

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського



**ХОМА РУСЛАН ЄВГЕНІЙОВИЧ**

УДК 546.224-31:547.1-304.2

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

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ-2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, професор  
**Еннан Алім-Абдул Амідович**  
директор Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України

**Офіційні опоненти:** академік НАН України  
доктор хімічних наук, професор  
**Камалов Герберт Леонович**  
Фізико-хімічний інститут  
ім. О. В. Богатського НАН України  
завідувач лабораторії каталітичного синтезу

доктор хімічних наук, професор  
**Розанцев Георгій Михайлович**  
Донецький національний університет  
імені Василя Стуса МОН України, м. Вінниця  
завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Дзязько Юлія Сергіївна**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
провідний науковий співробітник

Захист дисертації відбудеться «17» жовтня 2019 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні сесії спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34 (конференц-зал).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34

Автореферат розісланий «5» вересня 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук



Г.Г. Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Оксид сульфуру (IV) – кислотний реагент, здатний взаємодіяти з неорганічними та органічними основами, зокрема з амінами (АМ). При цій взаємодії в газовій фазі та в апротонних розчинниках утворюються комплекси з переносом заряду, а у водних розчинах – амонієві сульфідати, гідросульфідати та піросульфідати. Сульфідатні сполуки у водних розчинах у присутності кисню зазнають “некаталітичного” автоокиснення.

Алкіламіни та їхні похідні використовуються при виробництві різних форм хемосорбентів, які застосовуються у газовому аналізі та іонообмінному хроматографічному розділенні сульфурвмісних оксианіонів (сульфатів, сульфідатів та дитіонатів). У числі органічних сорбентів, для яких існує успішний досвід практичного використання в процесах вилучення  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  із технологічних газів, слід виділити різнозаміщені етаноламіни – промислово доступні сполуки. Для санітарного очищення газів від  $\text{SO}_2$  широко використовуються абсорбційні методи із застосуванням різних хемосорбентів. 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  $\text{SO}_2$  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). Дослідження, що раніше проводились з даної тематики, направлені на вивчення питань стереохімії та різних фізико-хімічних характеристик продуктів взаємодії в системах оксид сульфуру (IV) – неводний розчинник – органічна основа.

Однак наявні дослідження хемосорбції водними розчинами алкіламінів  $\text{SO}_2$ , на відміну від інших неорганічних кислотних реагентів, 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 природу, 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 кисневмісні 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 і 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  $\text{SO}_2$  з алкіламінами 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  $\text{SO}_2$ );
- визначити коло сполук, перспективних для застосування в якості біологічно активних речовин.

**Об'єкти дослідження:** процеси соле- та клатратоутворення, асоціації, сульфохиснення 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 амінометансульфоїкислоти (**АМСА**).

**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,  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  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  $\text{SO}_2$  – АМ –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{O}_2$ .

З використанням методів рН-, редокс- і кондуктометрії вперше встановлено 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.

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 рН буферної дії водних розчинів на основі AMSA та шести її N-похідних. Розраховано значення  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  і  $\Delta S$  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 дослідженні хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів вивчені їх основні реакції та розроблено моделі рідинної та газорідинної рівноваги 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  $\text{SO}_2$  знижується.

Вперше показано, що N-бензил і N-*трет*-бутил похідні AMSA пригнічують репродукцію вірусів грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та А/PR/8/34 (H1N1), а N-(2-гідрокси)етил і 4-(N-феніламінометил)феніл похідні проявляють здатність посилювати антиоксидантні властивості кверцетину. AMSA та її N-метил, N-(2-гідроксиетил), N-бензил та N-(*трет*-бутил) похідні мають пев-

ний рівень протимікробної активності по відношенню до штамів *Staphylococcus aureus* 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 рН у біологічних і біохімічних дослідженнях.

Запропоновано склади водних розчинів з використанням алкіламінів для отримання ІВХС SO<sub>2</sub>; ІВХС-амфолітів (ІВХС-А); ІВХС SO<sub>2</sub> 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.

Розроблені 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 сульфідів та гідросульфідів. Виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від SO<sub>2</sub>, 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 <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C спільно з провідним інженером Цапко М.Д. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ); спектроскопії КР спільно з к.х.н. Бруси-

**Ловським Ю.Е.** (ФХІ НАН України). Дослідження протигрипозної та проти-стафілококової активності проводились спільно з к.біол.н. Гридінною Т.Л. (Одеський національний медичний університет). Автор висловлює ширю 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 “Сучасні 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 (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 корисну модель.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація, яку викладено на 329 сторінках, складається із переліку умовних позначень та скорочень, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаної літератури (451 найменувань) та чотирьох додатків (А–Г). Об’єм основної частини, яка містить 104 рисунків та 67 таблиць, становить 270 сторінки друкованого тексту. Загальний обсяг дисертації становить 427 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

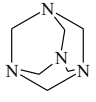
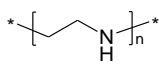
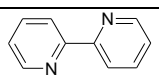

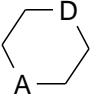

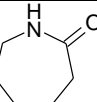
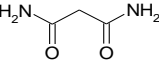
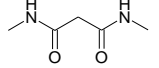
**Розділ 1** присвячений аналізу даних літератури про електронну будову і кислотність за Льюїсом оксиду сульфуру (IV), його хемосорбцію водою, аміаком та водними розчинами, молекулярні комплекси SO<sub>2</sub> з N-вмісними органічними основами. Виявлено, що, незважаючи на досить великий масив ная-

вних даних щодо взаємодії водних розчинів алкіламінів (АМ) з SO<sub>2</sub> (модельних систем для вивчення хемосорбції SO<sub>2</sub> різними формами N,O-вмісних органічних основ), повністю відсутні систематичні дослідження, спрямовані на з'ясування хімізму утворення різноманітних продуктів взаємодії в системах SO<sub>2</sub> – АМ – Н<sub>2</sub>О та SO<sub>2</sub> – АМ – Н<sub>2</sub>О – О<sub>2</sub>, впливу на будову продуктів природи аміну, концентрації і температури розчинів та ролі розчинника у цих процесах. Раніше систематично не досліджувались фізико-хімічні характеристики та біологічна активність вказаних продуктів.

У розділі 2 описано методики приготування водних розчинів та проведення рН-, редокс- і кондуктометричного дослідження; методи дослідження сорбційних характеристик волокнистих хемосорбентів; хімічні методи аналізу та інші інструментальні методи дослідження, а також методики протипіру-сних і протибактеріальних досліджень. У роботі використані алкіламіни та їх похідні, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

## Використані в роботі N,O-вмісні органічні основи

Сполука	УП*	Сполука		УП*	Сполука	УП*	
R-NH <sub>2</sub> R = CH <sub>3</sub> ; n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ; t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ; n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ; n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ; (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .	L <sup>1</sup> L <sup>2</sup> L <sup>3</sup> L <sup>4</sup> L <sup>5</sup> L <sup>6</sup> L <sup>21</sup> L <sup>7**</sup>	HO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NR'R''				L <sup>30</sup>	
		R'	R''	L <sup>13</sup>			
		H	H	L <sup>14</sup>			
		H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	L <sup>15</sup>		L <sup>31</sup>	
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	L <sup>16</sup>	n = 5-7		
		H	CH <sub>3</sub>	L <sup>17</sup>			
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L <sup>18</sup>		L <sup>32**</sup>	
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	L <sup>19</sup>			
		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	L <sup>20</sup>			
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> NH <sub>3-k</sub> k = 1; 2; 3.	L <sup>8</sup> L <sup>11</sup> L <sup>12</sup>		A = NH; D = O A = NH; D = NH A + D = NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N	L <sup>22</sup> L <sup>25</sup> L <sup>26</sup>	A O O O O S S NH	R CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> NHC(O)NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> NH-NH <sub>2</sub>	L <sup>33**</sup> L <sup>34</sup> L <sup>35</sup> L <sup>36</sup> L <sup>41</sup> L <sup>42</sup> L <sup>43</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHR'NR <sub>2</sub> R' = CH <sub>3</sub> ; R = H R' = H; R = CH <sub>3</sub>	L <sup>9</sup> L <sup>10</sup>	R <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NR'R''					
		R	R'	R''			
		H	H	H	L <sup>23</sup>		
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L <sup>24</sup>		
	L <sup>37</sup>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	L <sup>27</sup>		
		H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	L <sup>28</sup>		
	L <sup>40</sup>	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>		L <sup>29</sup>		L <sup>38</sup>	
						L <sup>39</sup>	

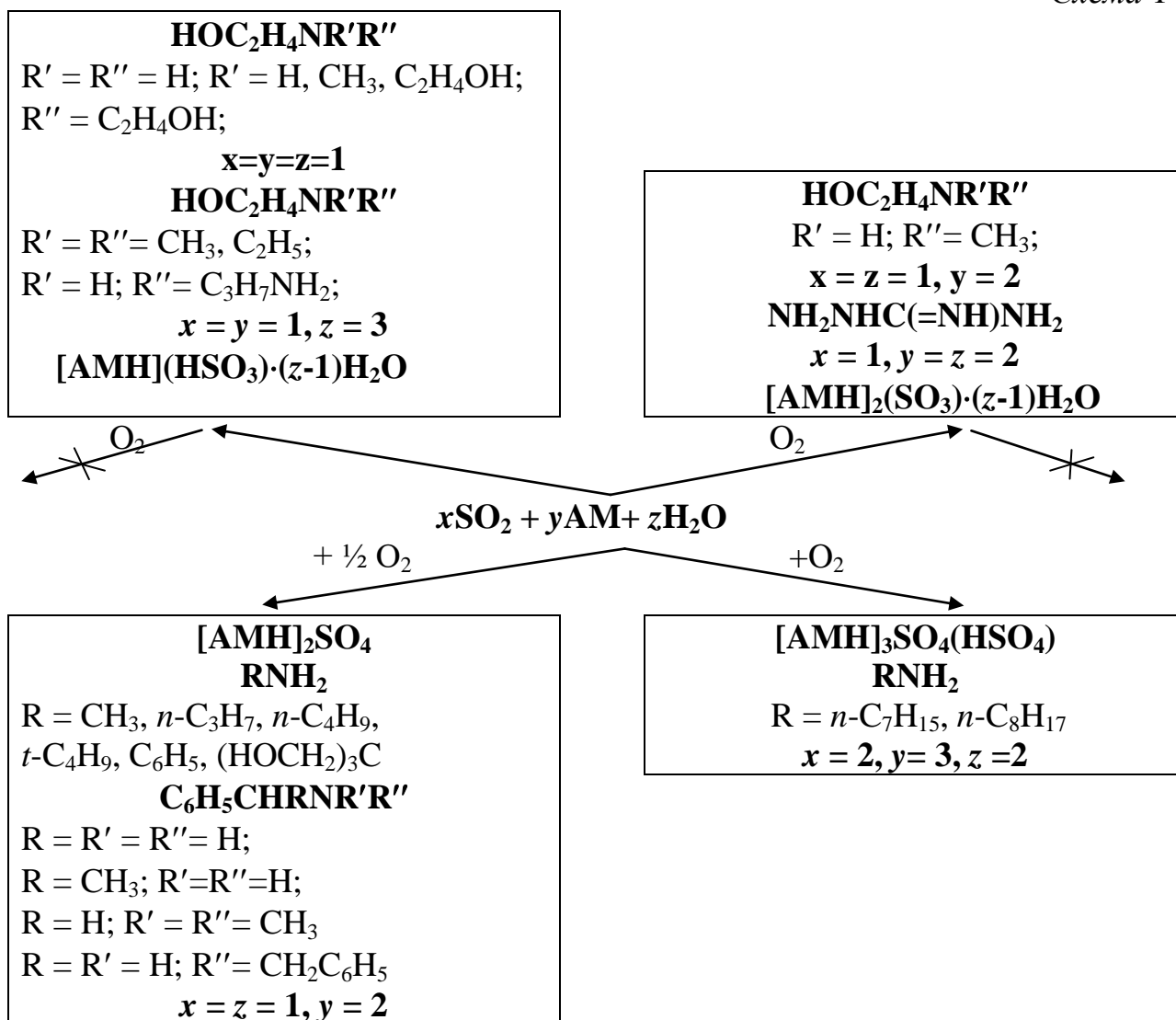
\*УП – умовне позначення; \*\*L<sup>7</sup>, L<sup>32</sup> та L<sup>33</sup> використані для порівняння

У розділі 3 наведені результати виділення, вивчення складу та спектральних характеристик продуктів взаємодії SO<sub>2</sub> з водними розчинами алкіламінів (L<sup>1</sup>–L<sup>6</sup>, L<sup>8</sup>–L<sup>12</sup>), етаноламінів (L<sup>13</sup>–L<sup>21</sup>), діамінів (L<sup>23</sup>–L<sup>27</sup>, L<sup>29</sup>), триаміну (L<sup>28</sup>), аміногуанідину (L<sup>43</sup>) і для порівняння L<sup>7</sup> та L<sup>32</sup>. Встановлено, що будова та



фізико-хімічні властивості АМ суттєво впливають на склад продуктів взаємодії їх з SO<sub>2</sub> у водних розчинах у присутності O<sub>2</sub> (схема 1).

Схема 1



Показано, що продуктами взаємодії в розчинах SO<sub>2</sub> – АМ – Н<sub>2</sub>О – О<sub>2</sub> (АМ: акіламіни (L<sup>1</sup>–L<sup>4</sup>), L<sup>7</sup>, бензиламіни (L<sup>8</sup>–L<sup>11</sup>, окрім L<sup>12</sup>) та L<sup>21</sup>) в результаті автоокиснення S(IV) є відповідні амонієві сульфати, структури яких, згідно з даними РСА, стабілізовані системою Н-зв'язків типу NH...O (рис. 1, 2). У випадку з більш ліпофільними, порівняно з іншими алкіламінами, L<sup>5</sup> та L<sup>6</sup> за однакових умов в результаті автоокиснення виділено [AMH]<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>(HSO<sub>4</sub>). Катіони *n*-гептиламонію та *n*-октиламонію стабілізують аніони гідродисульфатів [(SO<sub>4</sub>)H(SO<sub>4</sub>)]<sup>3-</sup>, які характеризуються сильними водневими зв'язками між двома SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-іонами.

Препаративно виділені продукти взаємодії SO<sub>2</sub> з водними розчинами етаноламінами L<sup>13</sup>–L<sup>15</sup>, L<sup>19</sup> являють собою відповідні амонієві гідросульфати, а найбільш високоосновний у вивченому ряді аміноспиртів L<sup>16</sup> утворює сульфатну форму. N,N-діалкілзаміщені похідні L<sup>13</sup> (L<sup>17</sup>, L<sup>18</sup>) та L<sup>20</sup> – відповідні ди-

гідрати амонієвих гідросульфідів. Продуктами взаємодії в розчинах  $\text{SO}_2 - \text{L}^{27}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SO}_2 - \text{L}^{43}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  є відповідні моногідрати амонієвих сульфідів (рис.

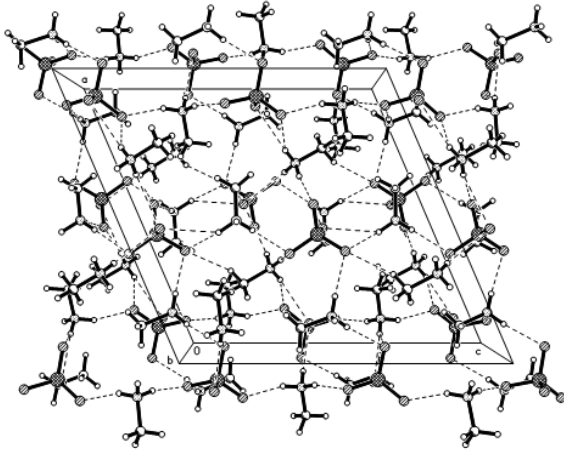


Рис. 1. Кристалічна упаковка в структурі  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$

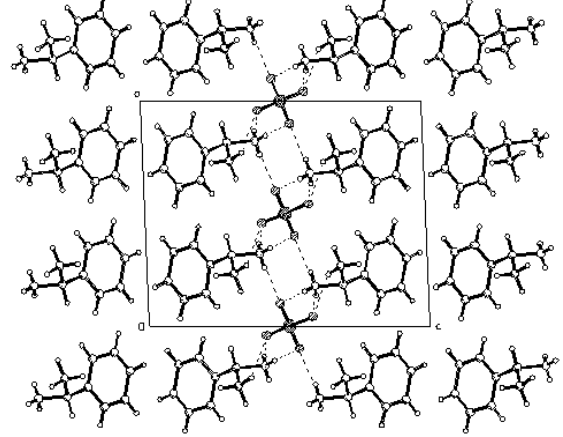


Рис. 2. Кристалічна упаковка в структурі  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$

3, 4), структура яких стабілізована системою Н-зв'язків. Витримування зазначених сполук на повітрі протягом тривалого періоду (більше року) не супроводжувалося їх перетворенням на відповідні амонієві сульфати.

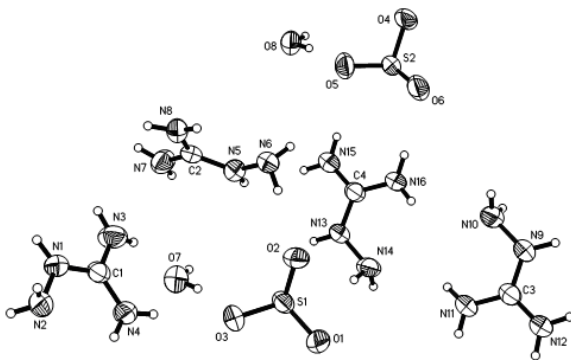


Рис. 3. Кристалічна структура  $[\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{=NH}_2)-\text{NH}_2]_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

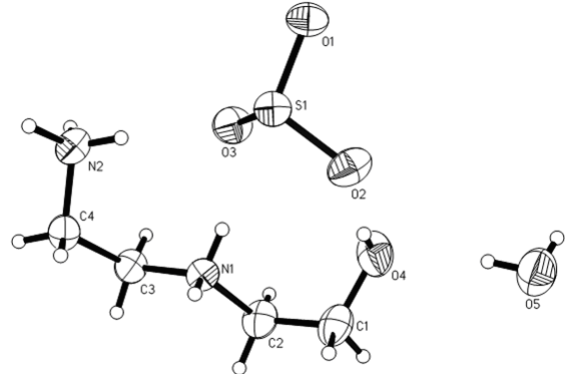


Рис. 4. Кристалічна структура  $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

З реакційної системи  $\text{SO}_2 - \text{L}^{21}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  у середовищі аргону нами вперше вдалося виділити кристалічний амонієвий сульфід (рис. 5), котрий на повітрі автоокиснюється до сульфату (рис. 6).

