

ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.49:547.1-304.2:546.224-31

ОНИЕВЫЕ СУЛЬФАТЫ И ГИДРОСУЛЬФАТЫ –
ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV)
С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АЛКИЛАМИНОВ И АНИЛИНА

© 2018 г. Р. Е. Хома^{1,2,*}, В. О. Гельмбольдт³, А. А. Эннан¹, В. Н. Баумер⁴,
И. М. Ракипов⁵, Р. М. Длубовский¹

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины,
Украина, 65082 Одесса, ул. Преображенская, 3

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

³Одесский национальный медицинский университет,
Украина, 65082 Одесса, пер. Валиховский, 2

⁴НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины,
Украина, 61001 Харьков, пр. Ленина, 60

⁵Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Украина, 65080 Одесса, Лютдорфская дорога, 86

*E-mail: rek@onu.edu.ua

Поступила в редакцию 17.06.2017 г.

Выделены продукты взаимодействия в системах $\text{SO}_2\text{--L--H}_2\text{O--O}_2$ (L – *n*-пропиламин, *n*-бутиламин, *трет*-бутиламин, *n*-гептиламин, *n*-октиламин, анилин), представляющие собой “ониевые” соли $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$, $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$, $[\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$, $[\text{n-C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3]_3\text{SO}_4(\text{HSO}_4)$, $[\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3]_3\text{SO}_4(\text{HSO}_4)$ и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, КР-спектроскопии и масс-спектрометрии, термогравиметрии.

Ключевые слова: оксид серы(IV), *n*-пропиламин, *n*-бутиламин, *трет*-бутиламин, *n*-гептиламин, *n*-октиламин, анилин; “ониевые” сульфаты, гидродисульфаты

DOI: 10.7868/S0044457X18050148

Реакции “некаталитического” автоокисления сернистых соединений, главным образом оксида серы(IV), представляют очевидный интерес с точки зрения теории и практики различных технологических процессов [1–3]. Так, процессы улавливания оксида серы(IV) из газовоздушных смесей хемосорбентами на основе азотсодержащих органических оснований в присутствии O_2 сопровождаются сульфокислением $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$ [4]. Образующиеся при этом продукты реакций (в зависимости от условий проведения хемосорбции) могут приводить к потере поглотительной емкости при циклической сорбции-десорбции оксида серы(IV) и усложнять их термическую регенерацию [5, 6]. Существенное влияние сульфокисление может оказывать также на эффективность процессов ионного обмена [7].

Ранее [8–10] из реакционных систем $\text{SO}_2\text{--L--H}_2\text{O--O}_2$ (L – этаноламины, аминогуанидин) нами препаративно были выделены соответствующие “ониевые” сульфиты; в случае аналогичных

систем (L – метиламин, *трет*-бутиламин (**t-BA**), бензиламины, *трис*(гидроксиэтил)аминометан (**TRIS**) и гексаметилендиамин) в подобных условиях синтеза образуются “ониевые” сульфаты [11–14]. В настоящей публикации описаны метод синтеза, результаты изучения спектральных характеристик и термической устойчивости продуктов взаимодействия SO_2 с водными растворами *n*-пропиламина, *n*-бутиламина, *t*-BA, *n*-гептиламина, *n*-октиламина и анилина (соединений **I–VI** соответственно) в присутствии кислорода воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфат *n*-пропиламмония (I). В термостатируемую ячейку заливали раствор *n*-пропиламина (0.10 моль) в 25 мл воды и в режиме барботирования пропускали через него газообразный SO_2 при 0°C со скоростью 50 мл мин^{-1} до $\text{pH} < 1.0$. Раствор с осадком подвергали изотермическому испарению

при комнатной температуре на воздухе до полного удаления воды. Выделенный кристаллический продукт I белого цвета (10.28 г, выход по *n*-пропил-амину 95.0%) дополнительной очистке не подвергали. Масс-спектр FAB: $[M_L + H]^+$ (m/z 60, *I*, 100%); $[M_L - H]^+$ (m/z 58, *I*, 5%); m/z 43, *I*, 13%; $[M_L - NH_3]^+$ (m/z 42, *I*, 96%); $[M_L - NH_3 + H]^+$ (m/z 41, *I*, 15%). Найдено, %: С 33.89; Н 9.54; N 12.42; S 15.31. Для $C_6H_{20}N_2O_4S$ вычислено, %: С 33.32; Н 9.32; N 12.95; S 14.82. $M = 216.30$.

