

УДК 546.224-3:547-36

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, А. А.-А. Эннан<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН  
и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОКСИДА СЕРЫ (IV) С N,O-СОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ (ОБЗОР)

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу, стехиометрии, строению и относительной устойчивости молекулярных комплексов оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями. Особое внимание уделено механизмам образования комплексов с переносом заряда, в которых реализуется S←N- и S←O-связывание, а также ван-дер-ваальсовых комплексов. Отмечены корреляции между электронными, спектральными параметрами, строением, относительной устойчивостью и другими характеристиками образуемых соединений.

**Ключевые слова:** оксид серы (IV), N,O-содержащие органические основания, комплексы с переносом заряда, ван-дер-ваальсовы комплексы.

Оксид серы (IV) – один из основных газообразных токсичных загрязнителей атмосферы антропогенного происхождения (более 200 млн. т/год), последствия воздействия которого на окружающую среду обнаруживаются в виде так называемых «кислотных» дождей [1, 2]. В качестве эффективных хемосорбентов в схемах очистки отходящих газов от кислых газов (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, HF, SiF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>) используются органические основания и их соли [3–9], обладающие рядом преимуществ перед традиционными неорганическими хемосорбентами. В работе [10] обобщены данные по матрично изолированным комплексам, в том числе с SO<sub>2</sub>. В обзоре [3] обсуждаются известные примеры осуществления процессов сорбции оксида серы (IV) органическими основаниями и их полимерными формами, пути регенерации хемосорбентов и утилизации продуктов сорбции. С другой стороны, авторами [11] обобщены лишь данные, касающиеся координационных соединений, в (для) которых SO<sub>2</sub> выступает в качестве лиганда либо среды их синтеза.

Хотя более 100 лет известно, что SO<sub>2</sub> способен образовывать комплексы 1:1 с аминами (в том числе с аммиаком, анилином, гидразином и третичными аминами), однако некоторое обобщение сведений об указанных продуктах взаимодействия и возможных путях их дальнейшего применения сделано лишь в работах [12–14].

Вместе с тем, в последние годы появилось значительное число интересных публикаций в этой области, и, очевидно, назрела необходимость в новом обзоре. Цель настоящего обзора – систематизация и обобщение данных по методам синтеза, строению и относительной устойчивости молекулярных комплексов оксида серы (IV) с N,O-содержащими органическими основаниями.

### Электронное строение и кислотность по Льюису оксида серы (IV)

Электронное строение молекулы оксида серы (IV) была предметом анализа многочисленных публикаций (см., например, [15–17]). В основном состоянии

в угловой молекуле  $SO_2$  реализуется электронная конфигурация  $(5a_1)^2(3b_2)^2(6a_1)^2(4b_2)^2(7a_1)^2(2b_1)^2(5b_2)^2(1a_2)^2(8a_1)^2$ , что приводит к  $\sim X1A1$  состоянию [18, 19]. Низшая занятая МО (НЗМО)  $5a_1$  является сильно связывающей  $\sigma$ -орбиталью: основной вклад в связывание вносит взаимодействие  $3s$ -АО серы с симметричной  $\sigma$ -орбиталью лигандов. Следующая по энергии МО  $3b_1$  в основном  $\pi$ -типа, причем связь осуществляется целиком за счет  $3p$ -АО серы. Орбиталь  $6a_1$  главным образом  $\sigma$ -типа,  $1a_2$  и  $4b_2$  – чистого  $\pi$ -типа,  $7a_1$  и  $8a_1$  – смешанного  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа. В образовании  $\sigma$ -связи принимают участие только  $3s$ - и  $3p$ -АО серы. Энергию связывания почти полностью компенсирует  $\sigma\sigma$ -разрыхление МО  $3b_2$  и  $8a_1$ .  $\pi$ -Связывание осуществляется при участии  $3p$ - и  $3d$ -АО серы. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) [20], с позиций которой геометрия соединений непереходных элементов представляется как результат минимизации электростатических взаимодействий локализованных на центральном атоме электронных пар, предусматривает тригональную координацию  $AH_2E$  двух атомов кислорода и неподеленной электронной пары у атома серы. Судя по результатам полуэмпирических (метод РМ3) [21] и неэмпирических расчетов [22], на атоме серы локализуется значительный эффективный положительный заряд (+1,3 [21], +1,1 [22, 23]) и этим обусловлена активность оксида серы (IV) в реакциях с нуклеофильными реагентами. Согласно [24], малликеновская заселенность атома серы в  $SO_2$  составляет +1,5 и +1,25 при расчетах в  $sp$ - и  $spd$ -базисах соответственно; отмечена несущественная роль  $3d$ -АО S в связывании.

Молекула  $SO_2$  может реагировать как слабая кислота Льюиса, используя локализованную в основном на атоме серы нижнюю свободную МО (НСМО) симметрия  $8a_1$ , или как основание Льюиса, используя либо верхнюю занятую МО (ВЗМО)  $1a_2$ , локализованную на атомах кислорода, либо орбиталь  $3b_1$ , локализованную на атоме серы [25].

В рамках концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона [26] оксид серы (IV) обычно рассматривается как кислота Льюиса, пограничная по своим свойствам между «жесткими» и «мягкими» кислотами. Следует однако отметить, что известные данные об относительной устойчивости комплексов  $SO_2$  с основаниями Льюиса различной природы [13] свидетельствуют скорее в пользу «жестких» свойств оксида серы (IV), что в какой-то степени подтверждается результатами количественной оценки льюисовской кислотности  $SO_2$  в газовой фазе по отношению к фторид- и хлорид-ионам методом ион-циклотронного резонанса [27]. По данным [27] значение сродства  $D(SO_2-F^-) > D(SO_2-Cl^-)$  (43,8 и 20,9 ккал/моль соответственно), что, в общем, характерно для «жестких» кислот Льюиса. Судя по приведенным выше величинам  $D$ ,  $SO_2$  является заметно более слабой кислотой Льюиса по сравнению, например, с такими акцепторами, как  $BF_3$  и  $SiF_4$ .

Энергия сродства к электрону для  $SO_2$  равняется 1,107 eV [28]. Существует несколько шкал льюисовской кислотности (основности) [29]. В рамках ЖМКО используются шкалы электроотрицательности ( $\chi = 6,7$  eV) и жесткости ( $\eta = 5,6$  eV) [29]; в уравнении Драго оперируют электростатической ( $E_A = 1,04$ ) и ковалентной ( $C_A = 3,19$ ) составляющей [30]; в методе принципиального компонентного анализа используют хемометрическую ( $\theta = -45$ ) и ковалентно-электростатическую ( $C_A/E_A = 3,1$ ) характеристики [29].

**Методы синтеза молекулярных комплексов SO<sub>2</sub>**

Три- и тетракоординационные комплексы оксида серы (IV) с органическими основаниями наиболее часто синтезируют по общей схеме (1) следующими путями:



- а) сорбцией SO<sub>2</sub> органическим растворителем (в качестве растворителя выступает само основание) [31-43];
- б) растворением органического основания в жидком SO<sub>2</sub> с (в качестве растворителя выступает сам оксид серы (IV) [44, 45];
- в) насыщением растворителя газообразным оксидом серы (IV), а затем прибавлением к полученному раствору органического основания [46-48];
- г) пропусканием газообразного SO<sub>2</sub> через раствор, содержащий органическое основание [36, 46-59];
- д) изучением превращений в матрицах N<sub>2</sub> или благородных газов [10, 22, 60-68].

На выход продуктов реакции оксида серы (IV) с аминами существенное влияние оказывает природа растворителя, температура синтеза и соотношение SO<sub>2</sub>:L в реакционной среде. Так, в ряду растворителей бензол – толуол – хлороформ – ацетонитрил – пропанол уменьшается выход продукта реакции оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином (ГМТА) состава 2SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> [47]. Это может быть объяснено тем, что в указанном ряду увеличивается донорное число по Гутману ( $D_N$ ) [69, 70], то есть с повышением основности растворителя понижается выход целевого продукта за счет конкурентной реакции:



где Solv – растворитель. Согласно [47], практический выход продуктов взаимодействия алифатических аминов с оксидом серы (IV) из толуола на 7 % выше, чем из менее полярного бензола.

Согласно [47, 55], при взаимодействии оксида серы (IV) с бензиламином, дибензиламином и трибензиламином в бензольных растворах при молярном соотношении в реакционной среде SO<sub>2</sub>:амин = 1:6 образуются мелкокристаллические осадки состава SO<sub>2</sub>·L. Увеличение времени пропускания оксида серы (IV) через насыщенный раствор амина в растворителе, значительно повышает выход конечного продукта.

Выход соединения SO<sub>2</sub>·*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> из таких растворителей, как ацетон и этанол, значительно ниже, чем при синтезе в среде апротонных растворителей. Выход комплекса SO<sub>2</sub>·*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> снижается в ряду растворителей толуол – бензол – хлороформ – гексан – ацетон – этанол [49, 71, 72], что также может быть обусловлено конкурирующей реакцией (2), так как в указанном ряду растворителей увеличивается значение ( $D_N$ ) [69, 70].

Значительное увеличение выхода аддукта оксида серы (IV) с анизидином (SO<sub>2</sub>·*o*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) в работе [46] было достигнуто при понижении температуры синтеза вплоть до -9 °С. Увеличение времени пропускания оксида серы (IV) через толуольный раствор *n*-толуидина приводит к увеличению выхода аддукта (SO<sub>2</sub>·*n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) (до ~63 % при времени пропускания 90 мин), а затем к некоторому снижению, что в работе [46] связывают с его растворимостью в реакционном растворе.

**Стехиометрия и типы координации молекулярных комплексов**

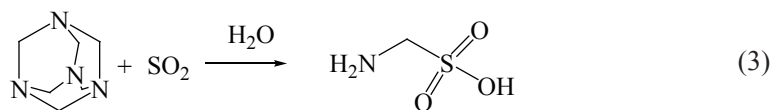
Судя по данным, представленным в работах [13, 35, 46-49, 55, 64, 65, 73-76], моноамины и гидразины (1,1-диметилгидразин, *N*-аминопиперидин, *N*-аминогемопиперидин и *N*-аминоморфолин) независимо от положения и размера заместителей в неводных растворах образуют с оксидом серы (IV) продукты типа  $SO_2 \cdot L$ . Для имидазола и его производных характерно образование продуктов состава  $SO_2 \cdot Am$  [77]. Следует отметить, что анилин, *o*- и *p*-толуидины, *n*-анизидин [13, 49, 72, 78], подобно аммиаку [79], образуют также продукты состава  $SO_2 \cdot 2L$ . Для гексаметилендиамина, 4,4'-бипиридила, 1,4-диазобисцикло[2.2.2]октана (DABCO) и *N,N,N',N'*-тетраметил-*p*-фенилендиамина (TMPDA) выделены соединения состава  $2SO_2 \cdot L$ , что связано с наличием двух электронодонорных атомов *N* в молекулах лигандов [47, 80-83].