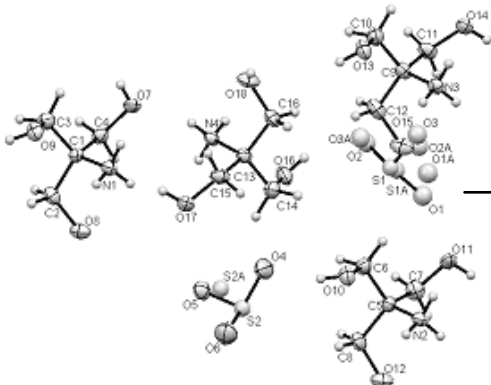


Рис. 5. Кристалічна структура  $[(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_3]_2\text{SO}_3$

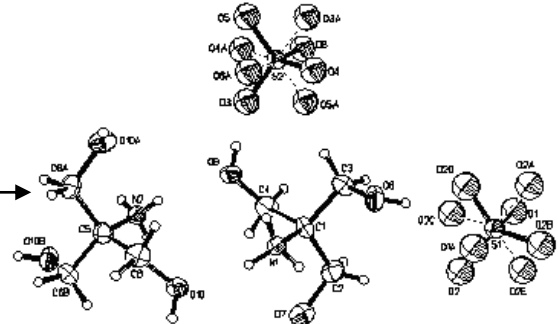


Рис. 6. Кристалічна структура  $[(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_3]_2\text{SO}_4$

При зіставленні різних фізико-хімічних властивостей ( $T_{пл.}$ ,  $T_{кип.}$ ,  $P_{п}$  та  $\lg P_{ow}$ ) АМ ( $L^2 - L^7$ ) з даними термогравіметрії відповідних солей встановлено, що зі зниженням емпіричної функції ( $pK_a + \lg P_{ow}$ ) в ряду амонієвих катіонів  $n-C_8H_{17}NH_3^+ \approx n-C_7H_{15}NH_3^+ > n-C_4H_9NH_3^+ > n-C_3H_7NH_3^+ > C_6H_5NH_3^+$  – зменшується відносна термічна стійкість їхніх сульфатних солей (табл. 2). Відносна стійкість синтезованих бензил-амонійних сульфатів змінюється симбатно з  $pK_a$  відповідного амонієвого катіону та антибатно з ліпофільністю АМ, що свідчить про зміцнення зв'язку між реагентами з посиленням основності та гідрофільності АМ.

Термоліз сполуки  $[L^{21}H]_2SO_4$  супроводжується плавленням солі (ендоефект при 130 – 155 °С, без втрати маси) з подальшим елімінуванням у газову фазу 1 моль  $H_2SO_4$  (продуктів її розкладання; ендоефект при 225 – 260 °С,  $\Delta m_{експ.} = 27,5\%$ ,  $\Delta m_{розра.} = 28,8\%$ ) і продуктів деструкції TRIS (ендоефект при  $t_{max} = 285$  °С). Реакція “м'якого” окиснення 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 кипіння (деструкції) амінів, що їх утворюють, вища за 260 °С (температури розкладання  $H_2SO_4$ ).

Продуктами взаємодії в системах  $SO_2 - AM - H_2O - O_2$  ( $AM - L^{23}$  і  $L^{26}$ ) є сульфат етилендіамонію (24) та напівгідрат сульфату триетилендіамонію (27), відповідно, структурно охарактеризовані раніше. У разі  $L^{24}$  реалізується продукт, що є сумішшю амонієвих дигідрату сульфату 25a і моногідрату дитіонату 25b. У структурі 25b катіон і аніон знаходяться в центрах симетрії, довжини зв'язків і валентні кути знаходяться у звичайних для таких сполук межах. При упаковці в кристалі утворюється двовимірний водневий зв'язковий комплекс (рис. 7), за рахунок яких в структурі спостерігаються шари в площинах (001). Згідно з розрахунком порошкової рентгенограми продукту реакції за методом Рітве-

Таблиця 2  
Залежність відносної термічної стійкості амонієвих сульфатів від основності ( $pK_a$ ) та ліпофільності ( $\lg P_{ow}$ ) АМ

АМ	$pK_a$	$\lg P_{ow}$	$pK_a + \lg P_{ow}$	$t_{п}^1, ^\circ C$
$L^2$	10,60	0,48	11,08	260
$L^3$	10,77	0,86	11,63	270
$L^4$	10,68	0,40	11,08	275
$L^5$	10,67	2,57	13,24	290
$L^6$	10,65	3,09	13,74	290
$L^7$	4,63	0,90	5,53	210
$L^8$	9,33	1,09	10,42	210
$L^9$	9,84	1,49	11,33	240
$L^{10}$	8,91	1,98	10,89	90
$L^{11}$	8,52	2,67	11,19	90

<sup>1</sup> $t_{п}$  – температура початку розкладу відповідного амонієвого сульфату

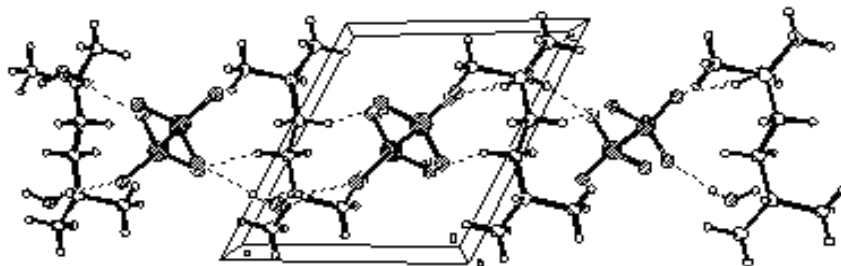


Рис. 7. Кристалічна упаковка в структурі  $[(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2]_2S_2O_6 \cdot H_2O$

льда, сполуки **25a** і **25b** містяться в ньому в приблизно однакових кількостях.

При взаємодії  $\text{SO}_2$  з водним розчином  $\text{L}^{25}$  у присутності кисню утворюється три сполуки: моногідрат сульфїту **26a**, дитіонат **26b** і моногідрат сульфату **26c**. У структурі **26a** (рис. 8a) обидва катіони знаходяться в центрах симетрії, сульфїт-іон і молекула води – у загальному, довжини зв'язків і валентні кути є звичайними. У структурі **26b** обидві базисні молекули (рис. 8б) 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. У структурі **26c** два катіони знаходяться в центрах симетрії, сульфат-іон і молекула води – у загальному положенні (рис. 8в). У кристалі спостерігаються шари катіонів в площинах (001), аніони і молекули води розташовані в порожнинах між шарами.

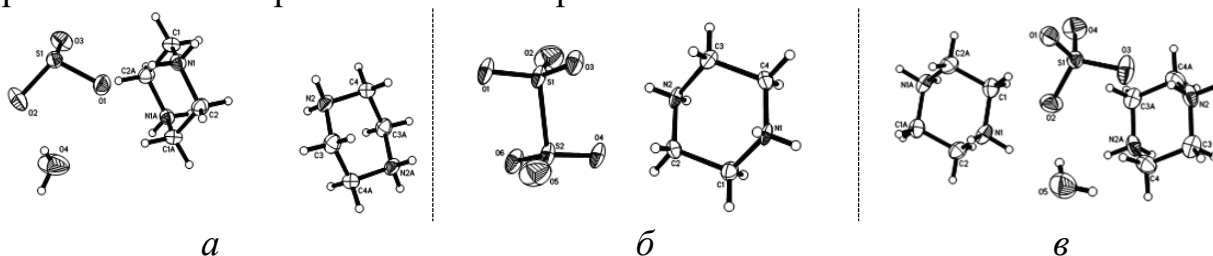


Рис. 8. Кристалічна структура  $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **26a** (a)  $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]\text{S}_2\text{O}_6$  **26b** (б) та  $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **26c** (в)

Гексаметилендіамонієві катіони у структурі виділеного дигідрату діамонієвого сульфату складу  $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**28**) 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 комірниці. Катіонні ланцюги утворюють розгалужену сітку водневих зв'язків переважно з сульфат-іонами.

У випадку триаміну  $\text{L}^{28}$  реалізуються дві змішані солі: триамонієвий дисульфїто-дитіонат (**29a**) та тригідрат триамонієвого дисульфїто-сульфата (**29b**), структура яких зображена на рис. 9.

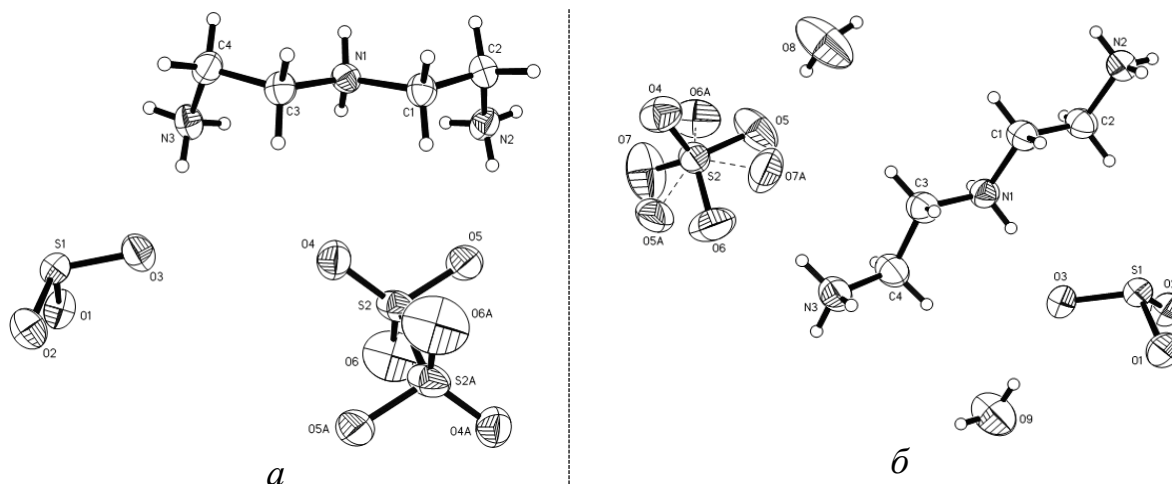


Рис. 9. Кристалічна структура  $[(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2(\text{SO}_3)_2\text{S}_2\text{O}_6$  (a) та  $[(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (б)

При взаємодії  $\text{SO}_2$  з водним розчином  $\text{L}^{22}$  утворюється лише одна сполука – моногідрат сульфату морфолінію (**30**), у структурі якого аніони і молекули води розташовуються в порожнинах між шарами катіонів, утворюючи тривимірну систему Н-зв'язків.

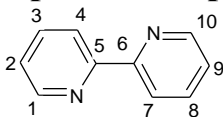
У мас-спектрах сполук **24**, **28**, суміші солей **29a**, **29b** та **29c** відзначено характерну для 1-*n*-алкіламінів дефрагментацію з утворенням іона  $[\text{CH}_2=\text{NH}_2]^+$ , пік якого має максимальну інтенсивність для сполук **24** та **28**. Характеристики продуктів фрагментації  $\text{L}^{25}$  у мас-спектрі суміші його амонієвих солей **26a**, **26b** та **26c** і табульованому мас-спектрі  $\text{L}^{25}$  знаходяться у хорошій відповідності. Подібне простежується з  $\text{L}^{24}$ ,  $\text{L}^{26}$  та  $\text{L}^{22}$ .

З систем  $\text{SO}_2 - \text{L}^{32} - \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SO}_2 - \text{L}^{12} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$  вперше виділено ван-дер-ваальсові клатрати складу  $[\text{SO}_2] \cdot [\text{L}^{32}]_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  (**31**),  $[\text{SO}_2] \cdot [\text{L}^{32}]_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_2$  (**32**) та  $[\text{SO}_2] \cdot [\text{L}^{12}]_3$  (**33**).

Згідно з даними  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц), сигнали всіх протонів ароматичного кільця у спектрах **31** і **32** зміщуються в область слабого поля щодо їх положення в спектрі  $\text{L}^{32}$  за рахунок впливу  $\text{SO}_2$  (табл. 3). Відносний вміст  $\text{SO}_2$  порівняно з  $\text{L}^{32}$  у сполуці **32** вище, ніж у **31**. Подібний ефект описано в літературі в разі утворення аніонного комплексу складу  $[\text{Au}(\text{L}^{32})\text{Cl}_2]^-$ . У зв'язку з цим спостерігається зниження електронної густини на атомах Н у сполуці **32** відносно **31** (табл. 3). Протонування атомів N не відбувається. У спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 100 МГц) сполук **31** і **32** сигнали СН атомів карбону, які не є сусідніми з атомами N, але, як і раніше, знаходяться в межах того ж самого гетероциклічного кільця (C(2), C(3), C(4), C(7), C(8) та C(9)), зміщені в слабе поле. На інших атомах С відбувається несподіване збільшення електронної густини, як і в спектрі описаного в літературі аніонного комплексу  $\text{L}^{32}$  з Au (III). Зазначені зміщення сигналів атомів С в область сильного (або слабого) поля посилюються при збільшенні вмісту  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  в отриманих сполуках.

Таблиця 3

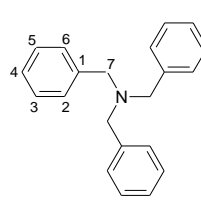
Дані  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрометрії  $\text{L}^{32}$  та продуктів **31** і **32** у ДМСО- $d_6$



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

Згідно з даними  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц), сигнали всіх протонів у спектрі **33** зміщуються в область сильного поля щодо їх положення в спектрі  $\text{L}^{12}$  (табл. 4). При цьому найбільша зміна електронної густини спостерігається на алкільних протонах. Протонування атомів N не відбувається, як і у випадку зі сполуками **31** та **32**. У спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ , 100 МГц) сполуки **33** сигнали алкільних атомів карбону та безпосередньо зв'язаних з ними арильних атомів C зміщені в слабе поле за рахунок впливу  $\text{SO}_2$  (табл. 4). На атомах карбону, що знаходяться в *орто*- і *пара*- положеннях щодо зв'язку  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{alk}}$ , відбувається збільшення електронної густини. Положення сигналів атомів C, що знаходяться в *мета*- положенні щодо зв'язку  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{alk}}$ , залишаються майже незмінними.

Таблиця 4

Дані  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрометрії  $\text{L}_{12}$  та продукту **33** у ДМСО- $d_6$ 


Положення атома	$\delta$ , м. ч. ( $J$ , Гц) $^1\text{H}$ ЯМР		$\delta$ , м. ч. ( $J$ , Гц) $^{13}\text{C}$ ЯМР	
	$\text{L}^{12}$	<b>33</b>	$\text{L}^{12}$	<b>33</b>
1	-	-	136,5 (C)	139,0 (C)
2,6	7,41 д( $J$ 6,9)	7,38 д( $J$ 7,9)	129,1(CH)	128,2(CH)
3,5	7,35 т( $J$ 6,9)	7,33 т( $J$ 7,9)	128,2(CH)	128,1(CH)
4	7,29 м	7,24 м	127,5(CH)	126,8(CH)
7	3,75 с	3,47 с	56,7 (CH <sub>2</sub> )	56,76(CH <sub>2</sub> )

Дані РСА для сполук **31** і **32** фіксують структуру  $\text{L}^{32}$ , охарактеризовану раніше; гостьові молекули  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  в цих випадках є рентгеноаморфними. Гостьові рентгеноаморфні молекули  $\text{SO}_2$  стабілізують  $\text{L}^{12}$  у вигляді моноклінної (простор. група  $P 2_1/c$ ,  $a = 8,9799(8)$ ,  $b = 8,8995(10)$ ,  $c = 21,744(3)\text{\AA}$ ,  $\beta = 95,058(9)^\circ$ ,  $V = 1730,94 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ) та ромбічної (простор. група  $P 2_12_12_1$ ,  $a = 8,6073(7)$ ,  $b = 8,6930(10)$ ,  $c = 23,575(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1763,96 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ) модифікацій при  $T = 293 \text{ K}$ . У Кембриджській базі даних раніше була зареєстрована лише моноклінна модифікація при  $120 \text{ K}$ . В обох указаних структурах відбуваються стеричні викривлення зв'язків та кутів за участю бензильного метилена.

Отримані сполуки **31**, **32** та **33** є типовими представниками ґратчастих клатратів: у кристалічну структуру  $\text{L}^{32}$  входять моно- і дигідрат  $\text{SO}_2$ ,  $\text{L}^{12} - \text{SO}_2$ , які взаємодіють з хазяйським каркасом за рахунок лише ван-дер-ваальсових сил. Крім того, хазяйські каркаси  $\text{L}^{32}$  та  $\text{L}^{12}$  не сприяють окисненню гостьових молекул  $\text{SO}_2$  киснем повітря, на відміну від систем за участю  $\text{L}^{21}$ , алкіламінів, бензиламінів, діамінів, триаміну та  $\text{L}^{22}$ .