Сульфат *n*-бутиламмония (II). Аналогичная последовательность процедур в случае водного раствора *n*-бутиламина (0.1 моль амина в 25 мл H_2O) приводила к желатиноподобному продукту II бледно-желтого цвета (выделено 11.95 г, выход 97.8% по *n*-бутиламину). Масс-спектр FAB: m/z 245, *I*, 27%; m/z 194, *I*, 7%; m/z 75, *I*, 7%; $[M_L + H]^+$ (m/z 74, *I*, 100%); m/z 69, *I*, 6%; $[M_L - NH_3 + H]^+$ (m/z 57, *I*, 9%); m/z 55, *I*, 9%. Найдено, %: С 39.82; Н 9.38; N 12.78; S 12.80. Для $C_8H_{24}N_2O_4S$ вычислено, %: С 39.32; Н 9.90; N 11.46; S 13.12. $M = 244.36$.

Сульфат *трет*-бутиламмония (III) был синтезирован с использованием аналогичных процедур [11]. Масс-спектр EI: $[SO_3]^+$ (m/z 80, *I*, 32%); $[SO_2]^+$ или $[S_2]^+$ (m/z 64, *I*, 13%); $[M_L - NH_3 + 2H]^+$ (m/z 58, *I*, 100%); $[SO]^+$ (m/z 48, *I*, 10%); m/z 43, *I*, 10%; m/z 41, *I*, 22%; m/z 40, *I*, 12%; $[S]^+$ (m/z 32, *I*, 10%). КР-линии в спектре III (cm^{-1}): 3230 сл., 3159 ср. [$\nu(NH_3^+)$]; 2988 с., 2900 ср. [$\nu_{as}(CH_3)$, $\nu(NH_3^+)$]; 2885 ср., 2775 сл., 2745 сл., 2650 сл. [$\nu_s(CH_3)$, $\nu(NH_3^+)$]; 1316 сл. [$\nu(CN)$, $\nu(CC)$]; 1220 сл. [$\nu(CN)$]; 1125 ср. [$\nu_3 \equiv \nu_{as}(SO)$]; 1010 ср., 975 с., 941 ср. [$r(CH_3)$, $r(NH_3^+)$], $\nu_1 \equiv \nu_s(SO)$ (регистрация спектра ниже 700 cm^{-1} невозможна вследствие сильной люминесценции анализируемого образца).

Сульфат-гидросульфат *n*-гептиламмония (IV). В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с *n*-гептиламином (0.05 моль амина в 25 мл H_2O) получали воскоподобный продукт IV белого цвета (выделено 8.74 г, выход 96.8% по *n*-гептиламину). Масс-спектр FAB: $[M_L + H]^+$ (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%. Найдено, %: С 45.74; Н 10.11; N 7.68; S 12.32. Для $C_{21}H_{55}N_3O_8S_2$ вычислено, %: С 46.55; Н 10.23; N 7.76; S 11.84. $M = 541.82$.

Сульфат-гидросульфат *n*-октиламмония (V). В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с *n*-октиламином (0.05 моль амина в 25 мл H_2O) получали воскоподобный продукт V серо-желтого цвета (выделено 9.47 г, выход 97.3% по *n*-гептиламину). Масс-спектр FAB: $[M_L + H]^+$ (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%. Найдено, %: С 49.12; Н 10.68; N 7.66; S 11.78. Для $C_{22}H_{61}N_3O_8S_2$ вычислено, %: С 49.37; Н 10.53; N 7.20; S 10.98. $M = 583.89$.