Для системы «оксид серы (IV) – *N*-метил-2-пирролидон» максимумы на диаграмме «состав – температура замерзания» наблюдаются при соотношении компонентов 1:1 (+2,6 °C) и 1:2 (-14,0 °C) [31], что является косвенным подтверждением состава образующихся соединений. Приготовленные эквимольные системы «оксид серы (IV) – *N,N'*-(диметилпропилен)карбамид» и «оксид серы (IV) – *N*-метил-2-пирролидон», по мнению авторов [38], являются индивидуальными соединениями. На образование комплекса  $SO_2 \cdot L$  в последней системе указывают данные работы [84].

В системе «оксид серы (IV) – *N*-формилморфолин» зафиксировано два соединения:  $SO_2 \cdot L$  и  $2SO_2 \cdot L$  [39]; «оксид серы (IV) – диметилформамид» – три ( $2SO_2 \cdot L$ ,  $SO_2 \cdot L$  и  $2SO_2 \cdot L$ ) [34]. Из этанольных растворов в случае амбидентантного карбамида выделены продукты состава  $SO_2 \cdot L$  и  $3SO_2 \cdot 2L$ , а тиокарбамида – только  $SO_2 \cdot L$  [85]. Из системы « $SO_2 - NH_2C(O)NH_2 - H_2O$ » путем изотермического испарения выделен молекулярный комплекс состава  $SO_2 \cdot L_2 \cdot (H_2O)_2$  [86]. В подобных условиях с 2,2'-бипиридилом выделены соединения состава  $SO_2 \cdot (L)_3 \cdot H_2O$  и  $SO_2 \cdot (L)_2 \cdot (H_2O)_2$  [87].

Применение возможностей УФ-спектрофотометрии (метод молярных отношений) и потенциометрии (метод насыщения) позволило установить соотношение оксида серы (IV) и амидов в образуемых соединениях в воде [53, 54, 56-58, 86, 88, 89].

ГМТА с оксидом серы (IV) в неводных средах образует только соединение состава  $2SO_2 \cdot L$  [13, 85, 90], в отличие от водных растворов, где в результате кислотно катализируемого гидролитического распада лиганда образуются продукты конденсации, в частности аминотетрансульфокислота [91, 92]:



Из растворов в хлороформе тетрадентантные *мезо*-терафенилпорфирин и его *n*-Cl, *n*-CH<sub>3</sub> и *n*-CH<sub>3</sub>O производные дают только комплексы состава  $2SO_2 \cdot L$  [59].

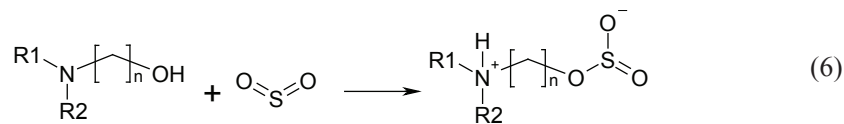
Из бензола, толуола, хлороформа выделен продукт с моноэтаноламином белого цвета состава  $SO_2 \cdot 2L$  [93]. Для диэтаноламина и триэтаноламина получены тяжелые вязкие жидкие продукты ярко-желтого цвета состава  $SO_2 \cdot L$  [93]. Из эквимольной жидкой системы «оксид серы (IV) – *N*-метилдиэтаноламин» выделен кристалл-

лический продукт состава  $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  [38]. Взаимодействие  $\text{SO}_2$  с метилдиэтаноломином авторы [94, 95] описывают уравнениями:

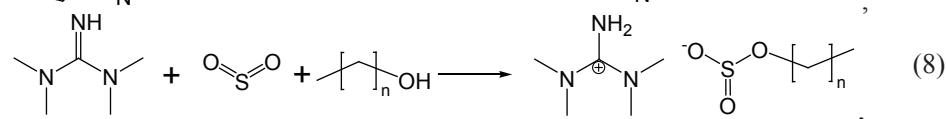
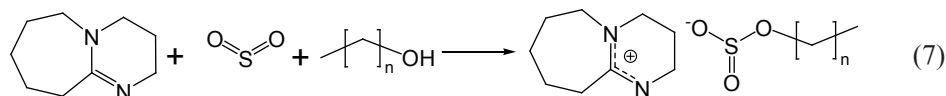


Согласно результатам термодинамических расчетов [94, 95], вероятность протекания реакций (4, 5) достаточно велика, причем схема (5) предпочтительно реализуется при увеличении температуры и содержания  $\text{SO}_2$  в газовой смеси.

Судя по данным  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии [42], при взаимодействии N,N-дибутилундеканола с оксидом серы (IV) образуется ионная жидкость, которая представляет собой соединение состава  $\text{SO}_2:\text{L} = 1:1$ :



где R1, R2 =  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ; n = 11. В случае 1,2-аминоспиртов по данным  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и ИК-спектроскопии [96, 97] также отмечено образование продуктов не молекулярного, а цвиттерионного строения. Очевидно, это свойственно и для других аминоспиртов при образовании соединений 1:1. Подтверждением этого являются реакции 1,8-дiazобисцикло[5.4.0]ундек-7-ена и тетраметилгуанидина с  $\text{SO}_2$  в присутствии гексанола-1 [41]:



где n = 5.

Согласно квантово-химическим расчетам в молекулярных комплексах оксида серы (IV) с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  и  $\text{PH}_3$  происходит взаимодействие неподеленной электронной пары лиганда, находящейся на электроотрицательном атоме (O, S, N), с  $\pi^*$  MO  $\text{SO}_2$  таким образом, что  $\pi$ -дативная связь находится ортогонально к плоскости  $\text{SO}_2$  [61, 98, 99]. В аминокомплексах плоскость молекулы  $\text{SO}_2$  является приблизительно перпендикулярной к  $\text{S} \leftarrow \text{N}$  связи [61, 75, 100], которая находится в коллинеарном положении к оси  $\text{C}_3$  амина, что обнаружено в твердом [64, 82, 101] и газовом состоянии [65-68, 102]. Данный факт не свидетельствует о дипольном взаимодействии, но благоприятствует при учете электростатических членов высшего порядка при проведении квантово-химических расчетов [102, 103]. При взаимодействии оксида серы (IV) с гидразинами ( $\text{R}_2\text{NNH}_2$ )  $\pi$ -дативное  $\text{S} \leftarrow \text{N}$  связывание происходит за счет  $\pi$ -электронов атомов азота  $\text{R}_2\text{N}$  групп [74]; с имидазолом и его производными –  $\pi$ -электронов имидазольного атома N [77]; с мезо-терафенилпорфиринами –  $\pi$ -электронов пирролидинового азота [59].

Данные микроволновой спектроскопии матрично изолированного ван-дер-ваальсового комплекса  $SO_2 \cdot C_6H_6$  показали, что молекула  $SO_2$  находится параллельно бензольному кольцу [102]. При этом  $\pi$ -электронная плотность ароматического кольца реагирует с  $\pi^*$ -орбиталями  $SO_2$ . В комплексе  $SO_2 \cdot C_6H_5N$  реализуются S $\leftarrow$ N и *орто* O $\cdots$ H связывание [75]; пиридин повернут на 70-80° так, что он находится почти перпендикулярно к плоскости  $SO_2$  [66, 67]. Подобное наблюдается при Se $\leftarrow$ N связывании в молекулярных комплексах  $SeO_2$  с пиридином и триметиламином [105].

При теоретических расчетах комплексов с ароматическими аминами (например N,N-диметиланилином [43]) учитывается, что  $\pi$ -неподеленная электронная пара атома N находится в сопряжении с ароматической  $\pi$ -системой кольца [106]. Однако данные  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии указывают на то, что комплексообразование ариламинов с оксидом серы (IV) включает в себя перенос заряда с молекулярной орбитали, локализованной в основном на атоме азота, то есть образующиеся при этом молекулярные комплексы преимущественно имеют *n*-характер [35].

Упрочнение структуры молекулярных комплексов  $SO_2$  с аминами, гидразинами, мезо-терафенилпорфиринами происходит за счет межмолекулярных водородных связей между аминными, гидразинными, пиррольными и т.д. протонами и закомплексованным  $SO_2$  [59, 68, 74, 84, 107].

В молекулярном комплексе  $SO_2 \cdot (NH_2CONH_2)_2 \cdot (H_2O)_2$ , судя по данным ИК-спектроскопии,  $^{13}C$  и  $^1H$  ЯМР спектроскопии реализуется S $\leftarrow$ O=C координация, а дополнительная стабилизация происходит за счет H-связей с участием карбамидных протонов и молекул воды [86]. В соединениях состава  $SO_2 \cdot L$  с амидами (N-метил-2-пирролидинон и ДМФА) по данным ИК- и КР-спектроскопии,  $^{17}O$ ,  $^{13}C$  и  $^1H$  ЯМР спектроскопии, а также квантово-химических расчетов S $\leftarrow$ O=C связывание происходит за счет  $\pi$ -электронов -N-C=O системы [31, 84, 108].

Согласно данным, представленным в табл. 1, в комплексах длины связей S $\leftarrow$ N являются промежуточными между суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов N и S ( $\approx 3,25$  Å) [109] и рассчитанной длины одинарной связи S $\leftarrow$ N, как суммы ковалентных радиусов (1,76 Å) [110], что свидетельствует о «частичном связывании» [111]. В соединениях  $SO_3 \cdot (CH_3)_nNH_{3-n}$  ( $n = 0 \div 3$ ) S $\leftarrow$ N связь ( $d_{S\leftarrow N} = 1,771 - 1,844$  Å [112]) имеет более ковалентный характер, чем в молекулярных комплексах  $SO_2$  (табл. 1). Для «слабых» комплексов межмолекулярные расстояния составляют 2.51-3.06 Å, тогда как для сильно взаимодействующих димеров – 1.68-1.95 Å [113]. Расстояния S-O (1,433 – 1,461 Å) по величине примерно такие же, как и в твердом (1,430 Å) [114] и газообразном (1,431 Å)  $SO_2$  [115]. С другой стороны, углы O-S-O значительно сокращены (112,3 – 116,9°), по сравнению с теми, которые характерны для твердого и газообразного  $SO_2$  (119,5 и 119,3°), что согласуется с данными [101]. Согласно расчетным данным [61, 75], с увеличением *p*-характера атома N (в ряду  $sp > sp^2 > sp^3$ ) и степени метилирования атома N за счет положительного +I-эффекта  $CH_3$ -групп (в ряду  $NH_3 - CH_3NH_2 - (CH_3)_2NH - (CH_3)_3N$ ) происходит усиление смещения  $\pi$ -электронной плотности от N на  $\pi^*$ -МО орбитали  $SO_2$ , о чем свидетельствует уменьшение длины связи S $\leftarrow$ N (табл. 1) [68, 75]. Как отмечено в [100], энергия связи S $\leftarrow$ N коррелирует с основностью амина или его  $D_N$ , а стерический эффект заместителя уменьшает энергию связи с увеличением величины расстояний  $d_{S\leftarrow N}$ .