Охарактеризовані сполуки **31** та **32** – перші представники молекулярних сполук гідратів оксиду сульфуру (IV) і гетероциклічної основи  $\text{L}^{32}$  зазначеного типу, на відміну від описаного в літературі адукту  $\text{SO}_2 \cdot \text{Py}$  (де Py – піридин), в якому реалізується взаємодія  $\text{S} \leftarrow \text{N}$ . З тетрагалогенідами силіцію

(більш жорсткими кислотами Льюїса, ніж  $\text{SO}_2$ )  $\text{L}^{32}$  утворює комплекси з переносом заряду, в яких реалізується  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  зв'язування.

Взаємодія у системах  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  супроводжується утворенням солей сульфурвмісних оксианіонів у разі органічних основ AM з такими значеннями констант основності:  $\text{L}^7$  ( $\text{p}K_a = 4,63$ ), етаноламіни ( $7,76 \leq \text{p}K_a \leq 9,85$ ), бензиламіни ( $8,52 \leq \text{p}K_a \leq 9,84$ ), алкіламіни ( $10,60 \leq \text{p}K_a \leq 10,77$ ),  $\text{L}^{43}$  ( $\text{p}K_a = 11,04$ ). З огляду на те, що продуктами взаємодії з більш низькоосновними  $\text{L}^{32}$  ( $\text{p}K_a = 4,34$ ) та  $\text{L}^{12}$  ( $\text{p}K_a = 3,63$ ) є ван-дер-ваальсові клатрати, значення  $\text{p}K_a = 4,63$  можна у першому наближенні вважати нижньою границею основності AM для реалізації солеутворення у вивчених реакційних системах (рис. 10).

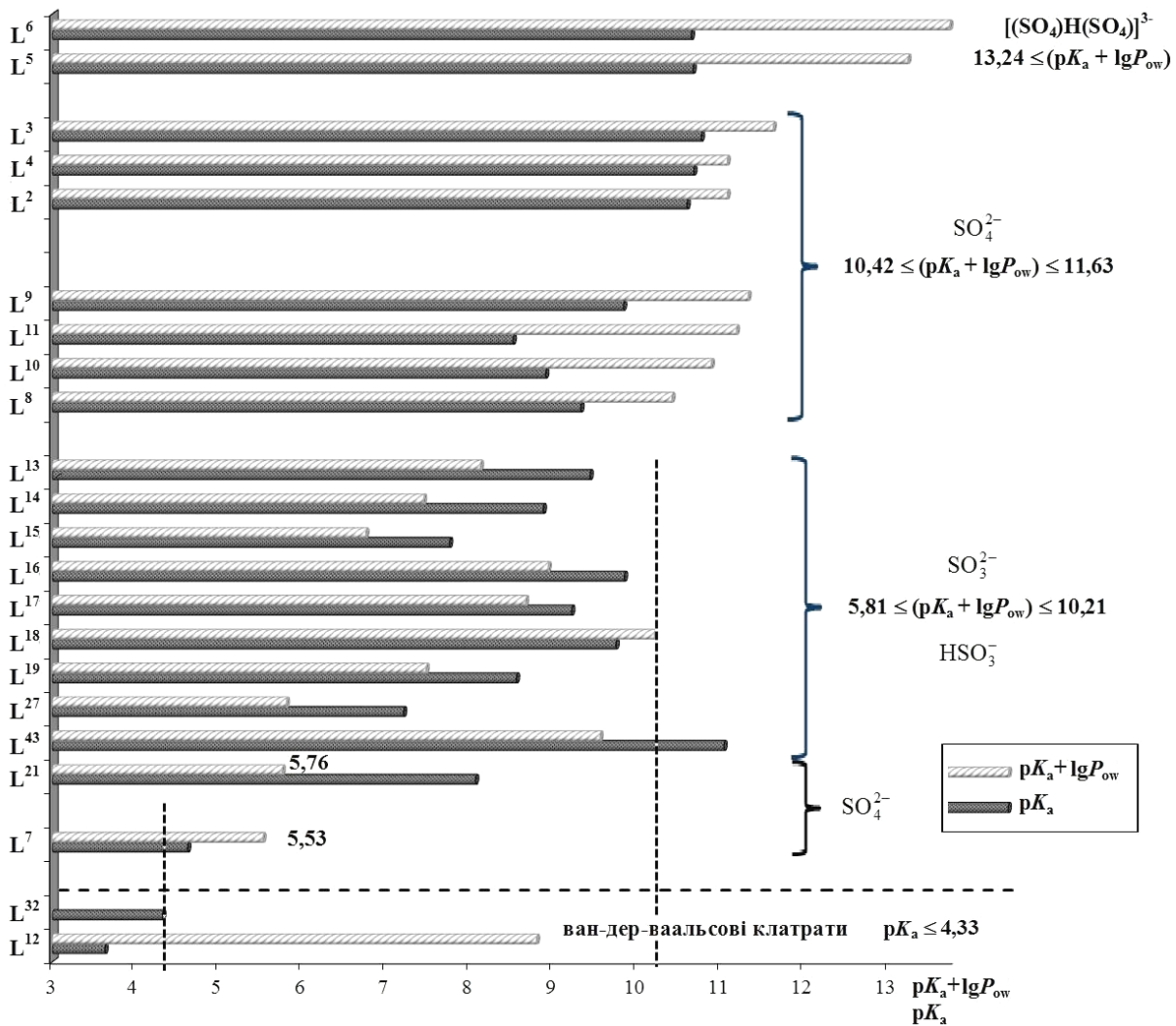


Рис. 10. Взаємозв'язок складу сульфурвмісних оксианіонів з основністю ( $\text{p}K_a$ ) та ліпофільністю ( $\lg P_{ow}$ ) амінів

При цьому для алкілмоноамінів з числом атомів карбону два і більше, для яких емпірична функція, що поєднує їхню основність та ліпофільність ( $\text{p}K_a + \lg P_{ow}$ ), більша, ніж 13,24, у реакційній суміші  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  (AM –  $\text{L}^5$  і  $\text{L}^6$ ) утворюються амонієві гідродисульфати (рис. 10); при  $10,42 \leq (\text{p}K_a + \lg P_{ow}) \leq 11,63$  (AM –  $\text{L}^2$ – $\text{L}^4$  і  $\text{L}^8$ – $\text{L}^{11}$ ) – сульфати;  $5,81 \leq (\text{p}K_a + \lg P_{ow}) \leq 10,21$



(AM – етаноламіни  $L^{13}$ – $L^{20}$ ) – внаслідок пригнічення сульфоокиснення виділені сульфіти і гідросульфіти, крім  $L^{21}$ .  $L^{21}$ , який у своїй молекулі містить найбільшу кількість донорів і акцепторів Н-зв'язків, у порівнянні з іншими етаноламінами, характеризується мінімальним значенням  $(pK_a + \lg P_{ow})=5,76$  і сприяє сульфоокисненню  $S(IV) \rightarrow S(VI)$ .

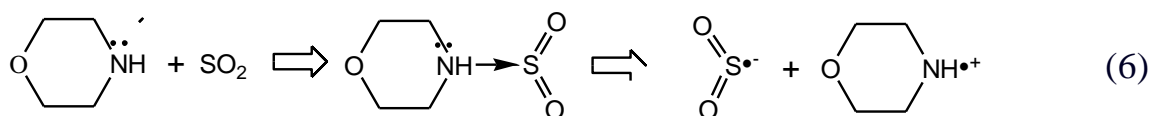
Згідно з літературними даними кислотно-основна дисоціація амонієвих катіонів піддається залежності термодинамічних функцій дисоціації для моноетаноламонію, діетаноламонію, їх N-метил і N-етил похідних від  $\lg P_{ow}$ . При цьому  $L^{21}$  і  $L^{15}$ , що мають максимальну гідрофільність у ряді досліджених етаноламінів, сильно відрізняються від останніх за числом молекул води, що безпосередньо входять до першої гідратної сфери їхніх молекул. У ряді  $L^{21}$ ,  $L^{13}$ ,  $L^{14}$ ,  $L^{15}$  число гідратації зростає.  $L^{21}$  (первинний амін) і  $L^{15}$  (третинний амін) по-різному діють на водні розчини  $SO_2$ .  $L^{15}$ , на відміну від  $L^{13}$ ,  $L^{14}$  і  $L^{16}$ , має висоложуючий ефект щодо оксиду сульфуру (IV) за рахунок конкуруючої гідратації, що сприяє гідролізові амонієвих сульфітних солей.  $L^{21}$  сприяє сульфоокисненню  $S(IV) \rightarrow S(VI)$ , на відміну від інших етаноламінів.

При взаємодії в системах  $SO_2 - L^{32} - H_2O$ ,  $SO_2 - L^{12} - H_2O$  та  $SO_2 - L^{12} - H_2O - C_6H_6$  не відбувається дисоціації  $SO_2 \cdot H_2O$  ( $pK_{a1} = 1,86$ ) з подальшим протонуванням N-атомів порівняно низькоосновних  $L^{32}$  ( $pK_a = 4,33$ ) та  $L^{12}$  ( $pK_a = 3,64$ ). Згідно з літературними даними значно сильніші порівняно з  $SO_2 \cdot H_2O$  мінеральні кислоти ( $H_2SiF_6$ ,  $HBr$  і  $HClO_4$ ) очікувано протонують  $L^{32}$  з утворенням відповідних амонієвих солей.

Грунтуючись на наведених вище результатах щодо досліджень систем з  $SO_2 - AM - H_2O - O_2$  і літературних даних, зроблено висновок, що спостережуване “автоокиснення”  $S(IV)$  перебігає за вільнорадикальним механізмом. Оксид сульфуру (IV) при розчиненні у воді утворює моногідрат [рівняння (1)], продуктами дисоціації якого є гідросульфіт-, піросульфіт- і сульфіт-іони [рівняння (2)-(4)]. Зародження ланцюга може відбуватися внаслідок розпаду піросульфіт-іону [рівняння (5)].

Згідно з літературними даними,  $SO_2$  з AM (зокрема з  $L^{22}$ )

утворює комплекси з переносом заряду, які також є джерелами вільних радикалів:



Продовження ланцюга перебігає відповідно до рівнянь (7)-(14). У системах з утворенням амонієвих дитіонатів обрив ланцюга зумовлено реакцією (15). Відсутність у препаративно виділених продуктах піросульфіту вказує на перебіг реакції (16).



На користь реалізації реакцій (9), (12), (13) і (16) свідчить виділення індивідуальних амонієвих сульфатів з  $L^1-L^4$ ,  $L^7-L^{11}$ ,  $L^{21}-L^{23}$ ,  $L^{26}$ ,  $L^{29}$ ; реакції (15) – дитіонатів **25b**, **26b** і **29a** у складі сумішей.

**Розділ 4** присвячений аналізу результатів іон-молекулярних рівноваг в системах  $SO_2 - H_2O$  та  $SO_2 - AM - H_2O$  (AM – етаноламіни, діаміни, поліаміни та деякі аміді).

У результаті обробки даних кондуктометричного дослідження системи  $SO_2 - H_2O$  при  $283 \div 303$  К розраховано ентальпію ( $\Delta H^\#$ ) та ентропію ( $\Delta S^\#$ ) активації електропровідності ( $\lambda$ ) за рівняннями (17) – (19). Встановлено, що процес дисоціації сірчистої кислоти в області концентрації  $0,020 \leq Q_{SO_2} \leq 0,150$  М ендотермічний. Складові вказаного процесу, що визначаються ентальпією ( $\Delta H^\#$ ) та ентропією ( $\Delta S^\# \cdot T$ ), взаємно компенсують одна одну згідно рівняння (20), що відповідає наявності компенсаційного ефекту.

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (17) \quad \Delta S^\# = -205,8 + 19,15 \cdot \lg \lambda / T + E_a / T \quad (19)$$

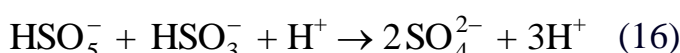
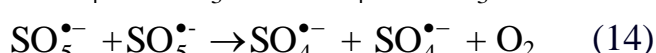
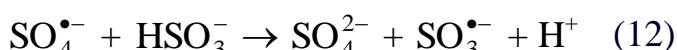
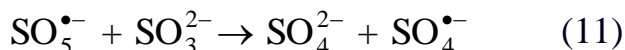
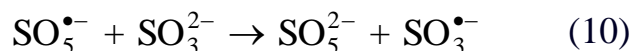
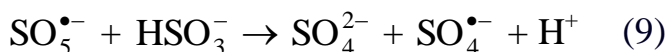
$$\Delta H^\# = E_a - R \cdot T \quad (18) \quad \Delta H^\# = -57710 + 292,5 \cdot \Delta S^\# \quad (20)$$

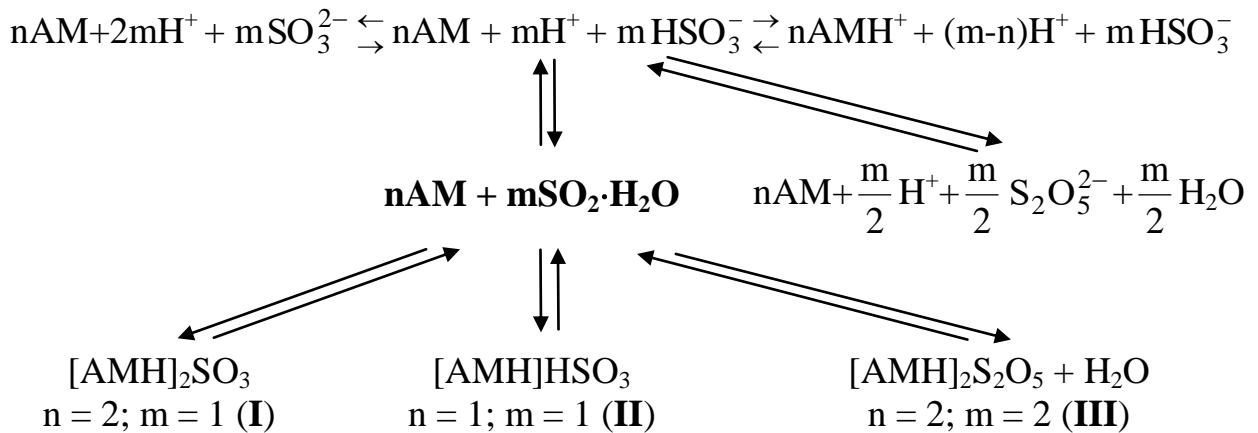
Граничні електропровідності водних розчинів  $SO_2$ , на відміну від водних розчинів сильних електролітів ( $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$  і  $K_2TeO_4$ ), мають складнішу температурну залежність, що зумовлено механізмом дисоціації-асоціації та різноманіттям йонних форм, що знаходяться у системі  $SO_2 - H_2O$ .

Склад утворених амонієвих сульфатів, гідросульфатів та піросульфатів у системах  $SO_2 - AM - H_2O$  (AM =  $L^{13}-L^{19}$ ,  $L^{22}-L^{25}$  і  $L^{27}-L^{31}$ ) визначали за положенням максимумів на диференційних рН-метричних кривих титрування (наприклад, рис. 11б), мінімумів – диференційних редокс-метричних кривих. Дані кондуктометричного титрування ( $\Delta \kappa = f(Q_{SO_2})$  залежності) у цілому узгоджуються з результатами потенціометрії.

Процес автоокиснення сульфату в лужних середовищах за вільнорадикальним механізмом за участю етаноламінів не перебігає. Проведення експерименту з оцінки стійкості до окиснення сульфатних сполук на повітрі у системах  $SO_2 - AM - H_2O$  (AM =  $L^{13}-L^{20}$  і  $L^{31}$ ) показало, що протягом тривалого часу (до трьох років) сульфат-іони та дитіонат-іони не утворюються.

На основі отриманих та літературних даних процеси, які перебігають у водних розчинах етаноламінів ( $L^{13}-L^{19}$ ) з  $SO_2$  ( $Q_{SO_2} = 5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-1}$  М; рН =  $1,00 \div 11,00$ ; T =  $273 \div 313$  К), можна описати схемою 2. Зазначена взаємодія





супроводжується утворенням у розчинах сульфітів (I), гідросульфітів (II) та піросульфітів (III) відповідних етаноламонійних катіонів. Зв'язування у катіон-аніонних асоціатах I – III відбувається за рахунок електростатичної взаємодії та міжіонних водневих зв'язків. Для отримання математичної моделі процесів виходили із закону діючих мас, умови матеріального балансу і електронейтральності та правила адитивності.

З використанням даних рН-метрії розраховано молекулярний та йонний склад систем SO<sub>2</sub> – AM – H<sub>2</sub>O (AM: L<sup>13</sup>–L<sup>19</sup>, L<sup>22</sup>–L<sup>25</sup> і L<sup>27</sup>–L<sup>31</sup>). Залежності від'ємного десятичного логарифму умовних констант утворення (pβ<sub>i</sub>) етаноламонійних сульфітів від йонної сили розчинів (μ, М) мають лінійний характер і описуються рівнянням (21), параметри якого наведені в табл. 5.