Сульфат анилина (VI). В результате выполнения аналогичной последовательности процедур в случае водного раствора с анилином (0.05 моль амина в 25 мл H_2O) получали бесцветный кристаллический продукт VI (выделено 6.65 г, выход 93.6% по анилину). Масс-спектр EI: $[M_L]^+$ (m/z 93, *I*, 100%); $[SO_3]^+$ (m/z 80, *I*, 46%); $[M_L - HCN]^+$ (m/z 66, *I*, 16%); $[M_L - HCN - H]^+$ (m/z 65, *I*, 10%); $[SO_2]^+$ (m/z 64, *I*, 15%); $[SO]^+$ (m/z 48, *I*, 24%); $[S]^+$ (m/z 32, *I*, 10%). Найдено, %: С 51.27; Н 5.48; N 9.27; S 11.76. Для $C_{12}H_{16}N_2O_4S$ вычислено, %: С 50.69; Н 5.67; N 9.85; S 11.28. $M = 284.33$.

Анализ содержания углерода, водорода и азота проводили с использованием элементного CHN-анализатора, серы – по Шенигеру [15]. ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (область 4000–350 cm^{-1} , образцы готовили в виде таблеток с KBr); спектры КР – на лазерном спектрометре ДФС-24 с возбуждением от полупроводникового лазера (длина волны излучения 532 нм, интерференционный монохроматор, использовалась схема освещения 90°); масс-спектры EI – на приборе MX-1321 (прямой ввод образца в источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ); масс-спектры FAB – на приборе VG 7070 (десорбцию ионов из жидкой матрицы осуществляли пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ, в качестве матрицы использовали *m*-нитробензиловый спирт).

Термохимические превращения соединений изучали на дериватографе Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде (платиновые тигли, интервал температур 20–1000°C, скорость нагревания 10 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ – 1/5 максимальной, эталон – Al_2O_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В масс-спектрах *n*-алкиламмонийных солей I, II, IV и V фиксируется интенсивный пик иона $[M_L + H]^+$ (для соединения II с максимальной интенсивностью). Характеристики продуктов фрагментации *t*-ВА в масс-спектре его “ониевой” соли III и табулированном масс-спектре *t*-ВА [16] находятся в хорошем соответствии, как и в случае анилина [17] и его “ониевой” соли VI. В масс-спектре соединения VI наблюдается характерная для ариламинов дефрагментация [18] иона $[M_L]^+$, связанная с выбросом HCN и H_2CN .

В табл. 1 приведены результаты анализа ИК-спектров соединений I–VI. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах сульфатов I, II и VI, а также смешанных солей сульфатов-гидросульфатов IV и V

Таблица 1. Волновые числа (см^{-1}) максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах I–VI*

Соединение	I	II	III	IV	V	VI
$\nu_{as,s}(\text{NH}_3^+)$	3433 ср. 3031 о.с.	3550–3400 ср.ш. 3020 о.с.	3180 пл.	3020 ср.	3020 ср.	3421 ср.ш. 3061 сл. 3050 с.
$\nu_{as,s}(\text{NH}_3^+), \nu(\text{CH})$			2981 ср. 2870 ср. 2775 сл. 2715 сл. 2580 сл.			2936 с. 2877 с. 2592 с.
$\delta_{as,s}(\text{NH}_3^+)$	1569 с. 1504 с.	1590 с. 1505 с.	1690 ср. 1615 пл. 1565 пл. 1510 ср.	1613 сл. 1531 ср. 1506 пл.	1612 сл. 1525 с. 1507 сл.	1608 ср. 1587 ср. 1572 пл.
$\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \equiv \nu_s(\text{SO})$	954 ср.	965 пл.	980 ср.	966 пл.	965 ср.	972 пл.
$\nu_1(\text{HSO}_4^-) \equiv \nu_s(\text{SO})$	–	–	–	1048 с.	1046 с.	–
$\nu_2(\text{SO}_4^{2-}) \equiv \delta_s(\text{OSO})$	448 ср.	440 сл.	510 сл. 455 ср. 425 сл.	442 сл.	441 сл.	490 сл. 477 сл. 444 сл.
$\nu_2(\text{HSO}_4^-) \equiv \gamma(\text{S-OH})$	–	–	–	–	–	–
$\nu_3(\text{SO}_4^{2-}) \equiv \nu_{as}(\text{SO})$	1120 о.с.	1119 о.с.	1118 о.с.	1117 о.с.	1115 о.с.	1133 о.с. 1115 пл. 1088 с. 1058 с.
$\nu_3(\text{HSO}_4^-) \equiv \nu_{as}(\text{SO}) + \delta(\text{OH})$	–	–	–	1209 ср. 1197 пл.	1210 ср. 1197 ср.	–
$\nu_4(\text{SO}_4^{2-}) \equiv \delta_{as}(\text{OSO})$	669 сл. 660 сл. 618 о.с.	683 сл. 671 сл. 618 с.	690 пл. 617 с. 605 пл.	683 сл. 671 сл. 617 с.	683 сл. 671 сл. 618 с.	617 ср. 606 пл.
$\nu_4(\text{HSO}_4^-) \equiv \nu_s(\text{SO}) + \gamma(\text{OH})$	–	–	–	882 сл.	880 сл.	–