Авторами [117] для учета различия в размерах гетероатомов, образующих полярную донорно-акцепторную связь, введена характеристическая величина  $\Delta r_{DA}$ :

$$\Delta r_{AD} = r_{AD} - a_1(r_A + r_D), \quad (9)$$

где  $r_{AD}$  – длина донорно-акцепторной связи;  $r_A$  и  $r_D$  – значения гомополярных ковалентных радиусов гетероатомов, образующих эту связь; эмпирический коэффициент  $a_1 = 0,901 \pm 0,007$ . При  $\Delta r_{AD} > 1$  прочность комплексов определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между компонентами. При увеличении прочности связывания длина донорно-акцепторной связи приближается к сумме гетерополярных ковалентных радиусов атомов, образующих эту связь и величина  $\Delta r_{AD}$  стремится к нулю. При этом по своему физическому смыслу произведение  $a_1(r_A + r_D)$  является суммой ковалентных радиусов для гетерополярных связей.

С увеличением величины сродства к протону ( $PA$ ) основания наблюдается уменьшение значений  $\Delta r_{SN}$  (табл. 1). При этом вклад сил переноса заряда возрастает, а ван-дер-ваальсовых падает [117].

Данные КР и ИК спектроскопии показали, что для N-метиланилина, N,N-диметиланилина и N,N-диэтиланилина взаимодействия с оксидом серы (IV) слабее, чем для алифатических аминов, в то время как для *n*-фенилендиамин и N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин взаимодействия сопоставимы с триметиламином. Вместе с тем, спектральные данные для комплекса  $C_6H_5NH_2 \cdot SO_2$  свидетельствуют о наличии прочных межмолекулярных водородных связей  $NH_2$ -групп анилина с оксидом серы (IV) [107].

По данным [35], в спектрах  $^{13}C$  ЯМР продуктов взаимодействия ариламинов с оксидом серы (IV) не наблюдается корреляций между значениями химических сдвигов ( $\Delta\delta$ ) сигналов атомов углерода и основностью аминов ( $pK_b$ ). В то же время корреляций также не было найдено между смещением частот  $SO_2$  ( $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ ), в его КПЗ с ароматическим аминами и их  $pK_b$  [107]. Наблюдаемые несоответствия можно объяснить следующим образом. С одной стороны, значения  $pK_b$  являются мерой протонодонорной способности – ситуация, в которой эффекты стерического препятствия имеют второстепенное значение; с другой стороны, размеры молекулы оксида серы (IV) таковы, что эффекты стерических помех могут изменять ожидаемую тенденцию в положении  $\nu_s(SO_2)$ ,  $\nu_{as}(SO_2)$  и  $\delta(^{13}C)$  на основании значений  $pK_b$ .

С увеличением степени метилирования атома N в ряду  $NH_3 - CH_3NH_2 - (CH_3)_2NH - (CH_3)_3N$  растут абсолютные значения  $\Delta\nu_{as}(SO_2)\Delta\delta(SO_2)$  [61]. В обзоре [10] для матрично изолированных комплексов отмечены зависимости  $\nu_{as}(SO_2)$  от  $PA$ .

### Устойчивость молекулярных комплексов

Одной из важнейших характеристик молекулярных комплексов является энтальпия реакции комплексообразования ( $\Delta H_{AD}$ ), характеризующая прочность донорно-акцепторной связи.  $\Delta H_{AD}$ , в отличие от энтальпии образования ковалентной связи, изменяется в весьма широком диапазоне – от несколько единиц до ста и более Дж [117].

Для понимания природы донорно-акцепторного взаимодействия неоднократно предпринимались попытки установить взаимосвязь  $\Delta H_{AD}$  с другими характеристиками молекулярных комплексов, например, с положением полос переноса заряда в электронных спектрах поглощения (ЭСП), дипольными моментами комплексов, изменением энтропии реакций комплексообразования, химическим сдвигом при координации и т.д. [117].

Таблица 1  
Длины связей и валентные углы в молекулярных комплексах SO<sub>2</sub>

Лиганд	pK <sub>a</sub>	РА, кДж/ моль [116]	Ком- плексе	Расчетные данные $d_{S-N}$ , Å	Данные микроволновой спектроскопии для газовой фазы			Кристаллографические данные				
					$d_{S-N}$ , Å	$\alpha_{OSO}$	$d_{S-O}$	Лит- ра	$d_{S-N}$ , Å	$\alpha_{OSO}$	$d_{S-O}$	Лит- ра
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9,8	948,9	SO <sub>2</sub> ·L	2,241 (0,673) [75]	2,262 (0,694)	116,9	1,444-1,444	[101]	2,046 (0,478)	113,7	1,433-1,441	[101]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	10,68	929,5	SO <sub>2</sub> ·L	2,308 (0,740) [75]	2,341 (0,773)	115,8	1,440-1,452	[68]	2,003 (0,435)	112,8	1,458-1,461	[64]
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,63	899,0	SO <sub>2</sub> ·L	2,408 (0,840) [75]								
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	11,22	954,0	SO <sub>2</sub> ·L						2,036 (0,468)	112,3	1,440-1,447	[76]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5,15	853,6	SO <sub>2</sub> ·L	2,601(1,033) [43]								
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	6,02	947,2	SO <sub>2</sub> ·L	2,409 (0,841) [75]								
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	5,25	930,0	SO <sub>2</sub> ·L	2,437 (0,869) [75]	2,615 (1,047)			[66]				
H <sub>3</sub> CC≡N		779,2	SO <sub>2</sub> ·L	2,893 (1,478) [75]								
HC≡N	4,79	772,3	SO <sub>2</sub> ·L	2,957 (1,542) [75]	2,981 (1,413)			[68]				
DABCO*	8,82	963,4	2SO <sub>2</sub> ·L						2,096-2,173			[83]
TMPDA*			2SO <sub>2</sub> ·L						2,337-2,340	113,5- 115,0	1,434	[82]

\*DABCO – 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октан; TMPDA – N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин

Согласно [46, 47], чем сильнее электронодонорные свойства N-лигандов, тем выше энтальпия образования их комплексов с оксидом серы (IV). Зависимость энтальпии образований комплексов с алкиламинами и бензиламинами состава  $\text{SO}_2 \cdot \text{Am}$  от основности лиганда по данным [47] имеет вид:

$$-\Delta H^0 = 15,693 + 11,723 \cdot \text{p}K_a; R^2 = 0,9893 \quad n = 6 \quad (10)$$

Рост электронодонорной способности ариламиналиганда сопровождается увеличением значения энтальпии разложения соответствующего комплекса в следующем порядке:  $\text{SO}_2 \cdot o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \approx \text{SO}_2 \cdot m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 < \text{SO}_2 \cdot n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  [46]. В то же время по данным [46] значения  $\Delta H^0$  комплексов с ариламинами линейно коррелируют с величинами смещений  $\Delta \nu_{\text{CN}}$  в ИК-спектрах этих соединений:

$$-\Delta H^0 = 40,952 + 1,969 \cdot \Delta \nu_{\text{CN}}; R^2 = 0,9592 \quad n = 6 \quad (11)$$

В монографии [103] только для соединений  $\text{I}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  с N-лигандами приведена линейная зависимость  $\Delta H_{\text{AD}}$  от степени переноса заряда от донора (D) к акцептору (A)  $\mu_{\text{AD}}/(e \cdot r_{\text{DA}})$ :

$$-\Delta H_{\text{AD}} = 35,5 \mu_{\text{AD}}/(e \cdot r_{\text{AD}}), \quad (12)$$

где  $\mu_{\text{AD}}$  – дипольный момент,  $r_{\text{AD}}$  – длина донорно-акцепторной связи,  $e$  – заряд электрона. Однако, предпринятая нами попытка получить зависимость  $\Delta H^0$  от степени переноса заряда от N к S в молекулярных комплексах  $\text{SO}_2 \cdot \text{L}$  с привлечением данных квантово-химических расчетов [75] положительных результатов не дала.

Как и для многих других физико-химических процессов [119-121], в случае образования вышеуказанных молекулярных комплексов  $\text{I}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  [117] отмечена энтальпийно-энтропийная компенсация, заключающаяся в том, что усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к понижению конфигурационной свободы системы, следовательно, к понижению энтропии. Компенсационный эффект выражается уравнением (13), в котором изотермодинамическая температура ( $\beta_i$ ) равна 337 К, а свободный член ( $\alpha_i$ ) – 3100 Дж/моль. В монографии [29] отмечены корреляции между значениями  $\Delta H_{\text{AD}}$  и  $\Delta G_{\text{AD}}$  для молекулярных комплексов  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{I}_2$  и комплексов с водородными связями.

$$\Delta H_{\text{AD}} = \alpha_i + \beta_i \cdot \Delta S_{\text{AD}} \quad (13)$$

В случае комплексообразования оксида серы (IV) с различными основаниями Льюиса по данным [31, 39, 122-125] нами выявлена энтальпийно-энтропийная компенсация (рис. 1). При этом коэффициенты в уравнении (13) численно равны  $\beta_{\text{S} \leftarrow \text{N}} = 292$  К,  $\alpha_{\text{S} \leftarrow \text{N}} = 650$  Дж/моль (при  $n = 19$ ;  $R^2 = 0,967$ ),  $\beta_{\text{S} \leftarrow \text{O}} = 284$  К,  $\alpha_{\text{S} \leftarrow \text{O}} = 440$  Дж/моль (при  $n = 10$ ;  $R^2 = 0,959$ ) и отличаются от таковых для комплексов  $\text{I}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ .

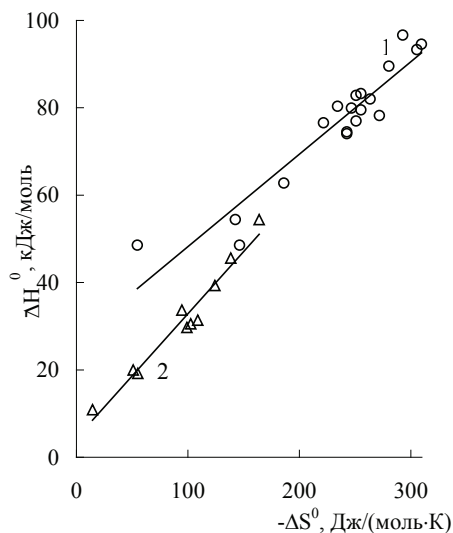


Рис. 1. Энтальпийно-энтропийная компенсация при образовании молекулярных комплексов оксида серы (IV). 1 – S←N комплексы; 2 – S←O комплексы.

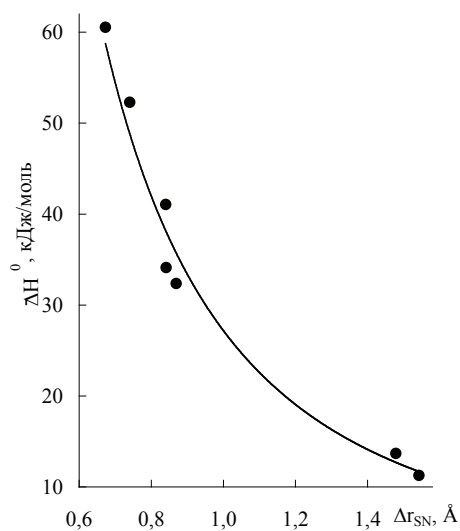


Рис. 2. Зависимость энтальпий образования ( $\Delta H^0$ , кДж/моль) молекулярных комплексов  $SO_2$  от характеристической величины ( $\Delta r_{SN}$ , Å).