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \quad (21)$$

За відносною стійкістю етаноламонійні сульфіти у водних розчинах (значення A<sub>i</sub> у табл. 5) в залежності від AM можна розташувати у ряд: L<sup>16</sup> (9,85) > L<sup>13</sup> (9,44) > L<sup>14</sup> (8,88) > L<sup>19</sup> (8,56) > L<sup>15</sup> (7,76). Наведений порядок амінів у ряді корелює з їх основністю (у дужках – pK<sub>a</sub>). Для амонієвих сульфітів зміна стійкості пов'язана з температурою антибатною залежністю. При зістав-

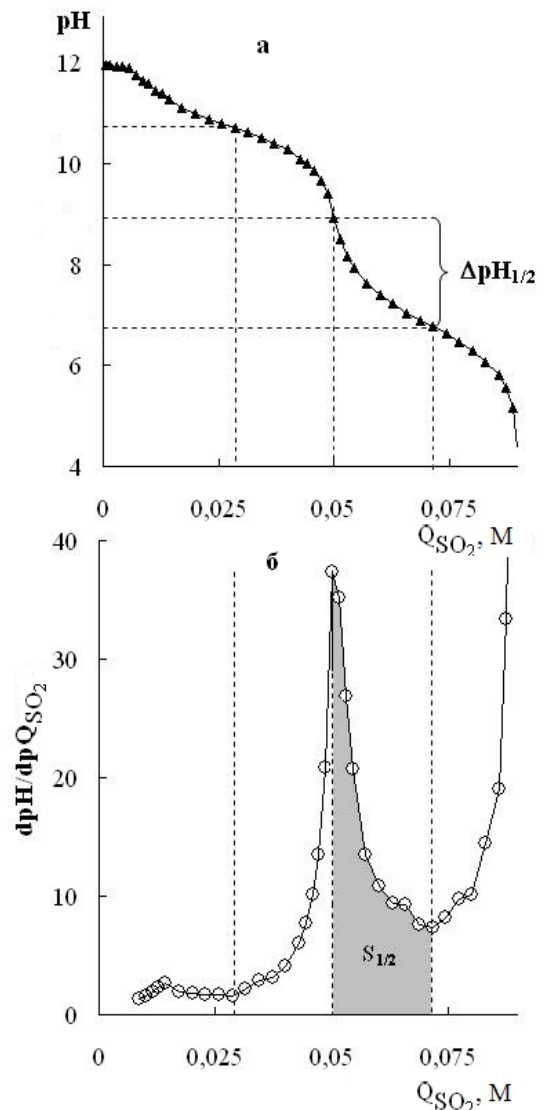


Рис. 11. Інтегральна (а) та диференціальна (б) рН-метричні криві титрування водного 0,1 М розчину L<sup>13</sup> газоподібним SO<sub>2</sub> при 283 К.

ленні характеристик рН-метрії: висоти ділянки інтегральної кривої рН-метричного титрування, що знаходиться між точкою середини стрибка титрування та його кінцем ( $\Delta pH_{1/2}$ ) (рис. 11а), значення 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. 11б) – і відносною стійкістю амонієвих сульфідів ( $\beta_1$ ) виявлені наступні кореляції (рис. 12).

Згідно з отриманими даними (рис. 12), величини максимумів на диференційних кривих титрування змінюються симбатно з характеристиками міцності сульфідних сполук ( $p\beta_1$ ); подібний взаємозв'язок спостерігається між площами піків на диференційних кривих титрування та  $p\beta_1$ .

Симбатний характер зміни величин максимумів на диференційних кривих титрування зі стійкістю утворених амонієвих сульфідів (рис. 12б) і основністю ( $pK_a$ ) дозволяє зробити висновок, що суттєвий внесок у стабілізацію зазначених іонних асоціатів вносять кулонівські взаємодії.

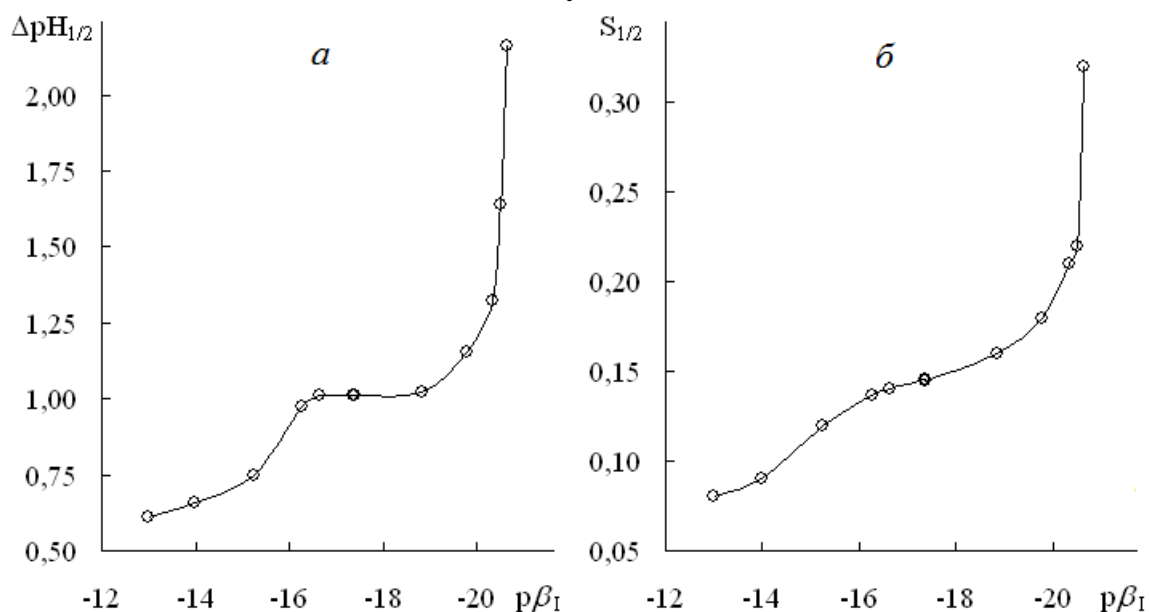


Рис. 12. Залежності  $\Delta pH_{1/2}$  (а) та  $S_{1/2}$  (б) від  $\beta_1$ .

У даному випадку диференційна крива рН-метричного кислотно-основного титрування поблизу екстремумів (максимумів; рис. 11б) не симетрична. При аналізі експериментальних даних не знайдено залежності між по-

Таблиця 5

Параметри рівняння (21) для умовних констант утворення етаноламонійних сульфідів

AM	T, K	$A_i$	$B_i$	$r^2$	n
$L^{16}$	293	-20,43	100,4	0,998	12
	313	-17,37	162,8	0,994	12
$L^{13}$	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
$L^{14}$	293	-17,38	143,5	0,998	13
	313	-13,00	48,9	0,941	8
$L^{19}$	293	-16,28	136,2	0,998	14
$L^{15}$	293	-15,23	190,3	0,964	13
	313	-13,98	200,2	0,935	13

вною площею поверхні під диференційною кривою рН-метричного титрування і константою  $\beta_1$ . Це пов'язано з реалізацією гідролітичних процесів у досліджуваній системі. Отримані дані (рис. 12) можуть бути використані при розробці методики експресної оцінки відносної стійкості амонієвих сульфідів.

У випадку N,N-діалкілпохідних  $L^{13}$  ( $L^{17}$ ,  $L^{18}$ ) і  $L^{22}$  на інтегральних рН-метричних кривих відзначено два стрибка, а на диференційних – два максимуми при співвідношеннях  $SO_2 : AM \approx 0,4 : 1,0$  та  $SO_2 : AM \approx 0,7 : 1,0$ , що менше очікуваних  $0,5 : 1,0$  і  $1,0 : 1,0$ , відповідно.

Для систем з  $L^{23}$  положення перших максимумів на диференційних рН-метричних кривих (табл. 6) збігаються при мольному співвідношенні  $SO_2 : AM = 1,0 : 2,0$  ( $C_{AM} = 0,05$  і  $0,10$  М; рН  $8,5 \div 9,5$ ;  $T = 283 \div 303$  К), що відповідає утворенню сульфиту моноамонієвої солі  $[H_2NCH_2CH_2NH_3]_2SO_3$ .

Таблиця 6

**Характеристики максимумів на диференційних рН-метричних кривих титрування водних розчинів етилендіаміну та його похідних газоподібним оксидом сульфуру (IV)**

$C_{AM}^0$ , М	Т, К	1-ий ефект		2-ий ефект	
		$SO_2 : AM$	$dpH/dpQ_{SO_2}$	$SO_2 : AM$	$dpH/dpQ_{SO_2}$
етилендіамін ( $L^{23}$ )					
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 ( $L^{23}$ )					
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 ( $L^{25}$ )					
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 ( $L^{28}$ )					
0,10	293	2,0 : 3,0	20,20	2,0 : 1,0	36,1
поліетиленполіамін ( $L^{31}$ )*					
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.

Другі ефекти на рН-метричних кривих титрування спостерігаються при співвідношенні  $SO_2 : AM = 3,0 : 2,0$  (табл. 6). Їх поява пов'язана з утворенням змішаної солі – сульфито-гідросульфиту  $[H_3NCH_2CH_2NH_3](SO_3) \cdot [H_3NCH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$ . Тобто, за рахунок протонування один N-атом зв'язується у су-

льфїтну форму, а другий – у гїдросульфїтну. При цьому співвїдношення S : N = 3,0 : 4,0. Подїбна поведїнка рН-метричних кривих спостерїгається і з їншими представниками 1,2-дїамїнів ( $L^{24}$ ,  $L^{25}$ ,  $L^{27}$ ).

Для системи з  $L^{28}$  на диференційній рН-метричній кривїй спостерїгається два максимуми, що вїдповїдають співвїдношенню  $SO_2$  : AM = 0,67 та 2,00 (рН 8,00 і 3,20; T = 293 K). Оскїльки до складу  $L^{28}$  входить три атома аїнного N, то вїдбувається часткове його спрацьовування, у результатї чого утворюються дїамонїєвї гїдросульфїт і пїросульфїт складу  $[H_3NCH_2CH_2NH-CH_2CH_2NH_3](HSO_3)_2$  і  $[H_3NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_3](S_2O_5)$ , вїдповїдно. При цьому співвїдношення S : N = 2,0 : 3,0. У випадку з  $L^{31}$  вїдмїчено утворення сполук при співвїдношеннях S : N = 1,0 : 5,0 та 1,0 : 2,0. Останнє вїдповїдає утворенню амонїєвого сульфїту  $[NH_3(CH_2CH_2NH_2)_n-H]_2(SO_3)_{n+1}$  (n = 4–6).

Положення плато і екстремумів на їнтегральних редоксметричних кривих у першому наблїженнї збїгається з положенням максимумів на вїдповїдних диференційних рН-метричних кривих. Крім того, з'являються додатковї ефекти (екстремум і плато) для  $L^{23}$ – $L^{25}$  при співвїдношеннї S : N = 1,0 : 2,0, вїдповїднї утворенню дїамонїєвих сульфїтїв  $[AMH_2](SO_3)$ . У випадку з  $L^{28}$  реалїзується додатково тїамонїєвий гїдросульфїт  $[AMH_3](HSO_3)_3$  або пїросульфїт  $[AMH_3]_2(S_2O_5)_3$  при співвїдношеннї S : N = 3,0 : 3,0.

Утворення продуктів молекулярного складу  $SO_2 \cdot (AM)_2 \cdot (H_2O)_n$  (IV) та  $SO_2 \cdot AM \cdot (H_2O)_m$  (V) є характерним для  $L^{37}$  при 278 та 293 K. Ациклїчні амїди (у тому числї  $L^{34}$ ,  $L^{36}$ ,  $L^{38}$ – $L^{40}$  і  $L^{42}$ ), на вїдмїну вїд  $L^{37}$ , при 293 K утворюють сполуки складу  $(AM)_2 \cdot HOSO_2^-$  (VI) і  $(AM)_4 \cdot S_2O_5^{2-}$  (VII) аїонного типу. Це також пов'язано з екрануючим ефектом етїленового фрагменту в структурї  $L^{37}$ , що перешкоджає координації аїонїв до карбону карбонїльної групи. У водних розчинах  $L^{34}$ ,  $L^{36}$ – $L^{40}$  і  $L^{42}$  з  $SO_2$  реалїзуються також продукти молекулярного складу V при 293 K.

У результатї зїставлення отриманих (табл. 7) та лїтературних даних встановлено, що при 293 K для  $L^{42}$  вїдносна стїйкїсть сполуки V менша, нїж для карбамїду ( $\lg \beta_V^T = 1,29$ ). Сполуки аїонного типу VI і VII з карбамїдом ( $\lg \beta_{VI}^T = 4,40$ ;  $\lg \beta_{VII}^T = 8,42$ ) менш стїйкї, нїж з його тїоаналогом  $L^{42}$ . N,N'-дїметїлування  $L^{38}$  з утворенням  $L^{39}$  призводить до зменшення значень умовних термодинамїчних констант утворення сполук VI і VII і пїдвищення значень вказаних констант для сполук складу V, тодї як у випадку з карбамїдом спостерїгається вїдносне змїцнення сполук аїонного типу та послаблення продуктів молекулярного типу. Реакційна здатнїсть AM до утворення сполук молекулярного складу V у водних розчинах зростає

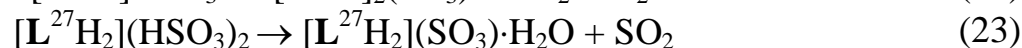
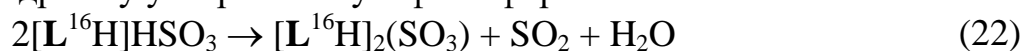
Таблиця 7  
Значення умовних  
термодинамїчних констант  
при 293 K

AM	$\lg \beta_V^T$	$\lg \beta_{VI}^T$	$\lg \beta_{VII}^T$
$L^{34}$	0,07	6,72	11,59
$L^{36}$	-0,24	4,36	8,27
$L^{37}$	0,93	-	-
$L^{38}$	-0,48	7,24	13,5
$L^{39}$	0,95	5,33	9,47
$L^{40}$	1,02	6,39	11,39
$L^{42}$	-1,43	5,54	10,27

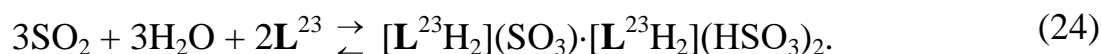
у ряді  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2 < \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2 < \text{NH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2 < \text{NH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5 < \text{OC}(\text{NHCH}_2)_2 < \text{CH}_3\text{NHCONHCH}_3 < \text{CH}_3\text{NHCONHCH}_3 < (\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2 < \text{NH}_2\text{CONH}_2$  при 293 К.

Зіставлення даних рН-, редокс- та кондуктометричного вивчення систем  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$  (розділ 4) з результатами дослідження продуктів взаємодії в системах  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  (розділ 3) наведено в табл. 8.

При хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами етаноламінів кінцевими продуктами взаємодії є амонієві гідросульфіти ( $\text{S} : \text{N} = 1,0 : 1,0$ ), які при ізотермічному випаровуванні води на повітрі (окрім  $\text{L}^{16}$  та  $\text{L}^{27}$ ) виділяються в індивідуальному стані ( $\text{L}^{13}-\text{L}^{16}$ ) або у вигляді відповідних дигідратів ( $\text{L}^{17}$  та  $\text{L}^{18}$ ). Найбільш високоосновні у вивченому ряді аміноспиртів  $\text{L}^{16}$  та  $\text{L}^{27}$  внаслідок гідролізу утворюють сульфітні форми:



При поглинанні  $\text{SO}_2$  водним розчином  $\text{L}^{23}$  утворюється змішана сіль:



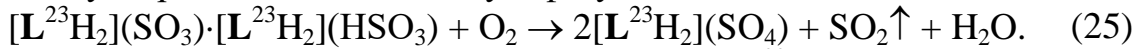
Таблиця 8

**Характеристика продуктів взаємодії в системах  
 $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$**

AM	$\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}^1$		$\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2^2$			
	S : N	Формула	Формула	Сполука (мольн.%)	Фсо <sup>3</sup>	S : N
$\text{L}^{16}$	1 : 1	$[\text{L}^{16}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{16}\text{H}]_2\text{SO}_3$	<b>13</b>	+4	1 : 2
$\text{L}^{13}$		$[\text{L}^{13}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{13}\text{H}](\text{HSO}_3)$	<b>12</b>	+4	1 : 1
$\text{L}^{14}$		$[\text{L}^{14}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{14}\text{H}](\text{HSO}_3)$	<b>14</b>	+4	1 : 1
$\text{L}^{19}$		$[\text{L}^{19}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{19}\text{H}](\text{HSO}_3)$	<b>15</b>	+4	1 : 1
$\text{L}^{15}$		$[\text{L}^{15}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{15}\text{H}](\text{HSO}_3)$	<b>16</b>	+4	1 : 1
$\text{L}^{17}$		$[\text{L}^{17}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{17}\text{H}](\text{HSO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>17</b>	+4	1 : 1
$\text{L}^{18}$		$[\text{L}^{18}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{18}\text{H}](\text{HSO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>18</b>	+4	1 : 1
$\text{L}^{22}$		$[\text{L}^{22}\text{H}](\text{HSO}_3)$	$[\text{L}^{22}\text{H}]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>30<sup>4</sup></b>	+6	1 : 2
$\text{L}^{23}$		3 : 4 (0,75)	$[\text{L}^{23}\text{H}_2]\text{SO}_3 \cdot [\text{L}^{23}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$	$[\text{L}^{23}\text{H}_2]\text{SO}_4$	<b>24<sup>4</sup></b>	+6
$\text{L}^{24}$	$[\text{L}^{24}\text{H}_2]\text{SO}_3 \cdot [\text{L}^{24}\text{H}]_2(\text{HSO}_3)_2$		$[\text{L}^{24}\text{H}_2]\text{SO}_4$ $[\text{L}^{24}\text{H}](\text{S}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>25a(51,2)<sup>4</sup></b> <b>25b(48,3)<sup>4</sup></b>	+6 +5	3 : 4
	$\text{L}^{25}$		$[\text{L}^{25}\text{H}_2](\text{SO}_3) \cdot [\text{L}^{25}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$	$[\text{L}^{25}\text{H}_2]\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{L}^{25}\text{H}_2]\text{S}_2\text{O}_6$ $[\text{L}^{25}\text{H}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>26a(77,5)<sup>4</sup></b> <b>26b(6,9)<sup>4</sup></b> <b>26c(15,6)<sup>4</sup></b>	+4 +5 +6
$\text{L}^{27}$			$[\text{L}^{27}\text{H}_2]\text{SO}_3 \cdot [\text{L}^{27}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$	$[\text{L}^{27}\text{H}_2](\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>21<sup>4</sup></b>	+4
$\text{L}^{28}$	2 : 3 (0,67)		$[\text{L}^{28}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$	$[\text{L}^{28}\text{H}_3]_2(\text{SO}_3)_2\text{S}_2\text{O}_6$ $[\text{L}^{28}\text{H}_3]_2(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<b>29a(81,1)<sup>4</sup></b> <b>29b(18,9)<sup>4</sup></b>	+4,+5 +4,+6
$\text{L}^{31}$	1 : 2	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n\text{H}]_2(\text{SO}_3)_{n+1}$ ( $n=4-6$ )			+4	1 : 2

