы продукты мягкого окисления S(IV) в S(VI) – ониевые сульфаты]. С другой стороны, заметно более сильные по сравнению с $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ минеральные кислоты (H_2SiF_6 [11], HBr [8] и HClO_4 [9]) ожидаемо протонируют bipy с образованием соответствующих ониевых солей.

Экспериментальная часть

Содержание азота, углерода и водорода определяли с помощью элементного CHN-анализатора, серы – по Шёнигеру [44]. ИК спектры регистрировали на приборе Spectrum BX II FT-IR System (Perkin Elmer) (диапазон 4000–350 см^{-1} , образцы готовили в виде таблеток с KBr). Масс-спектры (EI) снимали на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Mercury 400 (Varian) (400 и 100 МГц соответственно) при 21°C в $\text{DMSO-}d_6$. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Xcalibur 3 (Oxford Diffraction Ltd) (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3).

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы(IV) после предварительной очистки и осушки согласно методике [45]; bipy являлся коммерческим реактивом (Merck) и использовался без предварительной очистки.

Оксид серы(IV)–2,2'-дипирил–вода (1:3:1) (1). Суспензию 0.05 моля (7.81 г) bipy в 25.0 мл воды

помещали в реактор объемом 100 мл, охлаждали до $0^\circ C$ и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, затем через суспензию барботировали газообразный SO_2 со скоростью 50 мл/мин при $0^\circ C$ до $pH < 1.0$. При этом происходило растворение *vi*ru. Полученный раствор подвергали изотермическому испарению при $25^\circ C$ на воздухе до полного удаления воды. Выделенный кристаллический продукт **1** светло-розового цвета дополнительной очистке не подвергали. Полученное соединение возгоняется при комнатной температуре, поэтому температуру плавления не определяли. Установлено, что выход продукта существенно зависит от атмосферного давления и влажности воздуха. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 157 (20), 156 (100) [M_L]⁺, 155 (76), 130 (13), 129 (33), 128 (40), 80 (54), 79 (10), 78 (37), 64 (25), 52 (13), 51(32), 49 (14), 48 (19). Найдено, %: C 65.27; H 4.58; N 15.09; S 5.62. $C_{30}H_{26}N_6O_3S$. Вычислено, %: C 65.44; H 4.76; N 15.26; S 5.82.

Оксид серы(IV)-2,2'-дипирил-вода (1:2:2) (2). Аналогичная последовательность процедур. Изотермическое испарение проводили при $15^\circ C$ на воздухе. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 157 (33), 156 (100) [M_L]⁺, 155 (75), 130 (20), 129 (45), 128 (50), 103 (7), 85(13), 83 (22), 79 (13), 78 (52), 64 (13), 52 (20), 51 (42), 49 (18), 48 (8). Найдено, %: C 58.02; H 4.78; N 13.17; S 7.85. $C_{20}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено, %: C 58.24; H 4.89; N 13.58; S 7.77.

Список литературы

1. Summers L.A. // Adv. Heterocycl. Chem. 1984. Vol. 35. P. 281. DOI: 10.1016/s0065-2725(08)60151-8.
2. Steel P.J. // Adv. Heterocycl. Chem. 1996. Vol. 67. P. 1. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60070-7.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. Н.С. Зефирова. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 75.
4. Merritt L.L., Schroeder E.D. // Acta Cryst. 1956. Vol. 9. N 10. P. 801. DOI: 10.1107/S0365110X56002175.
5. Chung G., Lee D. // Bull. Korean Chem. Soc. 2008. Vol. 29. N 12. P. 2419. DOI: 10.5012/bkcs.2008.29.12.2419.
6. Mrvos-Sermek D., Popovic Z., Matkovic-Calogovic D. // Acta Crystallogr. (C). 1996. Vol. 52. P. 2538. DOI: 10.1107/S0108270196003940.
7. Kraus F., Breu J. // Acta Crystallogr. (C). 2002. Vol. 58. P. o254. DOI: 10.1107/S0108270102003955.
8. Bowen R.J., Fernandes M.A., Gitari P.W., Layh M. // Acta Crystallogr. (C). 2004. Vol. 60. Pt 2. P. o113. DOI: 10.1107/S0108270103028282.
9. Ma G., Ilyukhin A., Glaser J. // Acta Crystallogr. (C). 2000. Vol. 56. P. 1473. DOI: 10.1107/S0108270100012452.
10. Alonzo G., Benetollo F., Bertazzi N., Bombieri G. // J. Chem. Crystallogr. 1999. Vol. 29. N 8. P. 913. DOI: 10.1023/A:1009578028913.
11. Belin C., Roziere J., Potier J. // Acta Crystallogr. (B). 1981. Vol. 37. P. 1306. DOI: 10.1107/S0567740881005761.
12. Arulsamy N., Bohle D.S., Imonigie J.A., Sagan E.S. // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. N 11. P. 2716. DOI: 10.1021/ic981340c.
13. Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Botoshansky M.M., Anisimov V.Yu., Prodan O.V., Kravtsov V.Ch., Fonari M.S. // J. Fluorine Chem. 2014. Vol. 160. N 4. P. 57. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.01.014.
14. Zakaria C.M., Ferguson G., Lough A.J., Glidewell C. // Acta Crystallogr. (C). 2002. Vol. 58. Pt 4. P. o204. DOI: 10.1107/S0108270102001488.
15. Bowes K.F., Ferguson G., Lough A.J., Glidewell C. // Acta Crystallogr. (B). 2003. Vol. 59. N 1. P. 100. DOI: 10.1107/S0108768102020219.
16. Хома П.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. // Вопр. хим. и хим. технол. 2012. № 1. С. 133.
17. Хома П.Е., Эннан А.А., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О. // Вопр. хим. и хим. технол. 2013. № 1. С. 136.
18. Хома П.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Эннан А.А. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 1. С. 60; Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Ennan A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 1. P. 1. DOI: 10.1134/S0036023614010069.
19. Хома П.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 6. С. 716; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 6. P. 541. DOI: 10.1134/S0036023614060096.
20. Хома П.Е. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 554; Khoma R.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. 802. DOI: 10.1134/S1070363215040052.
21. Хома П.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Гельмбольдт В.О. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 12. С. 1658; Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Gel'mbol'dt V.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. N 12. P. 1559. DOI: 10.1134/S003602361212008X.
22. Хома П.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 557; Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Mazepa A.V., Brusilovskii Yu.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 4. P. 637. DOI: 10.1134/S1070363214040069.
23. Хома П.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 10. С. 1315; Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 10. P. 1199. DOI: 10.1134/S0036023615100101.

24. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Шишкин О.В., Короева Л.В. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 7. С. 950; *Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Shishkin O.V., Koroeva L.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 7. P. 843. DOI: 10.1134/S0036023613070140.
25. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 5. С. 771; *Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 5. P. 727. DOI: 10.1007/s11176-005-0308-9.
26. Хома Р.Е., Гавриленко М.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 729; *Khoma R.E., Gavrilenko M.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 5. P. 899. DOI: 10.1134/S1070363210050051.
27. Хома Р.Е., Мазера А.В., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 1048; *Khoma R.E., Mazera A.V., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 6. P. 1223. DOI: 10.1134/S107036320906036X.
28. Хома Р.Е., Мазера А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 12. С. 1939; *Khoma R.E., Mazera A.V., Gelmboldt V.O., Shestaka A.A., Koroeva L.V., Tsapko M.D., Ennan A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 12. P. 1827. DOI: 10.1134/S0036023610120016.
29. Бишоп Р., Крэйг Д.К., Дэнс Я.Д., Скуддер М.Л., Унг А.Т. // ЖСХ. 1999. Т. 40. № 5. С. 822. *Bishop R., Craig D.C., Dance I.G., Scudder M.L., Ung A.T.* // J. Struct. Chem. 1999. Vol. 40. N 5. P. 663. DOI: 10.1007/BF02903443.
30. Zhang Z., Ewing G.E. // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108. N 10. P. 1681. DOI: 10.1021/jp037019j.
31. Harnes J., Abu-Samha M., Winkler M., Buurve K.J. // *Aerosol Sci. Technol.* 2015. Vol. 49. N 7. P. 451. DOI: 10.1080/02786826.2015.1041451.
32. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C366187&Mask=200#Mass-Spec,2,2'-Bipyridine, April 04, 2016>.
33. Pazderski L., Toušek J., Sitkowski J., Kozerski L., Marek R., Szlyk E. // *Magn. Reson. Chem.* 2007. Vol. 45. N 1. P. 24. DOI: 10.1002/mrc.1910.
34. Strukl J.S., Walter J.L. // *Spectrochim. Acta.* 1971. Vol. 27. Pt A. N 2. P. 209. DOI: 10.1016/0584-8539(71)80027-2.
35. Strukl J.S., Walter J.L. // *Spectrochim. Acta.* 1971. Vol. 27. Pt A. N 2. P. 223. DOI: 10.1016/0584-8539(71)80028-4.
36. Boudalis A.K., Nastopoulos V., Perlepes S.P. // *Transition Met. Chem.* 2001. Vol. 26. N 3. P. 276. DOI: 10.1023/A:1007185119324.
37. Song Y., Liu Z., Mao H., Hemley R.J. // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. N 17. 174511. DOI: 10.1063/1.1883405.
38. Fleyfel F., Richardson H.H., Devlin J.P. // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. N 18. P. 7032. DOI: 10.1021/j100381a021.
39. Hardin A.H., Harvey K.B. // *Can. J. Chem.* 1971. Vol. 49. P. 4114.
40. Дядин Ю.А., Гуцин А.Л. // *Соросовск. образоват. ж.* 2000. № 12. С. 40.
41. Keller J.W. // *J. Phys. Chem. (A).* 2015. Vol. 119. N 41. P. 10390. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06122.
42. Huss A.J., Eckert C.A. // *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 81. N 24. P. 2268.
43. Martell A.E., Smith R.M. *Critical stability constants.* New York: Plenum Press, 1989. Vol. 6. 660 p.
44. Климова В.А. *Основные методы анализа органических соединений.* М.: Химия, 1975. 104 с.
45. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. С. 438.