*Типы колебаний: ν – валентное, δ – деформационное, γ – неплоскостное (либрационное).

проведено с использованием данных [19–25], при отнесении полос (линий) поглощения в ИК- и КР-спектрах соли III учитывали известные экспериментальные и расчетные данные [20].

В ИК-спектрах I–VI полосы поглощения валентных колебаний катионов $\nu_{as,s}(\text{NH}_3^+)$ проявляются в области 3550–3400 и 3050–3020 см^{-1} соответственно, полосы поглощения деформационных колебаний $\delta_{as,s}(\text{NH}_3^+)$ – при 1690–1500 см^{-1} . В спектре КР соли III колебания $\nu(\text{NH}_3^+)$ регистрируются в виде линий преимущественно слабой интенсивности при 3230–2775 см^{-1} ; колебания $\delta(\text{NH}_3^+)$ в спектре КР малоактивны и нами не фиксировались.

Как известно [19], в колебательных спектрах изолированного аниона SO_4^{2-} симметрии T_d проявляются

четыре нормальных колебания при 983 см^{-1} (ν_1 , КР-активно), 450 см^{-1} (ν_2 , КР-активно), 1105 см^{-1} (ν_3 , ИК-, КР-активно) и 611 см^{-1} (ν_4 , ИК-, КР-активно). В ИК-спектрах I и II активны все колебания ν_1 – ν_4 : валентные колебания $\nu_{as,s}(\text{SO}_4^{2-})$ (ν_3, ν_1) представлены полосами при 1120, 954 см^{-1} и 1119, 965 см^{-1} соответственно, деформационные колебания $\delta_{as,s}(\text{SO}_4^{2-})$ (ν_4, ν_2) – полосами при 669, 660, 618, 448 см^{-1} и 683, 671, 618, 440 см^{-1} соответственно. Наблюдаемые различия в характеристиках аниона для спектров I, II и табулированного в [19] (в частности, проявление колебаний ν_1 и ν_2) отражают понижение симметрии аниона SO_4^{2-} в солях I и II вследствие возмущающего эффекта Н-связей $\text{NH}\cdots\text{O}$.

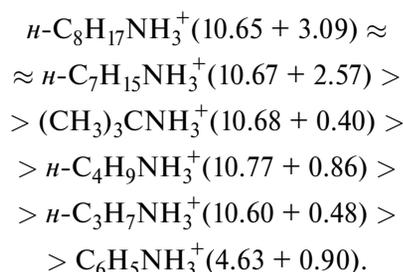
Аналогичная тенденция прослеживается в спектрах сульфатов III и VI. Так, в ИК-спектре соли III,

симметрия аниона которой, по данным РСА [22], отвечает группе C_2 , валентные колебания ν_1 фиксируются при 980 см^{-1} (в спектре КР это колебание активно при 975 см^{-1}), колебания ν_3 – при 1118 см^{-1} (ИК-спектр) и 1125 см^{-1} (спектр КР). В свою очередь, деформационные колебания аниона ν_4 проявляются в виде триплета при 617 см^{-1} (сильная полоса), $690, 605\text{ см}^{-1}$ (“плечи”). В целом число и положение полос идентифицированных колебаний аниона SO_4^{2-} в составе солей I, II, III и VI указывают на понижение симметрии аниона по сравнению с идеализированной T_d -структурой, что согласуется с данными РСА [22].