<sup>1</sup>у водних розчинах за даними рН-, редокс- та кондуктометрії; <sup>2</sup>у препаративно виділених зразках; <sup>3</sup>Фсо – формальний ступінь окиснення; <sup>4</sup>за даними РСА та РФА

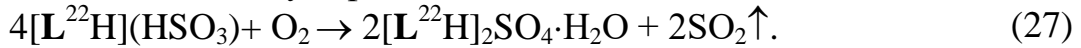
Очевидно, у процесі витримування реакційної суміші  $\text{SO}_2 - \text{L}^{23} - \text{H}_2\text{O}$  на повітрі відбувається випаровування води з одночасним сульфоокисненням та гідролізом з утворенням амонієвого сульфату **24**:



У результаті хемосорбції  $\text{SO}_2$  водним розчином  $\text{L}^{22}$  утворюється амонієвий гідросульфід:



який при витримуванні на повітрі внаслідок сульфоокиснення та гідролізу перетворюється на амонієвий сульфат **30**:

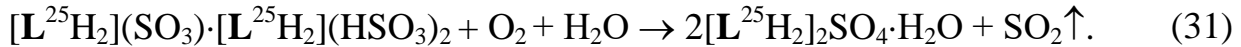
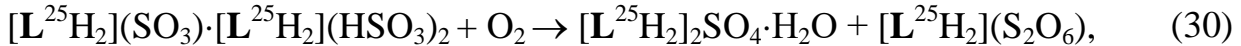
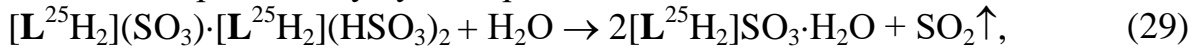


У випадку реакційної системи  $\text{SO}_2 - \text{L}^{24} - \text{H}_2\text{O}$  утворюється змішана сіль  $[\text{L}^{24}\text{H}_2](\text{SO}_3) \cdot [\text{L}^{24}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$ , яка в результаті сульфоокиснення переходить у приблизно еквімолярну суміш двох солей **25a** та **25b** (табл. 8):

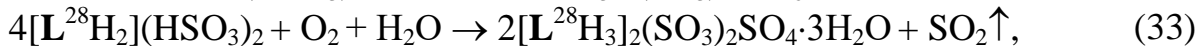
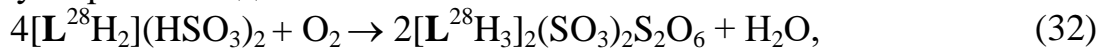


при цьому співвідношення S : N залишається майже незмінним (табл. 8).

При взаємодії  $\text{SO}_2$  з водним розчином  $\text{L}^{25}$  (подібно  $\text{L}^{23}$  та  $\text{L}^{24}$ ) утворюється змішана сіль  $[\text{L}^{25}\text{H}_2](\text{SO}_3) \cdot [\text{L}^{25}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$ , яка в результаті гідролізу та сульфоокиснення переходить у суміш трьох солей **26a**, **25b** та **25c**:



При хемосорбції  $\text{SO}_2$  водним розчином  $\text{L}^{28}$  утворюється амонієвий гідросульфід  $[\text{L}^{28}\text{H}_2](\text{HSO}_3)_2$ , в якому, очевидно, містяться протоновані термінальні атоми нітрогену, подібно описаному в літературі сульфиту  $[\text{L}^{28}\text{H}_2](\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . У процесі витримування реакційної суміші  $\text{SO}_2 - \text{L}^{28} - \text{H}_2\text{O}$  на повітрі утворюються дві змішані солі:



причому ступінь перетворення за реакцією (32) у 4,3 рази більша, ніж за реакцією (33).

Процес автоокиснення сульфиту в лужних середовищах за вільнорадикальним механізмом за участю  $\text{L}^{31}$ , як і у випадку етаноламінів, не перебігає. У зразку, отриманому з системи  $\text{SO}_2 - \text{L}^{31} - \text{H}_2\text{O}$  шляхом ізотермічного випаровування при кімнатній температурі на повітрі до повного видалення води, сульфат-іонів та дитіонат-іонів не виявлено.

Етаноламіни (окрім  $\text{L}^{21}$ ) повністю інгібують процес “автоокиснення” сульфурі (IV), так як вони, згідно з літературними даними, є пастками вільних радикалів; представники N-похідних  $\text{L}^{23}$  ( $\text{L}^{24}$  і  $\text{L}^{25}$ ) частково інгібують – процес припиняється на стадії утворення амонієвих дитіонатів; у разі алкіламінів, бензиламінів утворюються амонієві сульфати. Збільшення числа аміногруп шляхом уведення до молекули  $\text{L}^{23}$  додаткового аміноетиленового фрагменту, замість амінного атома Н (з утворенням  $\text{L}^{28}$ ), також спричинює част-



кове пригнічення вказаних процесів. Поліетиленполіаміни загальної формули  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{-H}$  ( $n=4-6$ ) зв'язують оксид сульфуру (IV) в амонієві сульфїти, які не піддаються окисненню киснем повітря.

У розділі 5 досліджено хемосорбції  $\text{SO}_2$  за статичних умов водою і водними (0,1 М) розчинами етаноламінів ( $\text{L}^{13}-\text{L}^{16}$ ) при 298 К та парціальному тиску  $\text{SO}_2$  ( $p_{\text{SO}_2}$ ) 3,33 ÷ 26,6 кПа.

Розроблено математичні моделі, що описують газорідинну рівновагу в системах  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$ . На відміну від попередників дані моделі враховують наявність у системах піросульфїт-іонів та амонієвих солей сульфур(IV)вмісних оксианіонів.

З усіх хемосорбційних систем  $\text{AM} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 13), тільки з  $\text{L}^{15}$  поглинальна ємність реалізується менш очікуваної (0,10 М) при  $p_{\text{SO}_2} < 13,3$  кПа, що обумовлено гідролізом амонієвих солей. У всіх інших випадках повна статична ємність перевищує очікувану (до 3,4 раз); хемосорбційна рівновага досягається при  $\text{pH} < 3,2$ . Із зростанням основності у ряді етаноламінів:  $\text{L}^{15} < \text{L}^{14} < \text{L}^{13}$  – збільшується їхня поглинальна ємність щодо  $\text{SO}_2$ . N-метилування  $\text{L}^{13}$  з переходом до  $\text{L}^{16}$  супроводжується збільшенням значення  $\text{pK}_a$  основи, але при цьому спостерігається зниження його поглинальної ємності.

На основі отриманих даних були побудовані діаграми компонентного складу вивчених систем, розраховані значення умовних концентраційних констант утворення для асоціатів II та III. Оскільки в умовах експерименту  $[\text{L}^{15}\text{H}](\text{HSO}_3^-)$  необоротно гідролізується, то з пониженням основності у ряду етаноламінів:  $\text{L}^{16} - \text{L}^{13} - \text{L}^{14} - \text{L}^{15}$  – зменшується відносна стійкість у водних розчинах амонійових гідросульфїтів (табл. 9) при 298 К, подібно амонійовим сульфїтам при 293 К.

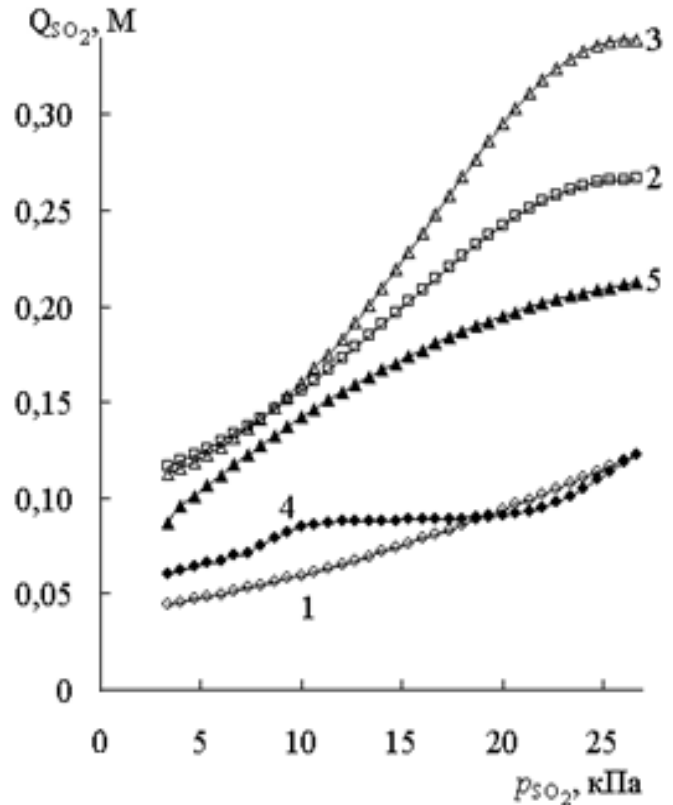


Рис. 13. Ізотерми хемосорбції  $\text{SO}_2$  водою (1) і водними розчинами етаноламінів при 298 К.  $C_{\text{AM}}^0 = 0,1$  М; AM:  $\text{L}^{13}$  (2),  $\text{L}^{14}$  (3),  $\text{L}^{15}$  (4),  $\text{L}^{16}$  (5).

Таблиця 9  
Залежність умовних термодинамічних констант утворення сполук II та III при 298 К від основності етаноламінів

AM	$\text{pK}_a$	$\lg \beta_{\text{II}}^T$	$\lg \beta_{\text{III}}^T$
$\text{L}^{16}$	9,85	7,09±0,18	15,73±0,08
$\text{L}^{13}$	9,44	5,76±0,25	9,59±0,37
$\text{L}^{14}$	8,88	5,28±0,05	13,38±0,04
$\text{L}^{15}$	7,76	-	-



Зроблено оцінку вкладу хімічної ( $\eta$ ) та фізичної ( $H_{\text{SO}_2}$ ) складових у загальну розчинність  $\text{SO}_2$  ( $H_{\text{S(IV)}}^*$ ) у хемосорбційних системах:

$$H_{\text{S(IV)}}^* = H_{\text{SO}_2} \cdot \eta, \quad (34)$$

$$\eta = \frac{Q_{\text{SO}_2}}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + 2K^* \cdot \frac{K_1^2 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} + \beta_1 \cdot [\text{AM}]^2 + \beta_{\text{II}} \cdot [\text{AM}] + \beta_{\text{III}} \cdot [\text{AM}]^2 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]. \quad (35)$$

При однаковому значенні рН в області утворення амонієвих сульфідів (при рН > 8,0) величина  $\eta$  підвищується у ряді:  $\mathbf{L}^{16} \approx \mathbf{L}^{13} < \mathbf{L}^{14} < \mathbf{L}^{15}$ . Представлений порядок амінів пов'язаний з їхньою основністю (табл. 9) антибатною залежністю. В області утворення амонієвих гідросульфідів та піросульфідів (при  $2,75 < \text{pH} < 7,0$ ) за значенням  $\eta$  етаноламіни розташовуються у зворотному порядку:  $\mathbf{L}^{16} > \mathbf{L}^{13} \geq \mathbf{L}^{14} > \mathbf{L}^{15}$ . Даний порядок АМ корелює з їхньою основністю і термодинамічними константами стійкості амонієвих гідросульфідів (табл. 9). В області  $Q_{\text{SO}_2} > 0,1$  М природа етаноламіну істотно не впливає на значення  $\eta$ , як і при рН < 2,40 (крім  $\mathbf{L}^{15}$ ).

Підвищення  $p_{\text{SO}_2}$  (в області  $3,33 \div 26,66$  кПа) призводить до зменшення фізичної сорбції  $\text{SO}_2$  чистою водою (рис. 14, крива 1); у системі з  $\mathbf{L}^{15}$  – навпаки – до збільшення (крива 4). У системах з  $\mathbf{L}^{13}$ ,  $\mathbf{L}^{14}$  і  $\mathbf{L}^{16}$  (криві 2, 3 і 5) із збільшенням  $p_{\text{SO}_2}$  значення  $H_{\text{SO}_2}$  збільшуються, досягаючи своїх максимальних значень ( $5,20 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{Па}^{-1}$  при 20,66 кПа,  $7,90 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{Па}^{-1}$  при 22,00 кПа та  $3,66 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{Па}^{-1}$  при 18,00 кПа, відповідно), а потім зменшуються. При цьому залежно від  $p_{\text{SO}_2}$   $\mathbf{L}^{13}$ ,  $\mathbf{L}^{14}$  і  $\mathbf{L}^{16}$  по відношенню до розчинності  $\text{SO}_2$  у воді мають як висолуючий ефект (значення  $H_{\text{SO}_2}$  у водному розчині АМ нижче, ніж у чистій воді, при тому самому  $p_{\text{SO}_2}$ ), так і всолуючий (значення  $H_{\text{SO}_2}$  у водному роз-

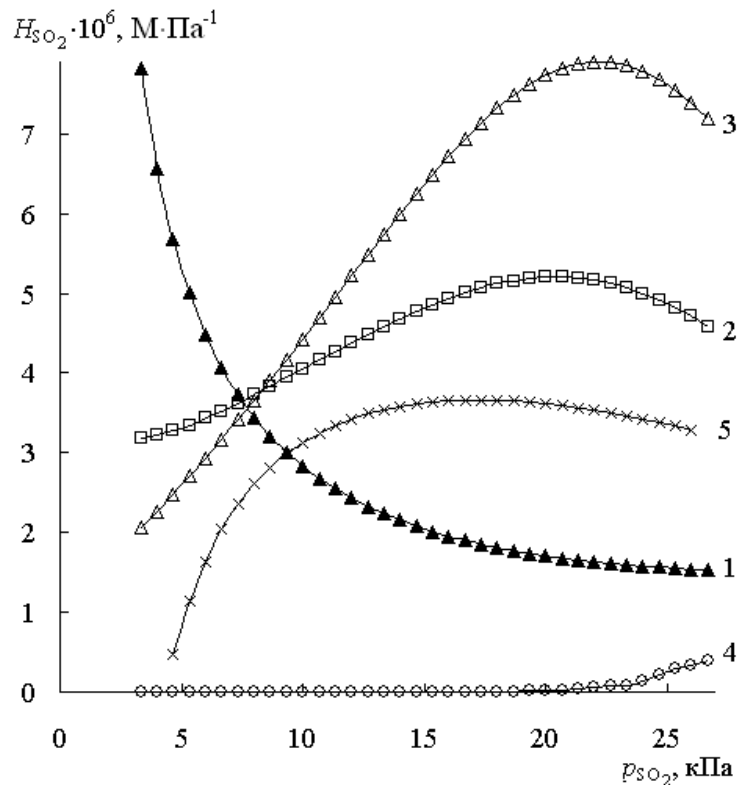


Рис. 14. Залежності  $H_{\text{SO}_2}$  від парціального тиску  $\text{SO}_2$  у ГПС ( $p_{\text{SO}_2}$ ) у системах  $\text{SO}_2\text{--H}_2\text{O}$  (1) та  $\text{SO}_2\text{--AM--H}_2\text{O}$  (2–5) при 298 К.  $C_{\text{AM}}^0 = 0,1$  М; АМ:  $\mathbf{L}^{13}$  (2),  $\mathbf{L}^{14}$  (3),  $\mathbf{L}^{15}$  (4),  $\mathbf{L}^{16}$  (5).

чині АМ вище, ніж в чистій воді, при тому самому  $p_{\text{SO}_2}$ ), тобто як перешкоджають, так і сприяють гідратації  $\text{SO}_2$ .  $\mathbf{L}^{15}$  має висолуючий ефект по відношенню до  $\text{SO}_2$  за рахунок конкуруючої гідратації, що сприяє вище описаному гідролізу амонієвих солей.

В області  $10 \text{ кПа} \leq p_{\text{SO}_2} \leq 26,66 \text{ кПа}$  для систем з етаноламінами залежності  $\Delta \lg H_{\text{SO}_2}$  ( $\Delta \lg H_{\text{SO}_2}$  – десятковий логарифм відношення  $H_{\text{SO}_2}$  у водному розчині АМ до  $H_{\text{SO}_2}$  у чистій воді при тому самому  $p_{\text{SO}_2}$ ) від іонної сили описуються рівнянням (36), параметри якого наведені у табл. 10.

$$\Delta \lg H_{\text{SO}_2} = A_i + K_{si} \cdot \mu. \quad (36)$$

Додатні значення  $K_{si}$  у випадку з  $\mathbf{L}^{13}$ ,  $\mathbf{L}^{14}$  і  $\mathbf{L}^{16}$  вказують на їхній всолуючий по відношенню до  $\text{SO}_2$ ; від’ємне, для системи з  $\mathbf{L}^{15}$ , – висолуючий ефект. Величини  $K_{si}$  (табл. 10) змінюються симбатно з основністю етаноламіну ( $pK_a$ ), а величини  $A_i$  – антибатно. Зі збільшенням числа гідратації у ряді:  $\mathbf{L}^{13} - \mathbf{L}^{14} - \mathbf{L}^{15}$  – константа  $A_i$  (залежить від природи етаноламіну, його концентрації та температури) зростає.