В результате анализа данных, относящихся к структуре и термодинамике образования молекулярных комплексов [117], отмечена взаимосвязь между  $\Delta H_{AD}$  и характеристической величиной  $\Delta r_{AD}$ :

$$-\Delta H_{AD} = a_2 \cdot (\Delta r_{AD})^{-k}, \quad (14)$$

где эмпирический коэффициент  $a_2 = 21,6 \pm 1,6$  кДж·Å/моль;  $k = 1$ . При  $\Delta r_{AD} > 1$   $\Delta H_{AD}$  стремится к нулю.

Однако в обработанном массиве данных (80 молекулярных комплексов) авторами [117] оксид серы (IV) упомянут только единичным примером, в виде комплекса  $SO_2 \cdot (CH_3)_3N$ . Очевидно, это связано с ограниченностью экспериментальных данных относительно термодинамики комплексообразования и длин донорно-акцепторных связей для одних и тех же соединений.

В связи с выше сказанным нами была сделана попытка установить взаимосвязь  $\Delta H_{DA}$  и  $r_{DA}(\Delta r_{DA})$  с привлечением данных квантово-химических расчетов [75]. Полученная зависимость  $\Delta H^0 = f(\Delta r_{SN})$  (рис. 2) описывается уравнением (15), с коэффициентом достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,9841$ .

$$-\Delta H^0 = 27,2 \cdot (\Delta r_{SN})^{-1,95}, \quad n = 7 \quad (15)$$

Согласно полученным данным, учитывая идентичность уравнений (4) и (5), в случае с молекулярными комплексами  $SO_2 \cdot L$  эмпирический коэффициент  $a_2$  (27,2) принимает значение, приблизительно равное величине, вычисленной в [117] (21,6); показатель степени  $k \approx 2$ , отличен от 1. Последнее говорит о непригодности для молекулярных комплексов  $SO_2$  модели [117], не учитывающей влияния дополнительных взаимодействий.

Известно [29], что константа ( $K_K$ ) и энтальпия комплексообразования ( $\Delta H^0$ ),

зависят от межмолекулярных взаимодействий  $\text{SO}_2$ , L и  $\text{SO}_2 \cdot \text{L}$  с растворителем. «Слабые» комплексы обычно имеют большие константы комплексообразования в газовой фазе, чем в растворе, в то время как обратное часто наблюдается для «сильных» комплексов [29] (табл. 2). Кроме того, электростатические силы в комплексах менее прочны в среде растворителя, что делает электростатически связанные молекулярные комплексы более стабильными в газовой фазе, чем в растворе [126]. То есть, если комплексы более стабильны в газовой фазе, чем в растворе, то электростатическая составляющая (ван-дер-ваальсовы силы) преобладает над ковалентной (силы переноса заряда) и наоборот.

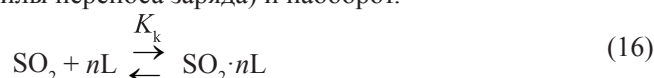


Таблица 2

Константы ( $K_k$ , л/моль) и энтальпии ( $\Delta H^0$ , кДж/моль) комплексообразования  
Льюисовских комплексов кислота-основание

Кислота	Основание	Газовая фаза		Раствор			Лит-ра
		$K_k$ , л/моль	$-\Delta H^0$ , кДж/моль	Растворитель	$K_k$ , л/моль	$-\Delta H^0$ , кДж/моль	
Комплексы более стабильны в газовой фазе, чем в растворе							
$\text{SO}_2$	<i>транс</i> -2-бутен	3,1		$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,08		[29]
$\text{I}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	4,5	8,4	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	0,24	6,8	[29]
$\text{I}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	6,4	18,8	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	0,9	17,6	[29]
$\text{I}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	226	35,1	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	195	35,2	[29]
$\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	20,8	28,9	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	4,6	23,7	[29]
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	47,3	30,9	$\text{CCl}_4$	7,3	21,1	[29]
Комплексы более стабильны в растворе, чем в газовой фазе							
$\text{SO}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	340	40,6	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	2550	46,1	[127, 128]
$\text{SO}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	340	40,6	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	63500	63,6	[127, 129]
$\text{SO}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	340	40,6	$\text{CHCl}_3$	36100	59,5	[127, 129]
$\text{BF}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$		11,3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		129,5	[29]
$\text{BF}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$		79,1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		87,4	[29]

По данным УФ-спектроскопии [93], в этанольных растворах этаноламинов реализуются комплексы состава  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_{3-n}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n$ . Константы устойчивости этих соединений численно равны  $(2,10 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$ ,  $(2,34 \pm 0,60) \cdot 10^{-3}$  и  $(0,78 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$  для моно-, ди- и триэаноламина соответственно. Рассчитанные значения констант устойчивости находятся в соответствии с  $pK_a$  этаноламинов в этаноле [93].

**Ван-дер-ваальсовы клатраты**

Особое место в химии оксида серы (IV) занимают его ван-дер-ваальсовы комплексы  $SO_2 \cdot CH \equiv CH$ ,  $SO_2 \cdot CH_2 = CH_2$ ,  $SO_2 \cdot C_6H_6$ ,  $SO_2 \cdot C_6H_5CH_3$ ,  $SO_2 \cdot C_4H_4O$ ,  $SO_2 \cdot C_3H_6$  [116], в том числе решетчатые клатраты  $SO_2 \cdot (p-HOC_6H_4OH)_3$  [117],  $(SO_2) \cdot (bipy)_3 \cdot (H_2O)$  и  $(SO_2) \cdot (bipy)_2 \cdot (H_2O)_2$  [87].

В пустоты кристаллической решетки 2,2'-дипиридила (bipy), не искажая ее структуры, входят рентгеноаморфные моно- и дигидрат  $SO_2$ , которые взаимодействуют с каркасом хозяина посредством только ван-дер-ваальсовых сил [87]. Охарактеризованные комплексы – первые представители молекулярных соединений гидратов оксида серы (IV) и гетероциклического основания bipy указанного типа, в отличие от описанного комплекса  $SO_2 \cdot py$ , в котором реализуется взаимодействие  $S \leftarrow N$  [75]. При образовании  $SO_2 \cdot (p-HOC_6H_4OH)_3$  реализуется структура  $\beta$ -гидрохинона, в которой основным супрамолекулярным синтоном является образованный водородными связями цикл  $(O-H)_6$ , построенный из гидроксильных групп (по одной от каждой из шести молекул гидрохинона) [131].

Очевидно, что при взаимодействии в системе  $SO_2 - H_2O - bipy$  не происходит диссоциация так называемой «сернистой» кислоты ( $SO_2 \cdot H_2O$ ;  $pK_{a1} = 1,86$  [132]) с последующим протонированием N-атома сравнительно низкоосновного bipy ( $pK_a = 4,34$  [133]), в отличие от описанных ранее процессов взаимодействия  $SO_2$  в воде с этаноламинами (выделены «ониевые» маслообразные гидросульфиты [134, 135] и кристаллический сульфит [136]) и высокоосновным двухкислотным аминоганидином (образуется кристаллический моногидрат «ониевого» сульфита [137]). Кроме того, каркас хозяина bipy не способствует окислению гостевых молекул  $SO_2$  кислородом воздуха, в отличие от систем с участием Tris [138], алкиламинов [139, 140], бензиламинов [141] и гексаметилендиамина [139] (выделены и структурно охарактеризованы продукты «мягкого» окисления S(IV) в S(VI) – «ониевые» сульфаты). С другой стороны, заметно более сильные по сравнению с  $SO_2 \cdot H_2O$  минеральные кислоты ( $H_2SiF_6$  [142],  $HBr$  [143] и  $HClO_4$  [144]) ожидают протонируют bipy с образованием соответствующих «ониевых» солей.

Таким образом можно отметить, что на выход продуктов реакции оксида серы (IV) с органическими основаниями (в частности, аминами) существенное влияние оказывают условия синтеза: природа растворителя (основность, полярность), температура и соотношение  $SO_2:L$  в реакционной среде. Стехиометрия молекулярных комплексов  $SO_2 \cdot nL$  зависит от дентантности лиганда, а также от его способности к H-связыванию. В результате взаимодействия оксида серы (IV) с органическими основаниями возможна реализация  $S \leftarrow N$ - и  $S \leftarrow O$ -связывания. Отмечены зависимости энтальпий образования молекулярных комплексов от основности амина и спектральных характеристик; выявлена энтальпийно-энтропийная компенсация для  $S \leftarrow N$ - и  $S \leftarrow O$ -связанных комплексов. Несмотря на ограниченность экспериментальных данных по термодинамике комплексообразования и длин донорно-акцепторных связей для одних и тех же соединений, установлено, что прочность связи  $S \leftarrow N$  в молекулярных комплексах  $SO_2$  зависит от характеристической величины  $\Delta r_{SN}^*$ . Отмечен вклад ван-дер-ваальсовых сил и сил переноса заряда в образование молекулярных комплексов оксида серы (IV).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X.-B., Du J.-B., Cui H. Sulfur dioxide, a double-faced molecule in mammals // *Life Sci.* – 2014. – Vol. 98, N 2. – P. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2013.12.027>
2. Shallcross D.E. Dirty air // *Educ. Chem.* – 2006. – Vol. 43, No5. – P. 131-135.
3. 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.
4. Huang K., Lu J.-F., Wu Y.-T., Hu X.-B., Zhang Z.-B. Absorption of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 215–216. – P. 36–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.091>
5. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO<sub>2</sub> absorbents // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 264. – P. 136–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.026>
6. Эннан А.А., Кац Б.М. Аддукты тетрафторида кремния // *Успехи химии.* – 1974. – Т. 43, № 7. – С. 1186–1206.
7. Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А. Стереохимия и реакционная способность фторокомплексов кремния. – М.: ВИНТИ, 1989. – 100 с.
8. Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Тетрафторид кремния в реакциях с органическими основаниями. – Одесса: Экология, 2005. – 160 с.
9. Гельмбольдт В.О. Ониевые фторосиликаты: структуры, свойства, применения. Одесса: Астропринт, 2012. – 160 с.
10. Young N.A. Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes. // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 257, N 5-6. – P. 956–1010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.013>
11. Mews R., Lork E., Watson P.G., Gortler B. Coordination chemistry in and of sulfur dioxide // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 197. – P. 277-320. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00191-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00191-5)
12. Emmett E.J., Willis M.C. The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry // *Asian J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 4, N 7. – P. 602-611. <http://dx.doi.org/10.1002/ajoc.201500103>
13. Никитин В.И. О взаимодействии азотсодержащих органических оснований с диоксидом серы // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2003. – Т. 8, № 4. – С. 200-211.
14. Хома Р.С., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.І. Кислотно-основні взаємодії SO<sub>2</sub> з водними розчинами азотовмісних сполук (огляд) // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2002. – Т. 6, № 8. – С. 176-193.
15. Bae S.C., Son H.S., Kim G.H., Ku J.K. Vibronic Relaxation among the Clements Bands of SO<sub>2</sub> from the E-Band Excitation // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 1-3. – P. 7432-7436. <http://dx.doi.org/10.1021/jp990390f>
16. Guantes R., Farantos S.C. High order finite difference methods algorithms for solving Scrodinger equation in molecular dynamics. II Periodic variables // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113, N 23. – P. 10429 – 10437. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1324004>
17. Prosmi R., Farantos S.C., Guo H. Assigning the transition from normal to local vibrotional mode in SO<sub>2</sub> by periodic orbits // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – N 311. – P. 241-247. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614\(99\)00850-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(99)00850-7)
18. Cooper G., Zarate E.B., Jones R.K., Brion C.E. Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulphur dioxide. I. The valence shell // *Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 150, N 2. – P. 237-250. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)80132-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(91)80132-2)
19. Singh P.J., Shastri A., D'Souza R., Bhaskara Rao S.V.N., Jagatap B.N. VUV photoabsorption spectroscopy of sulphur dioxide in the 1400-1600 Å region: Vibronic analysis of the  $\tilde{E} - \tilde{X}$  system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2012. – Vol. 113, N 4. – P. 267-278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.11.007>
20. Гиллесті Р., Харгиттау І. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
21. Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Напівемпіричні розрахунки рівноваг в системах діоксид сірки – карбамід – вода методом Монте-Карло // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2004. – Т.9, № 2. – С. 28–45.
22. Li S., Kurtz H., Korambath P., Li Y.-S. Infrared spectra, photochemistry, and ab initio calculations of matrix isolated methanethiol/sulfur dioxide complex // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 550-551. – P. 235–244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00520-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00520-2)
23. Risberg E.D., Eriksson L., Mink J., Pettersson L.G.M., Skripkin M.Yu., Sandström M. Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate Ions X<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (X = H, Cl, F) // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, N 20. – P. 8332–8348. <http://dx.doi.org/10.1021/ic062440i>