По сравнению с сульфат-анионом изолированный гидросульфат-анион имеет дополнительный протон, который связан одним из атомов кислорода; при переходе от SO_4^{2-} к HSO_4^- симметрия изменяется от T_d к C_{3v} [19, 23, 25]. В структурах смешанных солей с анионами состава $(\text{SO}_4\text{HSO}_4)^{3-}$ [23, 25] два тетраэдрических фрагмента SO_4^{2-} объединены сильной Н-связью: в случае симметричной Н-связи колебания аниона SO_4^{2-} ν_1 проявляются в виде синглетной полосы поглощения, асимметричная Н-связь приводит к расщеплению колебания ν_1 на две компоненты. Судя по наблюдаемому

дублетному характеру полосы ν_1 в ИК-спектрах смешанных солей IV и V при $1048, 966\text{ см}^{-1}$ и $1046, 965\text{ см}^{-1}$ (расщепление составляет 82 и 81 см^{-1} соответственно), в структурах солей реализуется асимметричная Н-связь, причем по аналогии с [24, 25] более низковолновая компонента ν_1 соответствует гидросульфат-аниону.

Результаты термогравиметрического анализа соединений I–VI представлены в табл. 2. Судя по приведенным данным, относительная термическая устойчивость синтезированных сульфатных солей уменьшается в следующем ряду в зависимости от природы “ониевого” катиона:



Представленный выше порядок “ониевых” катионов (за исключением *трет*-бутиламмонийного)

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа “ониевых” сульфатов и сульфатов-гидросульфатов

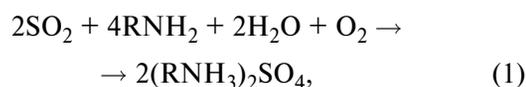
Соединение	Стадия процесса разложения	Температура, °С			Потеря массы, %
		$t_{\text{п}}$	$t_{\text{к}}$	t_{max}	
[C ₃ H ₇ NH ₃] ₂ SO ₄ (I)	Первая (эндо-)	260	320	300	71.2
	Вторая (эндо-)	320	350	330	
	Третья (экзо-)	500	560	540	93.3
[C ₄ H ₉ NH ₃] ₂ SO ₄ (II)	Первая (эндо-)	270	340	330	75.6
	Вторая (экзо-)	480	580	550	94.3
[(CH ₃) ₃ CNH ₃] ₂ SO ₄ (III)	Первая (эндо-)	125	140	130	0
	Вторая (эндо-)	275	340	310	
	Третья (эндо-)	340	400	370	67.4
	Четвертая (экзо-)	500	570	520	
[C ₇ H ₁₅ NH ₃] ₃ SO ₄ (HSO ₄) (IV)	Первая (эндо-)	290	350	330	78.7
	Вторая (экзо-)	480	620	530	93.3
[C ₈ H ₁₇ NH ₃] ₃ SO ₄ (HSO ₄) (V)	Первая (эндо-)	290	330	320	76.6
	Вторая (экзо-)	470	550	510	
	Третья (экзо-)	550	630	610	96.7
[C ₆ H ₅ NH ₃] ₂ SO ₄ (VI)	Первая (эндо-)	210	260	250	65.3
	Вторая (эндо-)	380	415	410	
	Третья (экзо-)	510	650	600	95.0

коррелирует с функцией их основности и липофильности (в скобках – $pK_a + \lg P_{ow}$ [26, 27]). Отметим, что ранее авторами [28] предпринималась попытка связать растворимость и температуру плавления соединений с их липофильностью ($\lg P_{ow}$) и pK_a .