Таблиця 10

**Залежність коефіцієнтів у рівнянні (36) від чисел гідратації етаноламінів ( $h$ )**

АМ	$h$	$A_i \pm \Delta A_i$	$K_{si} \pm \Delta K_{si}$ , л/моль
$\mathbf{L}^{16}$		$1,76 \pm 0,03$	$67,6 \pm 1,2$
$\mathbf{L}^{13}$	1,50	$2,24 \pm 0,06$	$25,7 \pm 1,2$
$\mathbf{L}^{14}$	2,55	$2,37 \pm 0,04$	$18,7 \pm 0,9$
$\mathbf{L}^{15}$	2,75	$9,10 \pm 0,16$	$-27,1 \pm 1,2$

При  $p_{\text{SO}_2} < 10 \text{ кПа}$  у системах з  $\mathbf{L}^{13}$  і  $\mathbf{L}^{14}$  значення  $H_{S(IV)}^*$  приблизно однакові; при  $p_{\text{SO}_2} > 19 \text{ кПа}$  вплив  $\mathbf{L}^{15}$  на розчинність  $\text{SO}_2$  у воді нівелюється внаслідок суперпозиції хімічної ( $\eta$ ) і фізичної ( $H_{\text{SO}_2}$ ) складових. За здатністю поглинати  $\text{SO}_2$  хемосорбційні системи розташовуються у ряді:  $\mathbf{L}^{13}\text{-H}_2\text{O} \approx \mathbf{L}^{14}\text{-H}_2\text{O} > \mathbf{L}^{16}\text{-H}_2\text{O} > \mathbf{L}^{15}\text{-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}$ ;  $\mathbf{L}^{14}\text{-H}_2\text{O} > \mathbf{L}^{13}\text{-H}_2\text{O} > \mathbf{L}^{16}\text{-H}_2\text{O} > \mathbf{L}^{15}\text{-H}_2\text{O} \geq \text{H}_2\text{O}$  (при  $3,33 \text{ кПа} \leq p_{\text{SO}_2} < 10,00 \text{ кПа}$  та  $10,00 \text{ кПа} \leq p_{\text{SO}_2} \leq 26,66 \text{ кПа}$ , відповідно).

**Розділ 6** присвячено вивченню перетворень амідних, тіоамідних і амінних сполук у системах  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ .

Виявлено, що взаємодія у розчинах  $\text{SO}_2 - \mathbf{L}^{33} - \text{H}_2\text{O}$  призводить до утворення циклічної *o*-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  $\mathbf{L}^{33}$ , що супроводжується частковим деамінолізом та дегідратацією.

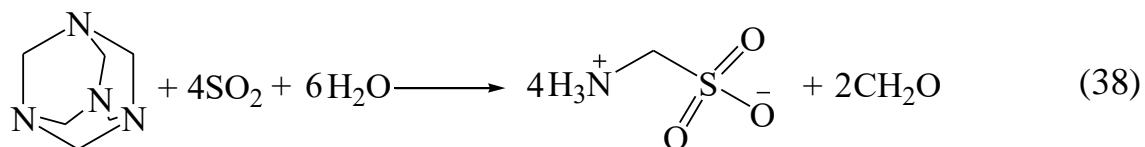
У спорідненій системі  $\text{SO}_2 - \mathbf{L}^{41} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  продуктами взаємодії є моногідрат сульфамату метиламонію (35) та елементна сірка (36), що утворюються за схемою:



При відсутності кисню у реакційному середовищі  $\text{SO}_2 - \text{L}^{41} - \text{H}_2\text{O}$  взаємодія призводить лише до утворення елементної сірки **36**. При спробі виділити продукт взаємодії із розчину  $\text{SO}_2 - \text{L}^{34} - \text{H}_2\text{O}$  отримано вихідну сполуку.

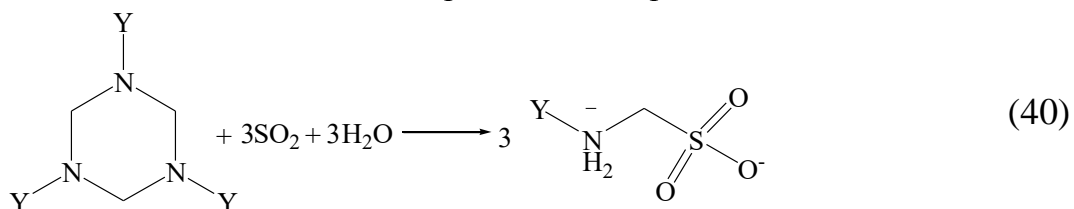
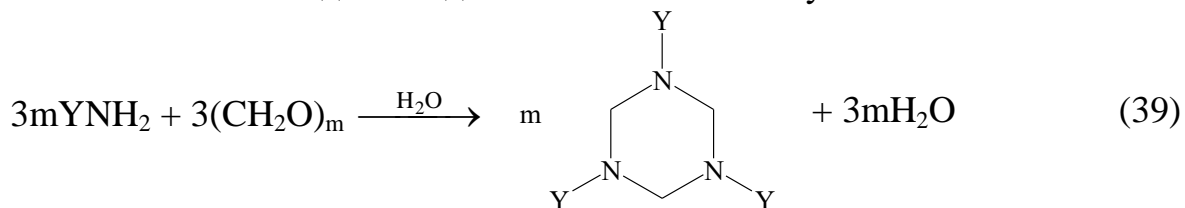
Взаємодія в системі  $\text{SO}_2 - \text{L}^{35} - \text{H}_2\text{O}$  супроводжується аніонною гомополімеризацією  $\text{L}^{35}$  з утворенням поліакриламиду. Очевидно,  $\text{L}^{35}$  з  $\text{SO}_2$  у воді утворює комплекси з переносом заряду (подібно до інших амідів), які виступають як катализатори спостережуваної гомополімеризації. Гідролітичної трансформації  $\text{L}^{35}$  під дією  $\text{SO}_2$  у водному середовищі не відбувається, на відміну від  $\text{L}^{33}$  і  $\text{L}^{41}$ .

При насиченні  $\text{SO}_2$  водних розчинів  $\text{L}^{33}$  внаслідок кислотнокаталізованого гідролізу (38) утворюється AMSA (**37**), вихід якої підвищується зі збільшенням ступеня розведення і пониженням температури.



Оптимізована методика синтезу AMSA дозволяє отримати цільовий продукт, на відміну від відомих, з високим виходом (71 – ~100 % при чистоті 67 – 95 %) з використанням дешевої і доступної сировини, що виробляється промисловим способом.

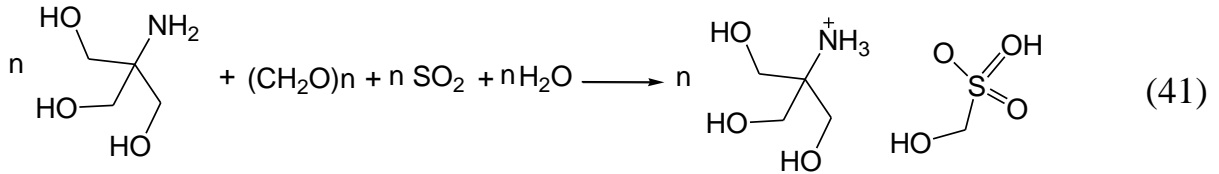
Беручи до уваги той факт, що взаємодія (38) має, очевидно, включати стадію кислотнокаталізованого гідролітичного розкладання  $\text{L}^{33}$  з утворенням формальдегіду і аміаку, була зроблена спроба здійснити прямий синтез N-похідних AMSA (YAMSA) з використанням у реакції формальдегіду і різних амінних компонентів за двохстадійною схемою синтезу:



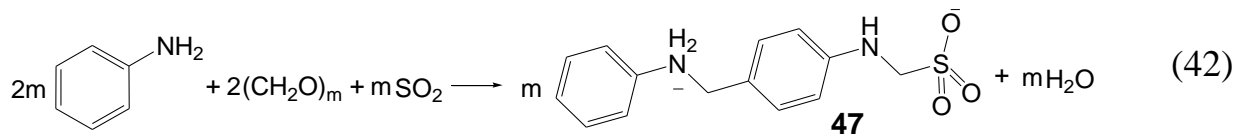
де Y –  $\text{CH}_3$  (**38**),  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$  (**39**),  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  (**40**),  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  (**41**),  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  (**42**),  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$  (**43**),  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  (**44**) та  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (**45**).

Взаємодія у системах  $\text{SO}_2 - \text{YNH}_2 - \text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  (де Y – алкільний радикал, окрім  $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}$ -), включає процес, який можна віднести до супроводжуваної окисненням  $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$  конденсації, з утворенням N-алкілованих похідних AMSA [рівняння (39), (40)]. Вихід продукту суттєво залежить від будови N-замісника (табл. 11). У ряді N-алкілованих замісників  $\text{CH}_3 - \text{HOCH}_2\text{CH}_2 - n\text{-C}_3\text{H}_7 - n\text{-C}_4\text{H}_9 - n\text{-C}_7\text{H}_{15} - n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  із ростом вуглеводневого

радикалу, починаючи з  $C_4$ , вихід цільового продукту зменшується, що, ймовірно, зумовлено побічними гідролітичними процесами. У випадку з  $L^{21}$  виділений продукт гідролізу цільової сполуки – N-трис(гідроксиметил)метил-амоніум гідроксиметансульфонат (**46**):



У випадку з  $L^7$  відбувається утворення сполуки **47** замість очікуваної N-феніламінометансульфоїкислоти:



У результаті термічної деструкції амінокислот **38–45** та **47** 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**). Розкладання сполук **40–42** супроводжується елімінуванням  $NH_3$ . У мас-спектрі солі **46** фіксується пік іонів  $[M_{L^{21}} - CH_2OH]^+$  (з максимальною інтенсивністю) – характерних продуктів дефрагментації етаноламінів. Для N-бензилпохідної AMSA **45**, подібно до амонієвих сульфатів бензиламінів, характерний “бензильний розрив” з утворенням йону  $[C_7H_7]^+$  з максимальною інтенсивністю.

Базисними одиницями в структурах **39–43** та **45** є цвіттер-іони (наприклад, рис. 15), а в структурі **46** містяться йони  $[(HOCH_2)_3NH_3]^+$  і  $HOCH_2SO_3^-$ .

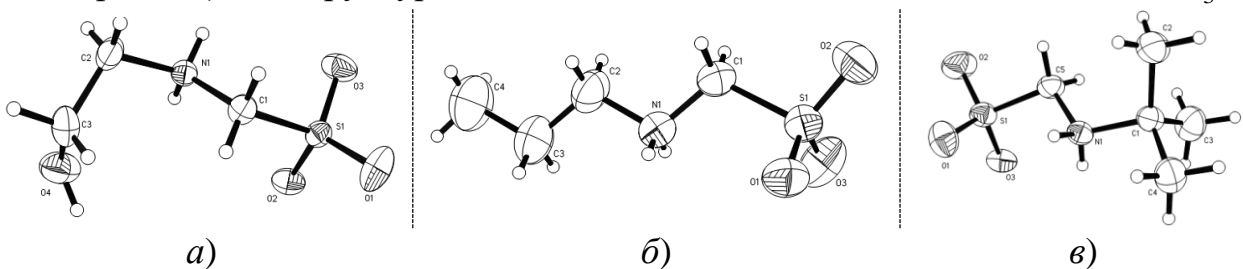


Рис. 15. Кристалічна структура **39** (а), **40** (б) та **42** (в)

Геометричні характеристики сполук **39–43**, **45** та **46** представлено у табл. 11. Характеристики ІЧ-спектрів також вказують на реалізацію цвіттер-іонних структур для сполук **37–45** та **47**.

Розчин AMSA у DMSO є слабким електролітом: значення молярної електропровідності розчину ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) становить  $5,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . На основі даних рН-метрії розраховано йон-молекулярний склад водних розчинів AMSA. Згідно з отриманими даними, AMSA у воді при  $298 \div 308$  К переважно

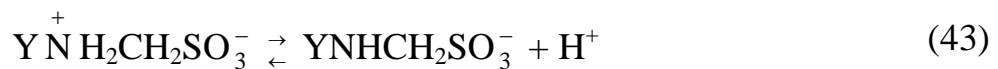
знаходиться у вигляді цвіттер-іону ( $\geq 95\%$ ), що підтверджується даними ІЧ спектроскопії для кристалічного зразка і кондуктометрії для розчину в DMSO.

Таблиця 11

**Виходи та геометричні характеристики продуктів взаємодії у системах  
SO<sub>2</sub> – АМ – СН<sub>2</sub>О – Н<sub>2</sub>О**

Сполука	Вихід, %	Прост. гр.	$d_{S-O}$ , Å	$d_{S-C}$ , Å	$d_{N-C(S)}$ , Å	$d_{N-C(2)}$ , Å
<b>38</b>	~100					
<b>39</b>	90~100	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	1,448	1,787	1,478	1,514
<b>40</b>	~100	<i>I</i> ba2	1,451	1,796	1,456	1,483
<b>41</b>	92,3	<i>C</i> 2/c	1,447	1,776	1,464	1,534
<b>42</b>	~100	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	1,456	1,761	1,488	1,521
<b>43</b>	67,3	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	1,449	1,792	1,473	1,501
<b>44</b>	56,2					
<b>45</b>	~100	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	1,456	1,781	1,461	1,516
<b>46</b>	~100	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	1,464	1,785	-	1,499

Шляхом екстраполяції за Шидловським було отримане значення молярної електропровідності АМSA ( $\lambda_0 = 951 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ) у воді при 298 К. Йонізація АМSA з ростом її концентрації і температури збільшується. На основі даних рН-метрії розраховано йон-молекулярний склад систем YAMSA – NaOH – Н<sub>2</sub>О в області 293÷313 К та константи йонізації YAMSA:



Оскільки залежності  $pK_{YAMSA} = f(C_{NaOH}/Q_{YAMSA})$  мають різний характер,

для порівняння сили досліджених YAMSA обрано значення їхніх  $pK_{YAMSA}$  в ізоелектричній точці при  $[Y N H C H_2 S O_3^-]$

$[Y N H_2 C H_2 S O_3^+] = 1$  і  $\mu = 4,75 \cdot 10^{-4}$  М (табл. 12).

З підвищенням сили АМ ( $pK_a$ ) сила відповідних їм кислот знижується. Зазначена залежність описується рівнянням (44):

$$pK_{YAMSA} = 2,27 + 0,73 \cdot pK_a; r^2 = 0,942. \quad (44)$$

Таблиця 12

**Кислотно-основні характеристики нітрогенвмісних основ та відповідних їм YAMSA при 293 К**

Основа	$pK_a$	YAMSA	$pK_{YAMSA}$	$pH_{буф}$	$\Delta pH/\Delta T$
NH <sub>3</sub>	9,24	<b>37</b>	9,75	5,95÷11,75	0,0482
L <sup>1</sup>	10,63	<b>38</b>	9,67	7,05÷11,70	0,0423
L <sup>13</sup>	9,44	<b>39</b>	9,36	7,83÷9,91	0,0583
L <sup>4</sup>	10,68	<b>42</b>	9,96	9,06÷10,29	0,0840
L <sup>8</sup>	9,33	<b>45</b>	8,76	7,66÷9,25	0,1235
L <sup>21</sup>	8,07	<b>46</b>	8,16	6,94÷8,85	
L <sup>8</sup>	4,63	<b>47</b>	5,51	4,52÷10,19	

На основі оцінки границь рН буферної дії розчинів аміноссульфо кислот виявлено, що за допомогою **38** та **46** можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН (6,8÷7,8).

Згідно з даними, наведеними на рис. 16, з ростом співвідношення

$$\frac{[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-]}{[\text{Y}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]} \text{ буферна ємність } (\pi)$$

систем з N-алкіл похідними (**39**, **42**, **45** і **46**) збільшується, а N-арил похідним (**47**) – зменшується.

Залежності  $pK_{\text{YAMSA}} = f(T)$  (рис. 17а) описуються рівнянням (45), коефіцієнти якого наведені в табл. 13. Значення термодинамічних функцій для процесу кислотно-основної дисоціації амінометансульфо кислот отримано вирішенням рівнянь (46)-(48).

$$pK_{\text{YAMSA}} = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i \cdot T \quad (45)$$

$$\Delta G = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - B_i \cdot T + C_i \cdot T^2) \quad (46)$$

$$\Delta H = \ln(10) \cdot R \cdot (A_i - C_i \cdot T^2) \quad (47)$$

$$\Delta S = \ln(10) \cdot R \cdot (B_i - 2 \cdot C_i \cdot T) \quad (48)$$

Згідно з даними табл. 13, для вивчених кислот константи рівняння (45)  $A_i$ ,  $B_i$  та  $C_i$  зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (49) та (50).

$$B_i = -24,0 + 6,68 \cdot 10^{-3} \cdot A_i; r^2 = 0,999 \quad (49)$$

$$C_i = -4,94 \cdot 10^{-2} + 1,11 \cdot 10^{-5} \cdot A_i; r^2 = 0,998 \quad (50)$$

При цьому параметри рівняння (45) змінюються симбатно з електроноацепторною здатністю ( $\chi_i$ ) замісників при атомі N:

$$A_i = -2,80 \cdot 10^{-6} + 1,51 \cdot 10^{-6} \cdot \chi_i; r^2 = 0,972 \quad (51)$$

Згідно з розрахунковими даними (рис. 17б), функціональна залежність  $\Delta G = f(T)$  для AMSA проходить через мінімум, а для сполук **38**, **39**, **42** і **45** – через максимуми. Розв'язання рівняння (52) дозволяє розрахувати температуру ( $T_{\text{екстр.}}$ , К), за якої константа дисоціації кислоти набуває екстремального значення, а  $\Delta H$  – нульового (табл. 13).

$$T_{\text{екстр.}} = \sqrt{\frac{A_i}{C_i}} \quad (52)$$

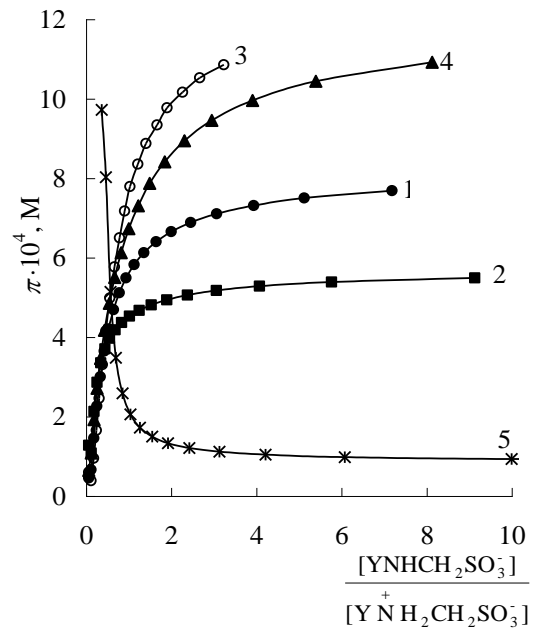


Рис. 16 Концентраційна залежність  $\pi$  у системах YAMSA – NaOH – H<sub>2</sub>O при 293 К. YAMSA: **42** – 1; **45** – 2; **39** – 3; **46** – 4; **47** – 5.