24. Magnusson E. Hypercoordinate molecules of second-row elements: d functions or d orbitals? // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – Vol. 112, N 22. – P. 7940–7951. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00178a014>
25. Schenk W.A. Sulfur Oxides as Ligands in Coordination Compounds // Angew. Chem. Int. Edn. Engl. – 1987. – Vol. 26. – P. 98-109. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198724352>
26. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept // Coord. Chem. Rev. – 1990. – Vol. 100. – P. 403-425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
27. Larson J.W., McMahon T.B. Fluoride and chloride affinities of main group oxides, fluorides, oxofluorides, and alkyls. Quantitative scales of Lewis acidities from ion cyclotron resonance halide-exchange equilibria // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – Vol. 107, N 4. – P. 766-773. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198527075>
28. Brinkmann N.R., Tschumper G.S., Schaefer III H.F. Electron affinities of the oxides of aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, N 13. – P. 6240-6245. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478528>
29. Laurence C., Gal J.-F. Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
30. Vogel G.C., Drago R.S. The ECW Model // J. Chem. Educ. – 1996. – Vol. 73, N 8. – P. 701-707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
31. Adams W.A., Kruus P., Patraboy T.J. The system sulfur dioxide – N-methyl-2-pyrrolidinone // Can. J. Chem./ Rev. Can. Chim. – 1983. – Vol. 61, N 1. – P. 37-44. <http://dx.doi.org/10.1139/v83-007>
32. Hartel G.H. Low-Volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Carbonyl Sulfide // J. Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30, N 1. – P. 57–61. <http://dx.doi.org/10.1021/je00039a019>
33. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B., Gans P. Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 7. A Raman spectroscopic study of adduct formation between sulphur dioxide and dimethyl sulphoxide // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1986. – N 12. – P. 2597–2602. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002597>
34. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B. Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 8. Phase studies of sulphur dioxide–dimethyl sulphoxide and sulphur dioxide–dimethylformamide mixtures // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1986. – N 12. – P. 2603–2605. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002603>
35. Faria D.L.A., Santos P.S. <sup>13</sup>C NMR Spectra of some Sulphur Dioxide-Aromatic Amine Complexes // Magn. Reson. Chem. – 1987. – Vol. 25, N 7. – P. 592–593. <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.1260250708>
36. Demyanovich R.J., Lynn S. Vapor-Liquid Equilibria of Sulfur Dioxide in Polar Organic Solvents // Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. – Vol. 26, N 3. – P. 548–555. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00063a022>
37. Sciamanna S.F., Lynn S. Solubility of Hydrogen Sulfide, Sulfur dioxide, Carbon Dioxide, and n-Butane in Poly(glycol ethers) // Ind. Eng. Chem. Res. – 1988. – Vol. 27. – P. 492-499.
38. Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C. Selective Sulfur Dioxide Removal using Organic solvents // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36, N 11. – P. 4628 – 4637. <http://dx.doi.org/10.1021/ie970111f>
39. Kermadec R., Lapoicque F., Roizard D., Roizard C. Characterization of the SO<sub>2</sub>-N-Formylmorpholine Complex: Application to a Regenerative Process for Waste Gas Scrubbing // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – Vol. 41, N 2. – P. 153-163. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010173c>
40. Nagel D., Kermadec R., Lintz H.G., Roizard C., Lapoicque F. Absorption of sulfur dioxide in N-formylmorpholine: investigations of the kinetics of the liquid phase reaction // Chem. Eng. Sci. – 2002. – Vol. 57, N 22-23. – P. 4883-4893. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509\(02\)00283-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00283-x)
41. Heldebrant D.J., Yonker C.R., Jessop P.G., Phan L. Reversible Uptake of COS, CS<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>: Ionic Liquids with O-Alkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions // Chem. Eur. J. – 2009. – Vol. 15, N 31. – P. 7619-7627. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200802602>
42. Heldebrant D.J., Koech P.K., Yonker C.R. A reversible zwitterionic SO<sub>2</sub>-binding organic liquid // Energy Environ. Sci. – 2010. – Vol. 3, N 1. – P. 111-113. <http://dx.doi.org/10.1039/B916550A>
43. Ando R.A., Matazo D.R.C., Santos P.S. Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline–SO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy and density functional theory calculations // J. Raman Spectrosc. – 2010. – Vol. 41, N 7, P. 771–775. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2514>
44. Nagai T., Katayama K., Tokura N. Electron transfer from amines to liquid sulfur dioxide // Chem. Lett. – 1973. – Vol. 2, N 8. – P. 919-922. <http://doi.org/10.1246/cl.1973.919>
45. Wu K.T., Yencha A.J. Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra of amine•SO<sub>2</sub> complexes + H<sub>2</sub>O in liquid SO<sub>2</sub> // Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59, N 1. – P. 8-13. <http://dx.doi.org/10.1139/v81-002>
46. Рамадан А.М. Синтез и физико-химические исследования продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими азотсодержащими основаниями: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1994. – 121 с.
47. Курандо С.В. Координационные соединения оксидов серы (IV) и (VI) с азотсодержащими органическими основаниями: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.23. – Одесса, 1995. – 130 с.

48. Курандо С.В., Нікітін В.І. Аддукти оксиду сірки (IV) з алкіламінами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, №7. – С. 94–99.
49. Эннан А.А., Нікітін В.І., Гудимович Т.Ф., Березина Л.П., Тихоненко Л.М. Комплексообразование оксида серы (IV) с *n*, *o*-толуидином // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, №3. – С. 783–786.
50. Мохамед Р.А., Нікітін В.І., Карпинчик В.А. Исследование взаимодействия оксида серы (IV) с пиридином и изомерными пиколинами // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, №4. – С. 621–624.
51. Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А. Комплексообразование оксида серы (IV) с 4,4'-дипиридилем // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1994. – Т. 37, №1. – С. 30–34.
52. Березина Л.П., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Самойленко Г.В. Вплив етиленгліколю і сорбиту на фізико-хімічні властивості етаноламінів // Вісник ОНУ. Хімія. – 2000. – Т. 5, №2. – С. 3–8.
53. Нікітін В.І., Хома Р.Е., Гавриленко М.І. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 14–16.
54. Хома Р.Е., Нікітін В.І., Гавриленко М.І. рН-метрическое исследование процесса сорбции диоксида серы 0,1 М раствором карбамида // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2001. – Т. 44, №6. – С. 42–44.
55. Курандо С.В., Нікітін В.І. Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з бензиламінами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2002. – Т. 6, №6. – С. 164–168.
56. Хома Р.Е., Нікітін В.І., Гавриленко М.І. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, №4. – С. 533–537.
57. Хома Р.Е., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Исследования комплексообразования в системе вода – карбамид – диоксид серы при 293 К // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, №8. – С. 1266–1270.
58. Хома Р.Е., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Журн. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 771–777.
59. Dehghani H., Fathi F. Molecular complexation of meso-tetraphenylporphyrins with SO<sub>2</sub> // Dyes Pigments. – 2008. – Vol. 77, N 2. – P. 323–326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.017>
60. Basu R.K., Dutta B.K. Kinetics of absorption of sulfur dioxide in dimethylaniline solution. // Can. J. Chem. Eng. – 1987. – Vol. 65, N 1. – P.27-35. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450650106>
61. Wong M.W., Wiberg K.B. Structures, Bonding, and Absorption Spectra of Amine – Sulfur Dioxide Charge-Transfer Complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114. – P. 7527–7535. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00045a028>
62. Eigner A.A., Wrass J.P., Smith E.L., Knutson C.C., Phillips J.A. Structural properties of CH<sub>3</sub>CN-SO<sub>2</sub> in the gas phase and condensed-phase media via density functional theory and infrared spectroscopy // J. Mol. Struct. – 2009. – Vol. 919, N 1-3. – P. 312-320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.09.024>
63. Ito F., Hirabayashi S. Infrared spectroscopy of SO<sub>2</sub> clusters in rare gas matrices revisited: Assignment of species in Ar matrix // Chem. Phys. – 2009. – Vol. 358, N 3. – P. 209–218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.02.007>
64. Phillips J.A., Britton D., Leopold K.R. Gas-solid structure differences in the donor-acceptor complex (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH-SO<sub>2</sub> // J. Chem. Crystallogr. // 1996. – Vol. 26, N 8. – P. 533-538. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01668411>
65. LaBarge M.S., Matos J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Microwave Spectrum and Structure of the Trimethylamine – Sulfur Dioxide Charge –Transfer Complex // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109. – P. 7222-7223. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00257a070>
66. Labarge M.S., Oh J.-J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. The benzene-SO<sub>2</sub> and pyridine-SO<sub>2</sub> complexes // Chem. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 159, N 5–6. – P. 559-562. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87532-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)87532-3)
67. Oh J.J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Microwave spectrum and structure of the pyridine-sulfur dioxide complex // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, N 20. – P. 7480–7484. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00020a004>
68. Oh J.J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. Structure of the Dimethylamine-Sulfur Dioxide Complex // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, N 19. – P. 7211-7216. <http://dx.doi.org/10.1021/j100172a022>
69. Structure and Dynamics of Solutions. Ed. H. Ohtaki, H. Yamatera. // Stud. Phys. Theor. Chem. – 1992. – Vol. 79. – P.16. <http://dx.doi.org/10.1016/c2009-0-10162-9>
70. Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds. // Biophysical and Chemical Aspects of Porphyrins, Pigments, Drugs, Biodegradable Polymers and Nanofibers. Ed. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden-Boston (Netherlands): Brill, 2008. – P. 194.
71. Нікітін В.І., Карпинчик В.А., Мохамед Р.А., Гельмбольдт В.О. Синтез, ИК-спектры и термохимические характеристики аддуктов оксида серы (IV) с ариламинами // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т.41, № 2. – С. 283–286.