Эндоэффекты для солей I, II, IV–VI (первый и второй для сульфатов I и VI, первый – для сульфата II, гидродисульфатов IV и V) соответствуют элиминированию в газовую фазу $[(RNH_3)HSO_4]$ (продуктов их разложения; 1 моль в случае сульфатов и 2 моль в случае гидродисульфатов), что характерно для сульфата аммония [29]. Экзоэффекты на термограммах солей I–VI соответствуют окислительной деструкции 1 моль амина (продуктов их разложения). Термолиз соединения III сопровождается фазовым переходом (эндоэффект при 125–140 °С без потери массы) [22] с последующим элиминированием в газовую фазу 1 моль $(CH_3)_3CNH_2$ (продуктов его разложения), 1 моль SO_3 и 1 моль H_2O (100% H_2SO_4 кипит с разложением при 275 °С [30]) и продуктов окислительной деструкции *t*-BA (экзоэффект).

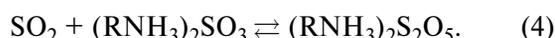
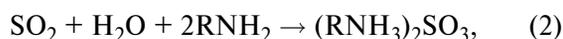
Как уже отмечалось, продуктами взаимодействия в растворах $SO_2-RNH_2-H_2O-O_2$ ($R=CH_3-$ [14], $(HOCH_2)_3C-$ [12], $C_6H_5CH_2-$ [13], $C_6H_5C(CH_3)H-$ [13], $(CH_3)_3C-$ [11] и C_6H_5-) являются соответствующие “ониевые” сульфаты, структуры которых, согласно данным РСА, стабилизированы системами Н-связей типа $NH \cdots O$ [11–14, 21, 22]. Очевидно, что аналогичное строение имеют и охарактеризованные в настоящей работе “ониевые” сульфаты $[n-C_3H_7NH_3]_2SO_4$, $[n-C_4H_9NH_3]_2SO_4$.

Таким образом, взаимодействие в изученных реакционных системах может быть представлено общей схемой:

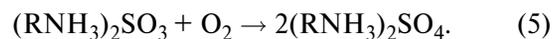


причем реализация указанного редокс-превращения осуществляется, очевидно, в процессе выдерживания продуктов реакции в незащищенной атмосфере.

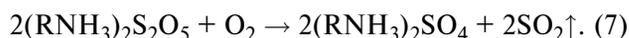
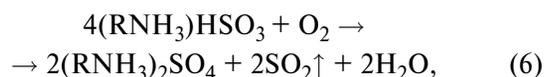
По-видимому, на первой стадии процесса хемосорбции оксида серы(IV) водными растворами алкиламинов и анилина, аналогично этаноламинам [31], образуются “ониевые” сульфиты (реакция (2)), которые затем превращаются в гидросульфиты (реакция (3)) и пиросульфиты (реакция (4)):



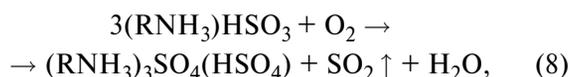
Очевидно, в процессе выдерживания реакционной смеси SO_2-L-H_2O на воздухе происходит окисление “ониевых” сульфитов до сульфатов:



Для гидросульфитов (пиросульфитов) метиламмония, *n*-пропиламмония, *n*-бутиламмония, *трет*-бутиламмония и анилина процессы окисления описываются следующими уравнениями:



В случае реакционных систем $SO_2-L-H_2O-O_2$ с участием существенно более липофильных по сравнению с другими алкиламинами *n*- $C_7H_{15}NH_2$ и *n*- $C_8H_{17}NH_2$ автоокисление гидросульфитов протекает по схеме:



т.е. катионы *n*-гептиламмония и *n*-октиламмония стабилизируют анионы гидродисульфатов $[(SO_4)H(SO_4)]^{3-}$, обеспечивая протекание реакции (8), а не (6) и (7).