Для N-H кислот (**37–39**, **42** і **45**) розраховані значення  $T_{екстр.}$  (табл. 13) знаходяться у межах нормального діапазону температур рідкого стану води. N-алкілування AMSA призводить до пониження  $T_{екстр.}$  на  $\sim 19$  К та істотно не залежить від природи N-замісника.

Таблиця 13

Значення параметрів рівняння (45), електронегативності ( $\chi$ ) та  $T_{екстр.}$ 

YAMSA	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$r^2$	$\chi_i$	$T_{екстр.}, \text{K}$
<b>37</b>	57710	358,8	0,5854	0,999	1,891	314,0
<b>38</b>	-82380	-568,4	-0,9469	0,984	1,810	295,0
<b>39</b>	-92180	-637,6	-1,070	0,993	1,787	293,5
<b>42</b>	-325980	-2196	-3,663	0,999	1,658	298,3
<b>45</b>	-235500	-1607	-2,709	0,999	1,675	294,8

Із зростанням температури значення  $\Delta H$  і  $\Delta S$  дисоціації AMSA знижуються, а сполук **38**, **39**, **42** і **45** – навпаки, підвищуються, причому для AMSA при  $T < T_{екстр.}$ . Реакція є ендотермічною, а при  $T > T_{екстр.}$  – екзотермічною. При N-алкілуванні AMSA спостерігається протилежне: при  $T < T_{екстр.}$  реакція (43) екзотермічна, а при  $T > T_{екстр.}$  – ендотермічна. Крім того, коефіцієнти у рівнянні (45) для AMSA мають додатні значення, а для інших кислот – від’ємні (табл. 13). Величина кута нахилу  $\Delta S(T)$  – залежності відповідно до рівняння (48), є прямо пропорційною коефіцієнтові  $C_i$ , який змінюється симбатно з електронегативністю N-алкілзамісника (табл. 13).

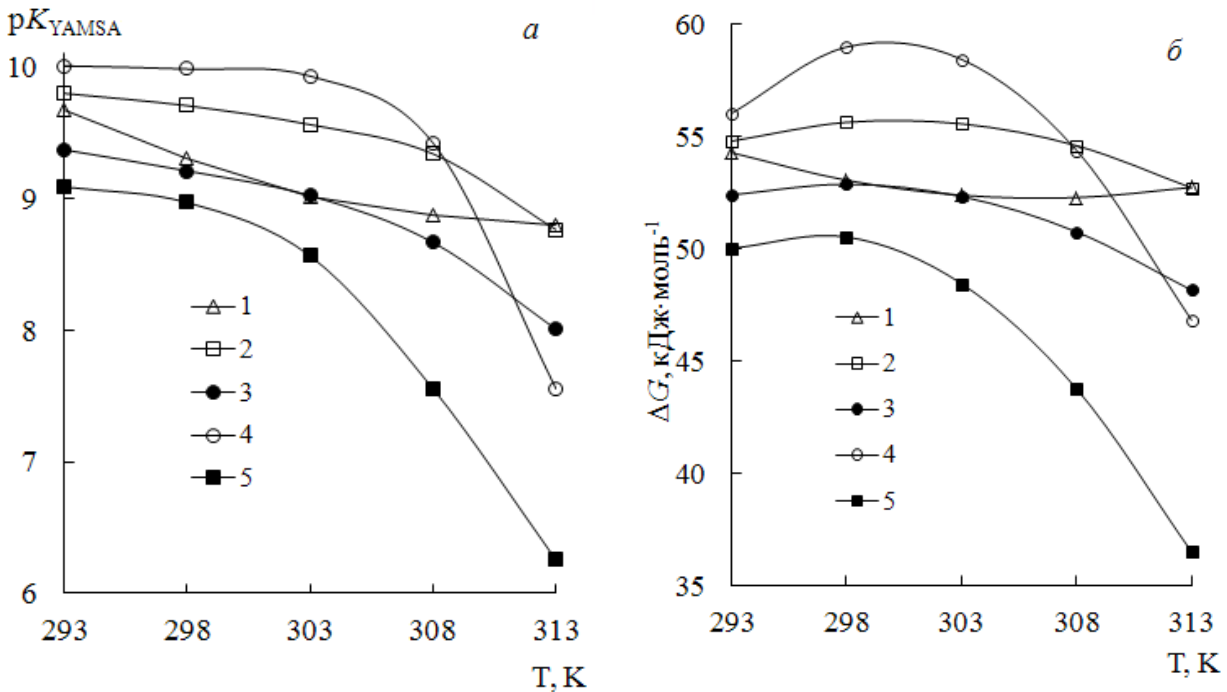


Рис. 17. Температурні залежності  $pK_{YAMSA}$  (а) та  $\Delta G$  (б) аміносультфокислот в ізоелектричній точці при  $\mu = 4,75 \cdot 10^{-4}$  М. YAMSA: **37** – 1; **38** – 2; **39** – 3; **42** – 4; **45** – 5.

У разі дисоціації AMSA та її N-алкілованих похідних спостерігається ентальпійно-ентропійна компенсація. Компенсаційний ефект описується рівнянням (53), параметри якого наведено у табл. 14.

$$\Delta H = \alpha_i + T_{iso} \cdot \Delta S \quad (53)$$

Згідно з отриманими даними (табл. 14), “ізотермодинамічна температура” ( $T_{iso}$ ) для досліджених аміносуюльфокислот дорівнює 303 К. Значення вільного члена ( $\alpha_i$ ) у рівнянні (53) коливаються в межах 51,1÷62,0 кДж·моль<sup>-1</sup>; чіткої залежності  $\alpha_i$  від молярної рефракції, ліпофільності та молярного об’єму не спостерігається (табл. 14). У підсумку, зменшення значення  $\chi_i$  алкільного радикалу (табл. 13) підвищує вплив температури на значення  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  і  $\Delta S$ .

Таблиця 14

**Параметри рівняння (53) та фізико-хімічні властивості YAMSA\***

YAMSA	$\alpha_i$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$T_{iso}$ , К	$r^2$	$MR$ , Å	$\lg P_{ow}$	$V$ , Å <sup>3</sup>
<b>37</b>	51,85	303,0	0,999	19,38	-0,67	192,8
<b>38</b>	56,44	303,0	0,999	24,15	-0,27	506,8
<b>39</b>	53,37	303,0	0,999	30,44	-0,71	637,3
<b>42</b>	61,97	303,0	0,999	37,95	0,57	826,0
<b>45</b>	51,05	303,0	0,999	48,76	1,51	946,9

\* $MR$  – молярна рефракція;  $P_{ow}$  – коефіцієнт розподілу в системі октанол – вода;  $V$  – молярний об’єм.

Зазначені взаємні залежності між коефіцієнтами у рівнянні (45), а також їх кореляції з електроноакцепторними властивостями замісників при атомі N у ряді аміноалкансуюльфокислот проведено вперше; у літературі не виявлено опису подібних фактів.

N-алкілування AMSA призводить до зміни знаку температурних залежностей  $\Delta H$  і  $\Delta S$  дисоціації в ізоелектричній точці на протилежний. Посилення електронодонорних властивостей алкільного замісника у атома N амінометансуюльфокислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей  $\Delta H(T)$  і  $\Delta S(T)$ , що в свою чергу негативно позначається на  $\Delta G(T)$ –залежності. Зазначена дія частково послаблюється за рахунок ентальпійно-ентропійної компенсації.

У розділі 7 описано прикладні аспекти використання реакцій, зазначених у розділах 3–6, та наведено результати дослідження противогрипозної, протистафілококової та антиоксидантної активності синтезованих за оригінальними методиками AMSA та її N-похідних.

Хемосорбція  $SO_2$  імпрегнованими волокнистими хемосорбентами (ІВХС) на основі етаноламінів ( $L^{13}$ – $L^{15}$ ) та  $L^{31}$  відбувається лише при наявності “вільної” води з утворенням на поверхні носія амонієвих суюльфідів, гідросуюльфідів та піросуюльфідів.

Внаслідок специфічного кислотно-каталізованого гідролізу (38) при хемосорбції  $SO_2$   $L^{30}$  у присутності води у молекулі аміну “спрацьовують” всі чотири атоми N. При цьому побічним продуктом реакції (38) є формальдегід,



який реєструється навіть за шаром протигазового елементу. У зв'язку з цим застосування ІВХС з нанесеним  $L^{30}$  не рекомендовано при очистці повітря від оксиду сульфуру (IV).

Грунтуючись на літературних і одержаних в даній роботі даних, показано, що для отримання ІВХС найбільш перспективною сировиною серед етаноламінів є  $L^{13}$ , оскільки у порівняних умовах термодинамічні функції кислотно-основної дисоціації його амонієвого катіону менше залежать від температури, ніж у випадку інших етаноламонійних катіонів, а відносна стійкість етаноламонійних сульфідів та гідросульфідів корелює з основністю АМ.

За результатами досліджень у порівняних умовах ІВХС на основі  $L^{31}$  має кращі захисні показники (динамічна активність становить  $1,38 \text{ ммоль}(\text{SO}_2)/\text{г}$ ), ніж для хемосорбентів, одержаних з використанням  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $L^{30}$  та імпорتنі іонообмінні волокнисті матеріали марки "VION" та "Fiban".

Для приготування ІВХС кислих газів рекомендується використовувати продукти конденсації N-вмісних органічних основ з формальдегідом – 1,3,5-три-(триалкіл)гексагідротриазини, отримані згідно реакції (39). Розроблені зразки хемосорбентів на основі нелетких комплексних сполук АМ з 3d-металами та солей АМ з амінокислотами і багатоосновними кислотами, які мають біфункціональні властивості. Це дозволило отримати одношарові імпортозаміщуючі ІВХС-амфоліти (ІВХС-А) респіраторного призначення, які, залежно від обставин, здатні поглинати кислі або основні гази (пару), наприклад оксид сульфуру (IV) та аміак. Значну частину досліджень присвячено розробці ІВХС з індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємності (ІВХС-АІ).

Згідно з літературними даними аміноалкансульфо кислоти є важливим в прикладному відношенні класом N-,S-вмісних органічних сполук, інтерес до яких зумовлений їхніми специфічними фізико-хімічними властивостями (зокрема значення  $pK_a$  зазначених кислот знаходяться в фізіологічному інтервалі рН) і широким спектром біологічної активності. Антиоксидантні властивості AMSA та її похідних, на відміну від аміноетансульфо кислоти, раніше не вивчались. Тому на наступному етапі роботи було досліджено протигрипозну і антиоксидантну активності синтезованих за оригінальними методиками сполук.

Згідно отриманим значенням внутрішньоочеревинного  $LD_{50}$  (миші) сполуки розташовуються в ряд:  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (2110 мг/кг) <  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (2920 мг/кг) <  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (3020 мг/кг) <  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  (3470 мг/кг). AMSA та її N-похідні (у вигляді натрієвих солей) належать до V класу токсичності (за класифікацією К.К. Сідорова), тобто до практично нетоксичних сполук. Вони проявляють порівняно низьку антиоксидантну активність (табл. 15) у порівнянні з аскорбіновою кислотою і кверцетину ( $0,161 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  та  $0,556 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , відповідно). Додавання до водного розчину кверцетину еквімолярної кількості аміноетансульфо кислот **37 – 39, 42, 45** та **47** призводить до посилення антиоксидантної активності.

Дослідження токсичності AMSA та її N-похідних на тканинній культурі хоріон-алантоїсних оболонок (ХАО) показали, що сполуки **37** – **39**, **42** та **45** у дозі  $10^{-2}$  М чинили цитотоксичну дію на тканину ХАО.

Сполуки **37** і **38** пригнічували у значній мірі репродукцію вірусу грипу людини штаму А/Гонконг/1/68 (H3N2), знижуючи її тільки на 0,5 і 0,83 lgТІД<sub>50</sub>, відповідно, у порівнянні з контролем (табл. 16). Сполуки **42** і **45** статистично значуще пригнічували репродукцію вірусу грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) на 1,5 і 4,08 lgТІД<sub>50</sub>, відповідно, у порівнянні з контролем.

Таблиця 15

**Антиоксидантна активність амінометансульфокислот\***

Сполука	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>42</b>	<b>45</b>	<b>47</b>
АОА·10 <sup>3</sup> , М	0,025	0,025	0,034	0,044	0,016	0,025
ΔАОА·10 <sup>3</sup> , М	0,008	0,016	0,053	0,016	0,016	0,039

\* АОА – антиоксидантна активність водних розчинів сполук ( $C = 10^{-3}$  М); ΔАОА = АОА<sub>2</sub> – АОА<sub>Qu</sub>; АОА<sub>2</sub> – антиоксидантна активність системи “амінометансульфокислота – кверцетин – вода” ( $C_{YAMSА} = C_{Qu} = 10^{-3}$  М). Qu - кверцетин

Сполука **45** знижувала репродукцію вірусу грипу на рівні референс препарату Таміфлю, причому в нижчій концентрації (201,25 мкг/мл). Референс-препарат у кінцевій концентрації  $10^{-3}$  М пригнічував репродукцію вірусу повністю на 4,07 lgТІД<sub>50</sub>. З урахуванням отриманих результатів сполуки **42** і **45** були відібрані для подальшого детального дослідження їх впливу на позаклітинний вірус на штаммах вірусу грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та А/PR8/34 (H1N1).

Таблиця 16

**Противірусна активність амінометансульфокислот по відношенню до вірусу грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) и А/PR/8/34 (H1N1) на тканинній культурі ХАО**

Сполука	М, г/моль	МТД <sub>50</sub> , М	Δ lgТІД <sub>50</sub>		
			1*	2*	3*
<b>37</b>	111,1	$>10^{-3}$	0,50	...	1,25
<b>38</b>	125,2	$>10^{-3}$	0,83	...	0
<b>39</b>	155,2	$>10^{-3}$	-0,33	...	-0,58
<b>42</b>	167,2	$>10^{-3}$	1,50	2,17	-0,25
<b>45</b>	201,3	$>10^{-3}$	4,08	1,67	0,67
Таміфлю	312,4	$>10^{-2}$	4,07	4,07	-0,17

\* Δ lgТІД<sub>50</sub>(1) – середній показник пригнічування вірусної репродукції штаму А/Гонконг/1/68 (H3N2); Δ lgТІД<sub>50</sub>(2) – середній показник пригнічування вірусної репродукції штаму А/PR/8/34 (H1N1); Δ lgТІД<sub>50</sub>(3) – середній показник впливу на позаклітинний вірус А/PR/8/34 (H1N1)

Зразок **45** більшою мірою пригнічує репродукцію штаму А/Гонконг/1/68 (H3N2) – на 4,08 lgТІД<sub>50</sub>, але менш активний відносно штаму А/PR/8/34 (H1N1), пригнічуючи його репродукцію лише на 1,67 lgТІД<sub>50</sub>. Сполука **42**,

яка була менш активною щодо вірусу А/Гонконг/1/68 (H3N2), знижуючи його репродукцію на 1,50 lgТІД<sub>50</sub>, але проявила більшу противірусну активність щодо штаму А/PR/8/34 (H1N1), пригнічуючи репродукцію останнього на 2,17 lgТІД<sub>50</sub>. При цьому референс-препарат пригнічував репродукцію вірусів А/PR/8/34 (H1N1) і А/Гонконг/1/68 (H3N2) на 4,07 lgТІД<sub>50</sub>.

Дані вивчення віруліцидної дії щодо вірусу грипу А/PR8/34 (H1N1) сполук **37** – **39**, **42** та **45** наведено в табл. 16. Сполуки **42** та **45**, як, власне, і референс-препарат, не впливали на позаклітинний вірус А/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 (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Staphylococcus aureus* 2781, *Staphylococcus aureus* Кунда). з різним рівнем чутливості до антибіотиків свідчать, що сполука **37** пригнічувала ріст усіх досліджуваних штамів не залежно від рівню їх стійкості до антибіотиків більшою мірою, ніж прототип (стрептоцид). 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 аміноссульфофосфатними (**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.

У додатку А наведено Технічні умови ТУ У 28.2-01530125-050:2018 №602-123-20-2/36566 від 28.08.2018р.

**Додаток Б** містить акти впровадження у виробництво.

У додатку В наведено список публікацій здобувача.

**Додаток Г** містить будову та фізико-хімічні властивості N,O-вмісних органічних основ, що використовувались в якості об'єктів дослідження.

У Додатку Д наведено кристалографічні дані амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів та N-похідних AMSA.