72. Сохраненко Г.П., Никитин В.И., Карпинчик В.А., Мохамед Рамадан Исследование процессов взаимодействия оксида серы (IV) с ароматическими аминами // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1994. – Т. 37, № 2. – С. 20-24.
73. Pradeep T., Sreekanth C.S., Hegde M.S., Rao C.N.R. Experimental electronic structures of sulfur dioxide complexes: an electron spectroscopic study // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111, N 14. – P. 5058–5063. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00196a006>
74. Kanamuel J.M. Sulfur dioxide adducts of some disubstituted hydrazines // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33, N 12 – P. 4051-4055. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80503-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(71)80503-1)
75. Keller J.W. Sulfur Dioxide–Pyridine Dimer. FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure // J. Phys. Chem. A. – 2015. – Vol. 119, N 41. – P. 10390–10398. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06122>
76. Maier N., Schiewe J., Matschiner H., Maschmeier C.-P., Boese R. Zur Struktur Von Sek. Amin-SO<sub>2</sub>-komplexen // Phosphorus Sulfur. – 1994. – Vol. 91, N 1-4. – P.179-188. <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021944>
77. Shannon M.S., Irvin A.C., Liu H., Moon J.D., Hindman M.S., Turner C.H., Bara J.E. Chemical and Physical Absorption of SO<sub>2</sub> by N-Functionalized Imidazoles: Experimental Results and Molecular-level Insight // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol. 54, N 1. – P. 462–471. <http://dx.doi.org/10.1021/ie503752h>
78. Сохраненко Г.П., Никитин В.И., Карпинчик В.А., Березина Л.П. О взаимодействии в трехкомпонентных системах SO<sub>2</sub> – *n*-анизидин – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и SO<sub>2</sub>–5,6-бензохинолин–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH при 20°С. // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 6. – С. 33–36.
79. Steudel R., Steudel Y. Charge-Transfer Complexes between the Sulfur Molecules SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O, S<sub>3</sub>, SONH, and SOCl<sub>2</sub> and the Amine Donors NH<sub>3</sub> and NMe<sub>3</sub> – A Theoretical Study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 2007, N 27. – P. 4385–4392. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700399>
80. Сохраненко Г.П., Березина Л.П., Карпинчик В.А., Никитин В.И. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилендиамином // Журн. неорг. химии. – 1992. – Т. 37, № 10. – С. 2265-2268.
81. Martial L., Bischoff L. Stoichiometric Release of SO<sub>2</sub> from Adducts: Application to the Direct Synthesis of Protected Dienes Source // Synlett. – 2015. – Vol. 26, N 9. – P. 1225-1229. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0034-1380508>
82. Childs J.D., Helm D.V., Christian S.D. Amine-sulfur dioxide complexes. Structure of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine-bis(sulfur dioxide) // Inorg. Chem. – 1975. – Vol. 14, N 6. – P. 1386–1390. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50148a036>
83. Woolven H., González-Rodríguez C., Marco I., Thompson A.L., Willis M.C. DABCO-Bis(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13, N 18. – P. 4876-4878. <http://dx.doi.org/10.1021/ol201957n>
84. Huang K., Xia S., Zhang X.-M., Chen Y.-L., Wu Y.-T., Hu X.-B. Comparative Study of the Solubilities of SO<sub>2</sub> in Five Low Volatile Organic Solvents (Sulfolane, Ethylene Glycol, Propylene Carbonate, N-Methylimidazole, and N-Methylpyrrolidone) // J. Chem. Eng. Data. – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 1202-1212. <http://dx.doi.org/10.1021/je4007713>
85. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И. Обобщение результатов исследований взаимодействий в трёхкомпонентных системах SO<sub>2</sub> – Ам – растворитель // Вісник ОНУ. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1. – С. 26-34.
86. Хома Р.Е. Кислотно-основная взаимосвязь диоксида серы с водными розинами амидов: Автореф дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / Одеса, 2005. – 21 с.
87. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Цапко М.Д. Продукты взаимодействия в системе SO<sub>2</sub> – 2,2'-дипиридил – H<sub>2</sub>O. Ван-дер-ваальсовы клатраты // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1471-1476.
88. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксида серы (IV) с 2-имидазolidоном и биуретом в водных растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2009. – Т.14, № 11. – С. 62-70.
89. 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. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31998](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31998)
90. Santos P.S., Lieder R. On the interaction of hexamethylenetetramine and sulfur dioxide // J. Mol. Struct. – 1986. – Vol. 144, N 1–2. – P. 39-45. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)80165-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(86)80165-X)
91. Патент України на корисну модель UA 59830, МПК C07C 309/00, 309/15. Спосіб одержання амінометансульфонової кислоти / Хома Р.Є., Шестака О.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. – Заявл. 15.11.2010; Опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9.
92. 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>

93. Березіна Л.П., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П. Визначення складу і стійкості комплексів оксиду сірки (IV) з етаноламінами в неводних і водних середовищах // Вісник ОДУ. Природничі науки. – 1998. – № 2. – С. 16–18.
94. Козтев С.Е., Блохин П.В., Ксандров Н.В., Борисенко А.С. Извлечение диоксида серы из газовых выбросов аминоксодержащими сорбентами // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 10. – С. 1682-1684.
95. Блохин П.В., Козтев С.Е., Петров С.В., Обливина Т.А. Очистка газовых выбросов от диоксида серы раствором метилдиэтанолamina // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 8. – С. 1344-1346.
96. Yang D., Hou M., Ning H., Zhang J., Ma J., Han B. Efficient SO<sub>2</sub> capture by amine functionalized PEG // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15, N 41. – P. 18123-18127. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP52911H>
97. Taylor R., Sayari A. Grafted propylidethanolamine for selective removal of SO<sub>2</sub> in the presence of CO<sub>2</sub> // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 289. – P. 142-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>
98. Ford T.A. Ab initio molecular orbital calculations of the structures and vibrational spectra of some molecular complexes containing sulphur dioxide // J. Mol. Struct. – 2009. – Vol. 924–926. – P. 466–472. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.10.007>
99. Mingos D.M.P. A theoretical analysis of ambivalent and ambiphilic Lewis acid/bases with symmetry signatures // Coord. Chem. Rev. – 2014. – Vol. 293. – P. 2-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.009>
100. Shim J.-G., Jhon Y.-H., Kim J.-H., Jang K.-R., Kim J.-H. Computational Studies on the Sulfur Dioxide Absorption by Organic Lewis Bases // Bull. Korean Chem. Soc. – 2007. – Vol. 28, N 9. – P. 1609-1612. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.9.1609>
101. Helm D., Childs J.D., Christian S.D. The geometry of the charge transfer complex (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·SO<sub>2</sub> in the solid state // J. Chem. Soc. D. – 1969. – N 15. – P. 887-888. <http://dx.doi.org/10.1039/C29690000887>
102. Oh J.J., LaBarge M.S., Matos J., Kampf J.W., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, N 13. – P. 4732–4738. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00013a003>
103. Singh U.C., Kollman P.A. Ab initio calculations on the structure and nature of the hydrogen bonded complex H<sub>2</sub>S···HF // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80. – P. 353-355. <http://dx.doi.org/10.1063/1.446454>
104. Taleb-Bendiab A., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. Microwave spectrum of benzene·SO<sub>2</sub>: Barrier to internal rotation, structure, and dipole moment // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, N 5. – P. 2996-3006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463041>
105. Toužín J., Nepelchová K., Žák Z., Černík M. Syntheses and structures of donor–acceptor complexes of selenium dioxide with pyridine and trimethylamine // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2002. – Vol. 67. – P. 577-586.
106. Smith M.B. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. Wiley: New York, 2013. – 2080 p.
107. Faria D.L.A., Santos P.S. Raman and infrared spectra of some aromatic amine–sulphur dioxide molecular complexes // J. Raman Spectrosc. – 1988. – Vol. 19, N 7. – P. 471–478. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250190708>
108. Gao F., Zhang J., Niu Y., Wei X. Desorption Property and Spectral Investigation of Dilute Sulfur Dioxide in Ethylene Glycol + N,N-Dimethylformamide System // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53, N 19. – P. 7871-7876. <http://dx.doi.org/10.1021/ie500427m>
109. Batsanov S.S. Van der Waals Radii of Elements // Inorg. Mater. – 2001. – Vol. 37, N 9. – P. 871–885. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011625728803>
110. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited // Dalton Trans. – 2008. – Vol. 21. – P. 2832–2838. [http://dx.doi.org/10.1039/b801115j-Cordero\\_2008](http://dx.doi.org/10.1039/b801115j-Cordero_2008)
111. Leopold K.R., Canagaratna M., Phillips J.A. Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere // Acc. Chem. Res. – 1997. – Vol. 30, N 2. – P. 57-64. <http://dx.doi.org/10.1021/ar950115l>
112. Fiacco D.L., Toro A., Leopold K.R. Structure, Bonding, and Dipole Moment of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N–SO<sub>2</sub>. A Microwave Study // Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 39, N 1. – P. 37–43. <http://dx.doi.org/10.1021/ic990925j>
113. Mo Y., Gao J. Polarization and Charge-Transfer Effects in Lewis Acid–Base Complexes // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105, N 26. – P. 6530–6536. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010348w>
114. Post B., Schwartz R.S., Fankuchen I. The crystal structure of sulfur dioxide // Acta Cryst. – 1952. – Vol. 5, N 3. – P. 372-374. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X5200109X>
115. Morino Y., Tanimoto M., Saito S. Critical Survey of the Molecular Structure Determination by the Use of Spectroscopic Data for SO<sub>2</sub> // Acta. Chem. Scand. – 1988. – Vol. 19, N 46. – P. 346-351. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42a-0346>
116. Hunter E.P.L., Lias S.G. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Vol. 27, N 3. – P. 413-656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>

117. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. Прочность и длина донорно-акцепторных связей в молекулярных комплексах // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – № 10. – С. 1869–1878.
118. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. – 400 с.
119. Лихтенштейн Г.И. Компенсационный эффект // Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. – С. 868.
120. Starikov E.B., Norden B. Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 538. – P. 118–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
121. Хама Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К // Журн. физ. химии. – 2017. – Т. 91, № 1.
122. Gardner C.L., Day R.W. Vapour pressure and thermodynamic data for the binary liquid mixture of pyridine and sulphur dioxide // Can. J. Chem. – 1984. – Vol. 62, N 5. – P. 986-989. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-162>
123. Lorimer J.W., Smith B.C., Smith G.H. Total vapour pressures, thermodynamic excess functions and complex formation in binary liquid mixtures of some organic solvents and sulphur dioxide // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1975. – Vol. 71. – P. 2232-2250. <http://dx.doi.org/10.1039/F19757102232>
124. Zipp A.P. Formation thermodynamics of aniline-SO<sub>2</sub> adducts // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – Vol. 36, N 6. – P. 1399-1402. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80086-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(74)80086-2)
125. Benoit R.L., Milanova E. Vapour pressure and calorimetric data for the solution of sulfur dioxide in aprotic solvents // Can. J. Chem. – 1979. – Vol. 57, N 11. – P. 1319-1323. <http://dx.doi.org/10.1139/v79-215>
126. Woods A.S., Ferré S. Amazing Stability of the Arginine-Phosphate Electrostatic Interaction // J. Proteome Res. – 2005. – Vol. 4, N 4. – P. 1397–1402. <http://dx.doi.org/10.1021/pr050077s>
127. Grundnes J., Christian S.D. Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. I. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in Gas and in Heptane // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90, N 9. – P. 2239–2245. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01011a006>
128. Grundnes J., Christian S.D., Cheam V., Farnham S.B. Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. IV. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in the Vapor Phase // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93, N 1. – P. 20–23. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00730a003>
129. Grundnes J., Christian S.D. Solvent Effects on Strong Charge Transfer Complexes. III. Trimethylamine and Sulphur Dioxide in Polar Solvents. // Acta Chem. Scand. – 1969. – Vol. 23, N 10. – P. 3583-3585. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.23-3583>
130. Kuczkowski R.L., Taleb-bendiab A. Tunneling motions in sulfur dioxide complexes // Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules. – 1993. – Vol. 410. – P. 257-276. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2074-6\\_13](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2074-6_13)
131. Бишон Р., Крэйг Д.К., Дэнс Я.Д., Скуддер М.Л., Унг А.Т. Взаимопроникающие решетки включения: сравнение – гидроксина и эллипсоидальных клатратных структур. // Журн. структ. химии. – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 822–831.
132. Huss A. J., Eckert C.A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, N 24. – P. 2268–2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
133. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. Vol. 6: Second Supplement. New York: Plenum Press, 1989. – 660 p.
134. Хама Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазена А.В., Брусиловский Ю.Э. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и хим. технол. – 2012. – № 1. – С. 133-136.
135. Хама Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В., Гельмбольдт В.О. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N-алкилированных производных моноэтаноламина // Вопросы химии и хим. технол. – 2013. – № 1. – С. 136-138.
136. Хама Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. Синтез и строение моногидрата сульфата N-(гидроксиэтил)этилендиаммония // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 716-719. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X14060099>
137. Хама Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Шишкин О.В., Короева Л.В. Синтез и строение моногидрата сульфата аминогуанидиния // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 7. – С. 950-954. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X13070143>
138. Хама Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н. Синтез, кристаллическая структура, колебательные спектры и термодинамические превращения сульфата трис(оксиметил)аминометана // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 60-65. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X14010061>
139. Хама 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 струк-

- тура дигидрата сульфата гексаметилендиаммония // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 12. – С. 1658-1661.
140. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А. Синтез и строение сульфата метиламмония // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 10. – С. 1315-1319. <http://dx.doi.org/10.7868/S0044457X15100104>
141. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Мазена А.В., Брусиловский Ю.Э. Синтез и некоторые физико-химические свойства сульфатов бензиламмония // Журн. общей химии. – 2014. – Т. 84, № 4. – С. 557-561.
142. Belin C., Roziere J., Potier J. The Structure of 2,2'-Bipyridinium Bis(fluorosulfate) // Acta Cryst. 1981. – Vol. B37. – P. 1306-1309. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740881005761>
143. Bowen R.J., Fernandes M.A., Gitari P.W., Layh M. 2,2'-Bipyridinium(1+) bromide monohydrate // Acta Crystallogr. C. – 2004. – Vol. C60(Pt 2). – P. o113-114. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270103028282>
144. Ma G., Ilyukhin A., Glaser J. 2,2'-Bipyridinium bis(perchlorate) // Acta Crystallogr. C. – 2000. – Vol. C56. – P. 1473-1475. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270100012452>

Стаття надійшла до редакції 24.08.2016

**Р. С. Хома<sup>1,2</sup>, А. А.-А. Еннан<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини  
МОН і НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

## МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ ОКСИДУ СІРКИ (IV) З N,O-ВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ОСНОВАМИ (ОГЛЯД)

Систематизовано та узагальнено літературні дані щодо синтезу, стехіометрії, будови та відносної стійкості молекулярних комплексів оксиду сірки (IV) з N,O-вмісними органічними основами. Особливу увагу приділено механізмам утворення комплексів з переносом заряду, в яких реалізується S←N і S←O зв'язування, а також ван-дер-ваальсових комплексів. Відзначено кореляції між електронними, спектральними параметрами, будовою, відотною стійкістю і іншими характеристиками утворених сполук.

**Ключові слова:** оксид сірки (IV), N,O-вмісні органічні основи, комплекси з переносом заряду, ван-дер-ваальсові комплекси.

**R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, A. A.-A. Ennan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

## MOLECULAR COMPLEXES OF SULPHUR DIOXIDE WITH N,O-CONTAINING ORGANIC BASES (REVIEW)

The literature data on the synthesis, stoichiometry, structure and relative stability of molecular complexes of sulphur dioxide with N,O-containing organic bases have been systematized and generalized. It was shown that the yield of the reaction product of sulfur dioxide with organic bases (such as amines) are strongly influenced by the conditions of synthesis: the nature of the solvent (basicity, polarity), the temperature and SO<sub>2</sub>:L ratio in the reaction medium. The stoichiometry of SO<sub>2</sub>:nL molecular complexes depends on ligand denticity, as well as its ability to H-bonding. The reaction of the sulfur oxide (IV) with organic bases can give S←N

and S←O complexes. With the increase of the value of base proton affinity the decrease  $\Delta r_{SN}$  values has been marked. Characteristic parameter  $\Delta r_{SN} = r_{SN} - a_1(r_S + r_N)$  (where  $r_{SN}$  is the S←N donor-acceptor bond length) has been determined by microwave spectroscopy and X-ray analysis,  $r_S$  and  $r_N$  were the tabulated values of the homopolar covalent radii of sulphur and nitrogen heteroatoms.

The dependence of formation enthalpy of molecular complexes of basic amines and spectral characteristics has been noted; enthalpy-entropy compensation for S←N and S←O complexes has been stated. Despite the limited experimental data on the thermodynamics of complex formation and the lengths of donor-acceptor bonds for the same compounds it has been found bond S←N strength in  $SO_2$  molecular complexes to depend on the intrinsic value of  $\Delta r_{SN}$ . The contribution of van der Waals forces and charge transfer forces to the formation of molecular complexes of sulphur dioxide has been stated.

**Keywords:** sulphur dioxide, N,O-containing organic bases, charge transfer complexes, van der Waals complexes.

## REFERENCES

1. Wang X.-B., Du J.-B., Cui H. *Sulfur dioxide, a double-faced molecule in mammals*. Life Sci., 2014, vol. 98, no 2, pp. 63-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2013.12.027>
2. Shallcross D.E. *Dirty air*. Educ. Chem., 2006, vol. 43, no5, pp. 131-135.
3. Gelmboldt V.O., Khoma R.E., Ennan A.A. *Organic bases in the processes of catching and utilization of sulfur oxide (IV) (review)*. Jenergethologii i resursosberezhnie, 2008, no 4, pp. 51–58. (in Russian)
4. Huang K., Lu J.-F., Wu Y.-T., Hu X.-B., Zhang Z.-B. *Absorption of  $SO_2$  in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids*. Chem. Eng. J., 2013, vol. 215–216, pp. 36–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.091>
5. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. *Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible  $SO_2$  absorbents*. J. Hazard. Mater., 2014, vol. 264, pp. 136–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.026>
6. Ennan A.A., Kats B.M. *Silicon Tetrafluoride Adducts*. Russ. Chem. Rev., 1974, vol. 43, no 7, pp. 539–550. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1974v043n07ABEH001830>
7. Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Gavrilova L.A. *Stereohimija i reakcionnaja sposobnost' ftorokompleksov kremnija*. Moscow, VINITI, 1989, 100 p. (in Russian)
8. Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Tetraftorid kremnija v reakcijah s organicheskimi osnovanijami*. Odessa, Ecology, 2005, 160 p. (in Russian)
9. Gelmboldt V.O. *«Onium» fluorosilicates: structures, properties, practical applications*. Odessa, Astroprint, 2012, 160 p. (in Russian)
10. Young N.A. *Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes*. Coord. Chem. Rev., 2013, vol. 257, no 5-6, pp. 956–1010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.013>
11. Mews R., Lork E., Watson P.G., Gortler B. *Coordination chemistry in and of sulfur dioxide*. Coord. Chem. Rev., 2000, vol. 197, pp. 277-320. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00191-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00191-5)
12. Emmett E.J., Willis M.C. *The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry*. Asian J. Org. Chem., 2015, vol. 4, no 7, pp. 602-611. <http://dx.doi.org/10.1002/ajoc.201500103>
13. Nikitin V.I. *On interaction of nitrogen-containing organic bases with sulfur dioxide*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 4, pp. 200-211. (in Russian)
14. Khoma R.E., Nikitin V.I., Sokhranenko G.P., Gavrilenko M.I.  *$SO_2$  acid-base interaction with aqueous solutions of nitrogen-containing compounds (review)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 8, pp. 176-193. (in Ukrainian)
15. Bae S.C., Son H.S., Kim G.H., Ku J.K. *Vibronic Relaxation among the Clements Bands of  $SO_2$  from the E-Band Excitation*. J. Phys. Chem. A., 1999, vol. 1-3, pp. 7432-7436. <http://dx.doi.org/10.1021/jp990390f>
16. Guantes R., Farantos S.C. *High order finite difference methods algorithms for solving Scrodinger equation in molecular dynamics. II Periodic variables*. J. Chem. Phys., 2000, vol. 113, no 23, pp. 10429–10437. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1324004>
17. Prosmiiti R., Farantos S.C., Guo H. *Assigning the transition from normal to local vibrotional mode in  $SO_2$  by periodic orbits*. Chem. Phys. Lett., 2000, no 311, pp. 241–247. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614\(99\)00850-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(99)00850-7)