Принимая во внимание результаты настоящей работы и опубликованные ранее данные, можно констатировать, что взаимодействие в системах $SO_2-L-H_2O-O_2$ сопровождается образованием солей серо-содержащих оксианионов в случае органических оснований L со следующими значениями констант основности: анилин ($pK_a = 4.63$), этаноламины [8, 9, 32] ($7.76 \leq pK_a \leq 9.85$), бензиламины [13] ($8.52 \leq pK_a \leq 9.84$), алкиламины ($10.60 \leq pK_a \leq 10.77$), аминогуанидин [10] ($pK_a = 11.04$). Учитывая тот факт, что продуктами взаимодействия с более низкоосновным 2,2'-дипиридиллом ($pK_a = 4.34$) являются ван-дерваальсовы клатраты [33], значение $pK_a = 4.63$ можно в первом приближении считать нижней границей основности лиганда для реализации солеобразования в изученных реакционных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ermakov A.N., Pural' A.P. // Kinet. Catal. 2001. V. 42. № 4. P. 479. doi 10.1023/A:1010565304435
2. Mo J.-S., Wu Z.-B., Cheng C.-J. et al. // J. Environ. Sci. 2007. V. 19. № 2. P. 226. DOI 10.1016/S1001-0742(07)60037-0
3. Petrie L.M., Jakel M.E., Brandvig R.L., Kroening J.G. // Anal. Chem. 1993. V. 65. № 7. P. 952. DOI 10.1021/ac00055a020

4. *Khatri R.A., Chuang S.S.C., Soong Y., Gray McM.* // Energy Fuels. 2006. V. 20, № 4. P. 1514. DOI 10.1021/ef050402y
5. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 122.
6. *Taylor R., Sayari A.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 289. P. 142. DOI 10.1016/j.cej.2015.12.084
7. *Murphy L.J., McPherson A.M., Robertson K.N. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 9. P. 1227. DOI 10.1039/c1cc16008g
8. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В. и др.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2013. № 1. С. 136.
9. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 716 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 541. DOI 10.1134/S0036023614060096].
10. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 950 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 843. DOI 10.1134/S0036023613070140].
11. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Шишкин О.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1658 [*Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 12. P. 1559. DOI 10.1134/S003602361212008X].
12. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 60 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 1. P. 1. DOI 10.1134/S0036023614010069].
13. *Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. и др.* // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. № 4. С. 557 [*Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 4. P. 637. DOI 10.1134/S1070363214040069].
14. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1315 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1199. DOI 10.1134/S0036023615100101].
15. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
16. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75649&Mask=200>
17. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C62533&Mask=200#Mass-Spec>
18. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. С. 131.
19. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
20. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. Бином. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
21. *Matulkova I., Cihelka J., Fejfarova K. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2011. V. 13. № 12. P. 4131. DOI 10.1039/c1ce05170a
22. *Guerfel T., Bdiri M., Jouini A.* // J. Chem. Crystallogr. 2000. V. 30. № 12. P. 799. DOI 10.1023/A:1013228409413
23. *Belhouchet M., Bahri M., Savariault J.M., Mhiri T.* // Spectrochim. Acta, Pt. A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2005. V. 61. № 3. P. 387. DOI 10.1016/j.saa.2004.04.013
24. *Бургина Е.Б., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г.* // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 630 [*Burgina E.B., Baltahinov V.P., Ponomareva V.G., Kostrovskiy V.G.* // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. № 4. P. 608. DOI 10.1007/s10947-006-0178-y].
25. *Said S., Elleuch S., Šlepokura K. et al.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1114. P. 189. doi 10.1016/j.molstruc.2016.02.050
26. *Haynes W.M., Lide D.R.* CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. London: CRC, 2012. P. 5–94.
27. *Sangster J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 3. P. 1111. DOI 10.1063/1.555833
28. *Vox K.J., Comer J.E.* // Curr. Drug Metab. 2008. V. 9. № 9. P. 869. doi 10.2174/138920008786485155
29. *Huntzicker J.J., Hoffman R.S., Ling C.-S.* // Sulfur in the Atmosphere. 1978. V. 12. P. 83. DOI 10.1016/0004-6981(78)90190-7
30. Справочник сернокислотчика / Под ред. Мамина К.М. Изд. 2-е, доп. и перераб. М.: Химия, 1971. С. 85.
31. *Хома Р.Е., Шестака О.О., Гельмбольдт В.О.* // Вестн. ОНУ. Химия. 2010. Т. 15. № 12. С. 34.
32. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В. и др.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 1. С. 133.
33. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А. и др.* // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1471 [*Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, № 9. P. 2237. DOI 10.1134/S1070363216090097].