## 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 сульфідних 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 хемосорбен-

тів  $\text{SO}_2$ , 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 амінометансульфоїкислоти, за якими вперше отримано 28 нових сполук.
2. Вперше встановлено, що склад та будова продуктів взаємодії у системах  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$  (AM – алкіламіни, етаноламіни, діаміни та поліаміни) залежить від основності та ліпофільності N-вмісної органічної основи. Показано, що:
  - для AM з  $pK_a \geq 4,63$  взаємодія супроводжується утворенням амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів;
  - продуктами взаємодії з більш низькоосновними 2,2'-дипіридилем ( $pK_a = 4,34$ ) та трибензиламіном ( $pK_a = 3,63$ ) є ван-дер-ваальсові клатрати, в яких каркаси 2,2'-дипіридилу та трибензиламіну не сприяють окисненню молекул  $\text{SO}_2$  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 ( $\geq 13,24$ ), сульфати ( $10,42 \div 11,63$ ), сульфіти і гідросульфіти ( $5,81 \div 10,21$ ). 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  $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$ .
3. Запропоновано схему вільнорадикального “автоокиснення” у системах  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ . На прикладі систем з N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміном, піперазином та діетилентриаміном показано, що сульфоокиснення  $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$  перебігає через стадію утворення амонієвих дитіонатів.
4. Вперше показано, що залежно від амонієвого катіону термічна стійкість сульфатних солей зменшується у ряді:  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \geq n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3^+ > (\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+ > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+ > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ , 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  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  на  $\text{NH}_2$ - при утворенні етилендіаміну спричинює підвищення співвідношення  $\text{SO}_2 : \text{AM}$  у 1,5 рази, замість очікуваного 2,0;
  - подальше збільшення числа  $\text{NH}_2$ -груп шляхом введення до молекули етилендіаміну додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного протону знижує співвідношення  $\text{S} : \text{N}$  до 2,0 : 3,0. Для поліетиленполіаміну, що складається на 90 % з гептаміну, досягається лише співвідношення  $\text{S} : \text{N} = 1,0 : 2,0$ .
6. Вперше показано, що взаємозв'язок відносної стійкості сульфїтних та гідросульфїтних амонієвих сполук з величинами  $pK_a$  етаноламінів має симбатний характер. Виявлені кореляції дозволяють без проведення додаткових розрахунків з використанням даних рН-метричного титрування здійснювати якісну оцінку ефективності зв'язування  $\text{SO}_2$  в амонієві сульфїти.
  7. Вперше встановлено, що при переході від карбаміду до тіокарбаміду  $\beta_i$  сполук молекулярного типу  $\text{SO}_2 \cdot \text{AM} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  зменшуються, а для продуктів аніонного типу  $(\text{AM})_2 \cdot \text{HOSO}_2^-$  і  $(\text{AM})_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  зростають при 293 К. На прикладі малондіаміду показано, що N,N'-диметилування діамідів дикарбонових кислот призводить до зниження  $\beta_i$  для сполук аніонного типу  $(\text{AM})_2 \cdot \text{HOSO}_2^-$  та  $(\text{AM})_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  і підвищення  $\beta_i$  для продуктів складу  $\text{AM} \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ , на відміну від відповідних сполук карбаміду.
  8. На основі побудованої математичної моделі гетерогенної рівноваги газ – рідина вперше розраховано компонентний іонно-молекулярний склад систем  $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O} - \text{AM} - \text{SO}_2$ . Показано, що триетаноламін, на відміну від моно-, ди- і N-метилмоноетаноламіну, чинить висолуючий ефект щодо фізичного розчинення оксиду сульфуру (IV) за рахунок конкуруючої гідратації, що сприяє гідролізові амонієвих сульфїтних солей.
  9. Вперше встановлено, що взаємодія у розчинах  $\text{SO}_2 - \text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  призводить до утворення моногідрату сульфамату метиламонію, який є продуктом сульфоокиснення. При насиченні оксидом сульфуру (IV) водних розчинів  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  внаслідок кислотно-каталізованого гідролізу утворюється амінометансульфо кислота.
  10. При взаємодії в системах  $\text{SO}_2 - \text{YNH}_2 - \text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  (Y – алкільний радикал, крім  $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-$ ), перебігає процес конденсації з утворенням N-акілованих похідних AMSA, супроводжуваний окисненням  $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$ . 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 сульфїтів, гідросульфїтів та піросульфїтів. При хемосорбції  $\text{SO}_2$  ІВХС (отриманого з використанням складу для просочування волокнистого носія, що містить  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  і додатково  $\text{CH}_2\text{O}$ ), внаслідок

конденсації утворюється N-похідна амінометансульфо кислоти, в якій реалізується ковалентне N-C-S зв'язування, на відміну від сульфїту та гїдросульфїту моноетаноламонїю, які схильні до гїдролїтичного розкладання.

12. Наявність зони буферної дії водних розчинів N-метилпохідної AMSA дозволяє підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН. 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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. (Особистий внесок здобувача: підготовка основної частини огляду літературних даних, участь в підготовці публікації).
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 (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, обробка спектрів ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , участь в підготовці публікації).
3. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов*. Питання хїмії та хїмічн. технолог. 2009. № 5. С. 86-89. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті).
4. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазолидоном и биуретом в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хїмія. 2009. Т. 14, № 11. С. 62-70. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті).
5. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. *Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтанолamina*. Вісник ОНУ. Хїмія. 2010. Т. 15, № 12. С. 34-44. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті).
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 производ-*

- ным сульфаминовой кислоты. Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 12. С. 1939-1941. DOI: 10.1134/S0036023610120016 (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, обробка спектрів ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , мас ЕІ, участь в підготовці публікації).
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 (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті).
  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 (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, обробка спектрів ІЧ, КР, мас ЕІ, участь в підготовці публікації).
  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. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті).
  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. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, обробка спектрів ІЧ та мас, написання статті).
  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 (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез, написання статті).
  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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті*).
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. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, обробка спектрів ІЧ та мас, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез N-похідної AMSA, обробка спектрів ІЧ та мас, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез, обробка спектрів ІЧ та мас, написання статті*).
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 термодимические превращения сульфата трис(оксиметил)аминометана*. Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 1. С. 60-65. DOI: 10.1134/S0036023614010069 (*Особистий внесок здобувача: синтез сульфату TRIS, обробка спектрів ІЧ, КР та мас, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез N-похідної AMSA, обробка спектрів ІЧ, мас, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: узагальнення експериментальних даних, участь в підготовці публікації*).
25. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO<sub>2</sub> волокнистыми материалами. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 3. С. 20-30. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356 (*Особистий внесок здобувача: узагальнення експериментальних даних, участь в підготовці публікації*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез сульфату метиламонію, обробка спектрів ІЧ та мас, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез N-похідної AMSA, обробка спектрів ІЧ та мас, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, побудова математичної моделі досліджених процесів, проведення розрахунків, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез клатратів, обробка спектрів ІЧ, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  та мас, написання статті*).
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 моноэтаноломином*. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т. 21, № 1. С. 92-101. DOI: 10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, узагальнення експериментальних даних, участь в підготовці публікації*).
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 (*Особистий внесок здобувача: підготовка основної частини огляду літературних даних, участь в підготовці публікації*).
36. **Хома Р.Е.** *Термодинамика диссоциации аминотансульфокислоты 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
37. **Хома Р.Е.**, Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. *Термодинамика диссоциации этаноламмонийных катионов в водных растворах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 1. С. 6-19. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707 (*Особистий внесок здобувача: підготовка основної частини огляду літературних даних, проведення розрахунків, написання статті*).
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. (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація і узагальнення експериментальних даних, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: синтез “амонієвих” сульфатів, інтерпретація і узагальнення експериментальних даних, написання статті*).
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 (*Особистий внесок здобувача: підготовка основної частини огляду літературних даних, участь в підготовці публікації*).
41. **Хома Р.Є.**, 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 (*Особистий внесок здобувача: синтез “амонієвих” сульфатів, інтерпретація і узагальнення експериментальних даних, написання статті*).
42. Патент України на винахід UA 112848, МПК В01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Березовська Т.І. № а201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
43. Патент України на винахід UA 116964, МПК В01D 39/00, D06M 13/00 *Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту*. Еннан А.А., **Хома Р.Є.**, Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № а201707157; заявл. 07.07.2017; опубл. 25.05.2018, Бюл. №10. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
44. **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.
45. **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.
46. **Хома Р.**, Гавриленко М., Шестака О., Сорокоумов А. *Компонентний склад в системах “Оксид сульфур (IV) – гексаметилентетрамін (гексаметилендіамін) – вода” і константи комплексоутворення “онієвих” сульфатів*. Збірник наук. праць XII наук. конф. “Львівські хімічні читання –

- 2009”, Львів, 1-4 червня 2009 р. С. У2.
47. **Хома Р.Е.**, Шестака А.А., Титула В.Н., Гельмбольдт В.О. *Моделирование 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.
  48. **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.
  49. **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) – этаноламина – вода”*. Тези доповідей XVIII Української конф. з неорганічної хімії з міжнародної участю. Харків, 27 червня – 1 липня 2011. С. 138.
  50. **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.
  51. **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.
  52. 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.
  53. **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.
  54. **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.
  55. **Хома Р.Є.**, Еннан А.А., Чеботарьов О.М., Длубовський Р.М., Снігур Д.В. *Индикатори 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.
  56. 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.
57. **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.
58. Эннан 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.
59. 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.
60. Эннан А.А., **Хома Р.Є.**, Байденко В.И. *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.
61. **Khoma R.E.**, Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Mazepa A.V., Koksharova T.V. *The products of SO<sub>2</sub> 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.
62. Эннан 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.
63. **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.
64. **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.
65. **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.
66. **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.
67. **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.
68. **Khoma R.**, Gelmboldt V., Ennan A., Baumer V. *Van der Waals Clathrates (Bipy)<sub>3</sub>·(SO<sub>2</sub>)·(H<sub>2</sub>O), (Bipy)<sub>2</sub>·(SO<sub>2</sub>)·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and (Bz<sub>3</sub>N)<sub>3</sub>·(SO<sub>2</sub>)*. XXVII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia, 2–6 October 2017. P. P306.
69. **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.
70. **Хома Р.Є.** *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції SO<sub>2</sub> водними розчинами N-вмісних органічних сполук*. XX Українська конф. з неорганічної хімії. 17-20 вересня 2018 р., Дніпро. С. 22.
71. 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.

#### **Опубліковані 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. (Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).
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. (Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).
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. (Особистий

*внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*

4. Патент України на корисну модель UA 85878, МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)
5. Патент України на корисну модель UA 85923 МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)
6. Патент України на корисну модель UA 94660, МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)
7. Патент України на корисну модель UA 94661, МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)
8. Патент України на корисну модель UA 96010, МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)
9. Патент України на корисну модель UA 97535, МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)
10. Патент України на корисну модель UA 97536, МПК В01D 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів).*)

- результатів).
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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
  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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
  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. 20.07.2015, Бюл. № 3. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
  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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
  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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
  16. Патент України на корисну модель UA 109661, МПК B01D 39/00 *Нетканий сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією "спрацювання" 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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
  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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).



отриманих результатів).

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. (*Особистий внесок здобувача: формулювання задачі, інтерпретація та узагальнення отриманих результатів*).
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.

## АНОТАЦІЯ

**Хома Р.Є. Кислотно-основна взаємодія та сульфоекиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 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 і присутності кисню.

Вперше синтезовано 20 амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів і три ван-дер-ваальсових клатрати. Проведено рентгеноструктурний аналіз та встановлено структуру 23 сполук. Вперше виявлено кореляцію між фізико-хімічними властивостями амінів (AM) і складом виділених продуктів взаємодії в 35 системах  $SO_2 - AM - H_2O - O_2$ . Розроблено новий метод синтезу сульфамінової кислоти.

Вперше отримано несуперечливу і об'єктивну інформацію про склад сполук, що утворюються у 23 системах  $SO_2 - AM - H_2O$ . Зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів та сульфіто-гідросульфітів відповідних амонієвих катіонів.

Запропоновано та запатентовано нові методи синтезу амінометансульфонової кислоти (AMSA) та її N-алкілованих похідних. За оригінальним методом синтезовано 5 нових N-алкілованих похідних AMSA, які володіють протівірусними і протистафілококовими властивостями і можуть використовуватись як компоненти буферних розчинів.

Розроблені та запатентовані імпортозаміщуючі імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення впроваджено на практиці.

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

## АННОТАЦИЯ

**Хома Р.Е. Кислотно-основное взаимодействие и сульфоокисление при хемосорбции оксида серы(IV) водными растворами алкиламинов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена изучению физико-химических процессов при взаимодействии оксида серы (IV) с алкиламинами и их производными в водных растворах в зависимости от строения органического основания, температуры и присутствия кислорода.

Впервые синтезировано 20 аммониевых солей серосодержащих оксианионов и три ван-дер-ваальсовых клатрата. Проведен рентгеноструктурный анализ и установлена структура 23 соединений. Впервые выявлена корреляция между физико-химическими свойствами аминов (AM) и составом выделенных продуктов взаимодействия в 35 системах  $\text{SO}_2$  – AM –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{O}_2$ . Разработан новый метод синтеза сульфаминовой кислоты.

Впервые получена непротиворечивая и объективная информация о составе соединений, образующихся в 23 системах  $\text{SO}_2$  – AM –  $\text{H}_2\text{O}$ . Указанное взаимодействие сопровождается образованием в растворах аммониевых сульфитов, гидросульфитов, пиросульфитов и сульфито-гидросульфитов.

Предложены и запатентованы новые методы синтеза аминотансульфоновой кислоты (AMSA) и ее N-алкилированных производных. По оригинальной методике синтезировано 5 новых N-алкилированных производных AMSA – перспективных фармацевтических препаратов, компонентов буферных растворов для биологических и биохимических исследований.

Разработанные импортозамещающие импрегнированные волокнистые хемосорбенты респираторного назначения внедрены на практике.

*Ключевые слова:* оксид серы (IV), алкиламины, водные растворы, хемосорбция, кислотно-основное взаимодействие, сульфоокисление.

## SUMMARY

**Khoma R. E. Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions. – Manuscript.**

Thesis for a scientific degree of the Doctor of Chemistry in the specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation 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 organic base structure, temperature and the presence of O<sub>2</sub>.

Methylamine, *n*-propylamine, *n*-butylamine, *tert*-butylamine, *n*-heptylamine, *n*-octylamine, benzylamines (benzylamine,  $\alpha$ -phenylethylamine, N,N-dimethylbenzylamine, dibenzylamine, tribenzylamine), ethanolamines (monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N-methylmonoethanolamine, N-methyldiethanolamine, N,N-diethylmonoethanolamine, N,N-dimethylmonoethanolamine, N-(3-aminopropyl)monoethanolamine, N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, tris(hydroxymethyl)aminomethane), diamines (ethylenediamine, N,N,N',N'-tetra-methylethylenediamine, piperazine, 1,4-diazobicyclo[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.

20 ammonium sulfur-containing oxyanions salts and three van der Waals clathrates were synthesized for the first time. X-ray diffraction analysis was performed and the structure of 23 compounds were established. The correlation between the amines (AM) physico-chemical properties (basicity and lipophilicity) and the composition of the isolated oxysulfur-containing products in 35 SO<sub>2</sub> – AM – H<sub>2</sub>O – O<sub>2</sub> systems was revealed for the first time. A new method for the sulfamic acid synthesis has been developed.

New methods for aminomethanesulfonic acid (AMSA) and its N-alkylated derivatives synthesis have been offered. 5 new N-alkylated AMSA derivatives were synthesized by the original method.

It was established for the first time the interaction in SO<sub>2</sub> – AM – H<sub>2</sub>O – O<sub>2</sub> systems to accompany by the formation of sulfur-containing oxyanions salts in the case of AM with such basicity constants: aniline ( $pK_a = 4.63$ ), ethanolamines ( $7.76 \leq pK_a \leq 9.85$ ), benzylamines ( $8.52 \leq pK_a \leq 9.84$ ), alkylamines ( $10.60 \leq pK_a \leq 10.77$ ), aminoguanidine ( $pK_a = 11.04$ ). Since the products of interaction with low-basic dipyridyl ( $pK_a = 4.34$ ) and tribenzylamine ( $pK_a = 3.63$ ) are van der Waals clathrates, the value  $pK_a = 4.63$  can be regarded as a first approximation as the lower bound of ligand basicity for salt formation realization in the studied reaction systems.

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  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{-H}$  ( $n = 4-6$ ) bind sulfur dioxide to ammonium sulfites that do not respond to the oxidation of air  $\text{O}_2$ .

It is shown the sulfate salts relative thermal stability to decrease with the decrease in the basicity and lipophilicity function ( $\text{p}K_a + \lg P_{\text{ow}}$ ) in the series of ammonium cations  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \approx n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3^+ > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+ > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ . The synthesized benzylammonium sulfates relative stability decreases simbatically with the  $\text{p}K_a$  of the corresponding 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  $\text{SO}_3$  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  $260^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  decomposition temperatures).

For the first time, consistent and objective information about the composition of ammonium compounds formed in 23  $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$  systems was obtained. It was shown this interaction was accompanied by the corresponding ammonium cations formation in the solutions of sulfites, hydrosulfites, pyrosulfites and mixed salts (sulfite-hydrosulfite). It was established that the relationship between the stability of ammonium sulfite and hydrosulfite with  $\text{p}K_a$  values of ethanolamines had symbate character.

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  $\text{SO}_2$  to decrease.

The revealed for the first time correlations can be useful in the development sanitary air purification from  $\text{SO}_2$  methods, immobilized chemical sorbents for gas and ion-exchange chromatography, regeneration of chemical sorbents and utilization of sorption products. The developed import-substituting  $\text{SO}_2$  impregnated fibrous chemical sorbents are introduced in practice and are used for the manufacture of gas-mask elements of lightweight gas-dust respirators. The new reactions simplify the methods of known compounds synthesis and allow to obtain new components of buffer solutions for biological and biochemical studies, and prospective pharmaceuticals.

*Keywords:* sulfur dioxide, alkylamines, aqueous solutions, chemisorption, acid-base interaction, sulfoxidation.

Підп. до друку 28.08.2019. Формат 60x84/16.  
Гарн. Таймс. Умов.-друк. арк. 2.48. Тираж 100 прим.  
Зам. № 1983.

Видавець і виготовлювач:  
**Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова**  
Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12  
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua  
Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.