18. Cooper G., Zarate E.B., Jones R.K., Brion C.E. *Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulphur dioxide. I. The valence shell.* Chem. Phys., 1991, vol. 150, no 2, pp. 237-250. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)80132-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(91)80132-2)
19. Singh P.J., Shastri A., D'Souza R., Bhaskara Rao S.V.N., Jagatap B.N. *VUV photoabsorption spectroscopy of sulphur dioxide in the 1400-1600 Å region: Vibronic analysis of the  $\tilde{E}-\tilde{X}$  system* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 2012, vol. 113, no 4, pp. 267-278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.11.007>
20. Gillespie R.J., Hargittai I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry.* Boston, Allyn&Bacon, 2012, 260 p.
21. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. *Semiempirical Researches of Interaction of Sulfur Dioxide with Urea in Water by Monte-Carlo Method.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no 2, pp. 28-45. (in Ukrainian)
22. Li S., Kurtz H., Korambath P., Li Y.-S. *Infrared spectra, photochemistry, and ab initio calculations of matrix isolated methanethiol/sulfur dioxide complex.* J. Mol. Struct., 2000, vol. 550-551, pp. 235-244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00520-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00520-2)
23. Risberg E.D., Eriksson L., Mink J., Pettersson L.G.M., Skripkin M.Yu., Sandström M. *Sulfur X-ray Absorption and Vibrational Spectroscopic Study of Sulfur Dioxide, Sulfite, and Sulfonate Solutions and of the Substituted Sulfonate Ions  $X_3CSO_3^-$  ( $X = H, Cl, F$ ).* Inorg. Chem., 2007, vol. 46, no 20, pp. 8332-8348. <http://dx.doi.org/10.1021/ic062440i>
24. Magnusson E. *Hypercoordinate molecules of second-row elements: d functions or d orbitals?* J. Am. Chem. Soc., 1990, vol. 112, no 22, pp. 7940-7951. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00178a014>
25. Schenk W.A. *Sulfur Oxides as Ligands in Coordination Compounds.* Angew. Chem. Int. Edn. Engl. 1987, vol. 26, pp. 98-109. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198724352>
26. Pearson R.G. *Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept.* Coord. Chem. Rev., 1990, vol. 100, pp. 403-425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
27. Larson J.W., McMahan T.B. *Fluoride and chloride affinities of main group oxides, fluorides, oxofluorides, and alkyls. Quantitative scales of Lewis acidities from ion cyclotron resonance halide-exchange equilibria.* J. Am. Chem. Soc., 1985, vol. 107, no 4, pp. 766-773. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.198527075>
28. Brinkmann N.R., Tschumper G.S., Schaefer III H.F. *Electron affinities of the oxides of aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine.* J. Chem. Phys., 1999, vol. 110, no 13, pp. 6240-6245. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478528>
29. Laurence C., Gal J.-F. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement.* John Wiley & Sons Ltd, 2010, 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
30. Vogel G.C., Drago R.S. *The ECW Model.* J. Chem. Educ., 1996, vol. 73, no 8, pp. 701-707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
31. Adams W.A., Kruus P., Patraby T.J. *The system sulfur dioxide – N-methyl-2-pyrrolidinone.* Can. J. Chem./Rev. Can. Chim., 1983, vol. 61, no 1, pp. 37-44. <http://dx.doi.org/10.1139/v83-007>
32. Hartel G.H. *Low-Volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Carbonyl Sulfide.* J. Chem. Eng. Data., 1985, vol. 30, no 1, pp. 57-61. <http://dx.doi.org/10.1021/je00039a019>
33. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B., Gans P. *Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 7. A Raman spectroscopic study of adduct formation between sulphur dioxide and dimethyl sulphoxide.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, no 12, pp. 2597-2602. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002597>
34. Gill J.B., Goodall D.C., Jeffreys B. *Reactions in mixed non-aqueous solutions containing sulphur dioxide. Part 8. Phase studies of sulphur dioxide-dimethyl sulphoxide and sulphur dioxide-dimethylformamide mixtures.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1986, no 12, pp. 2603-2605. <http://dx.doi.org/10.1039/dt9860002603>
35. Faria D.L.A., Santos P.S.  *$^{13}C$  NMR Spectra of some Sulphur Dioxide-Aromatic Amine Complexes.* Magn. Reson. Chem., 1987, vol. 25, no 7, pp. 592-593. <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.1260250708>
36. Demyanovich R.J., Lynn S. *Vapor-Liquid Equilibria of Sulfur Dioxide in Polar Organic Solvents.* Ind. Eng. Chem. Res., 1987, vol. 26, no 3, pp. 548-555. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00063a022>
37. Sciamanna S.F., Lynn S. *Solubility of Hydrogen Sulfide, Sulfur dioxide, Carbon Dioxide, and n-Butane in Poly(glycol ethers).* Ind. Eng. Chem. Res., 1988, vol. 27, pp. 492-499.
38. Dam M.H.H., Lamine A.S., Roizard D., Lochon P., Roizard C. *Selective Sulfur Dioxide Removal using Organic solvents.* Ind. Eng. Chem Res., 1997, vol. 36, no 11, pp. 4628-4637. <http://dx.doi.org/10.1021/ie970111f>
39. Kermadec R., Lapoicque F., Roizard D., Roizard C. *Characterization of the  $SO_2$ -N-Formylmorpholine Complex: Application to a Regenerative Process for Waste Gas Scrubbing.* Ind. Eng. Chem. Res., 2002, vol. 41, no 2, pp. 153-163. <http://dx.doi.org/10.1021/ie010173c>
40. Nagel D., Kermadec R., Lintz H.G., Roizard C., Lapoicque F. *Absorption of sulfur dioxide in N-formylmorpholine: investigations of the kinetics of the liquid phase reaction.* Chem. Eng. Sci., 2002, vol. 57, no 22-23, pp. 4883-4893. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509\(02\)00283-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00283-x)

41. Heldebrant D.J., Yonker C.R., Jessop P.G., Phan L. *Reversible Uptake of COS, CS<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>: Ionic Liquids with O-Alkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions*. Chem. Eur. J., 2009, vol. 15, no 31, pp. 7619-7627. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200802602>.
42. Heldebrant D.J., Koech P.K., Yonker C.R. *A reversible zwitterionic SO<sub>2</sub>-binding organic liquid*. Energy Environ. Sci., 2010, vol. 3, no 1, pp. 111-113. <http://dx.doi.org/10.1039/B916550A>
43. Ando R.A., Matazo D.R.C., Santos P.S. *Detailed analysis of the charge transfer complex N,N-dimethylaniline-SO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy and density functional theory calculations*. J. Raman Spectrosc., 2010, vol. 41, no 7, pp. 771-775. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2514>
44. Nagai T., Katayama K., Tokura N. *Electron transfer from amines to liquid sulfur dioxide*. Chem. Lett., 1973, vol. 2, no 8, pp. 919-922. <http://doi.org/10.1246/cl.1973.919>
45. Wu K.T., Yencha A.J. *Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra of amine•SO<sub>2</sub> complexes + H<sub>2</sub>O in liquid SO<sub>2</sub>*. Can. J. Chem., 1981, vol. 59, no 1, pp. 8-13. <http://dx.doi.org/10.1139/v81-002>
46. Ramadan A.M. *Синтез і фізико-хімічні дослідження продуктів взаємодії оксиду сери (IV) з ароматическими і гетероцикліческими азотсодержащими основианими*. Diss. Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 1994, 121 p.
47. Kurando S.V. *Koordinacionnye soedinenija oksidov sery (IV) i (VI) s azotsoderzhashhimi organichesкими osnovanijami*. Diss. Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 1995, 130 p.
48. Kurando S.V., Nikitin V.I. *The adducts of sulfur dioxide with alkylamines*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 7, pp. 94-99.
49. Ennan A.A., Nikitin V.I., Gudimovich T.F., Berezina L.P., Tikhonenko L.M. *Kompleksoobrazovanie oksida sery (IV) s p, o-toluidinom*. Zhurn. neorgan. himii., 1989, vol. 34, no 3, pp. 783-786. (in Russian)
50. Mokhamed R.A., Nikitin V.I., Karpinchik V.A. *Issledovanie vzaimodejstvija oksida sery (IV) s piridinom i izomernymi pikolinami*. Zhurn. neorgan. himii., 1993, vol. 38, no 4, pp. 621-624. (in Russian)
51. Nikitin V.I., Sokhranenko G.P., Karpinchik V.A., Mokhamed R.A. *Kompleksoobrazovanie ok-sida sery (IV) c 4,4'-dipiridilom*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 1994, vol. 37, no 1, pp. 30-34. (in Russian)
52. Berezina L.P., Nikitin V.I., Sokhranenko G.P., Samojlenko G.V. *Vpliv etilenglikolju i sorbitu na fiziko-himichni vlastivosti etanolaminiv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2000, vol. 5, no 2, pp. 3-8. (in Russian)
53. Nikitin V.I., Khoma R.E., Gavrilenko M.I. *Potentiometric studies on sulfur dioxide sorption by aqueous carbamide solution*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 2000, vol. 43, no 2, pp. 14-16. (in Russian)
54. Khoma R.E., Nikitin V.I., Gavrilenko M.I. *pH-metric investigation of sulfur dioxide sorption by 0.1 M urea solution*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 2001, vol. 44, no 6, pp. 42-44. (in Russian)
55. Kurando S.V., Nikitin V.I. *Synthesis and physico-chemical studies on the products of the interaction of sulfur dioxide with benzylamines*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 6, pp. 164-168. (in Ukrainian)
56. Khoma R.E., Nikitin V.I., Gavrilenko M.I. *On reaction of sulfur dioxide with aqueous solutions of carbamide*. Russ. J. Appl. Chem., 2003, vol. 76, no 4, pp. 513-517.
57. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. *A study of complexation in the system constituted by water, carbamide, and sulfur dioxide at 293 K*. Russ. J. Appl. Chem., 2004, vol. 77, no 8, pp. 1249-1254.
58. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. *Interaction of Sulfur Dioxide with Aqueous Solutions of Amides*. Russ. J. Gen. Chem., 2005, vol. 75, no 5, pp. 727-733. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0308-9>.
59. Dehghani H., Fathi F. *Molecular complexation of meso-tetraphenylporphyrins with SO<sub>2</sub>*. Dyes Pigments., 2008, vol. 77, no 2, pp. 323-326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.05.017>
60. Basu R.K., Dutta B.K. *Kinetics of absorption of sulfur dioxide in dimethylaniline solution*. Can. J. Chem. Eng., 1987, vol. 65, no 1, pp. 27-35. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450650106>
61. Wong M.W., Wiberg K.B. *Structures, Bonding, and Absorption Spectra of Amine - Sulfur Dioxide Charge-Transfer Complexes*. J. Am. Chem. Soc., 1992, vol. 114, pp. 7527-7535. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00045a028>
62. Eigner A.A., Wrass J.P., Smith E.L., Knutson C.C., Phillips J.A. *Structural properties of CH<sub>3</sub>CN-SO<sub>2</sub> in the gas phase and condensed-phase media via density functional theory and infrared spectroscopy*. J. Mol. Struct., 2009, vol. 919, no 1-3, pp. 312-320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.09.024>
63. Ito F., Hirabayashi S. *Infrared spectroscopy of SO<sub>2</sub> clusters in rare gas matrices revisited: Assignment of species in Ar matrix*. Chem. Phys., 2009, vol. 358, no 3, pp. 209-218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.02.007>
64. Phillips J.A., Britton D., Leopold K.R. *Gas-solid structure differences in the donor-acceptor complex (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH-SO<sub>2</sub>*. J. Chem. Crystallogr., 1996, vol. 26, no 8, pp. 533-538. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01668411>
65. LaBarge M.S., Matos J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave Spectrum and Structure of the Trimethylamine - Sulfur Dioxide Charge -Transfer Complex*. J. Am. Chem. Soc., 1987, vol. 109, pp. 7222-7223. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00257a070>
66. Labarge M.S., Oh J.-J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. *The benzene-SO<sub>2</sub> and pyridine-SO<sub>2</sub> complexes*. Chem. Phys. Lett., 1989, vol. 159, no 5-6, pp. 559-562. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87532-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(89)87532-3)

67. Oh J.J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave spectrum and structure of the pyridine-sulfur dioxide complex*. J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, no 20, pp. 7480–7484. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00020a004>
68. Oh J.J., Hillig K.W., Kuczkowski R.L. *Structure of the Dimethylamine-Sulfur Dioxide Complex*. J. Phys. Chem., 1991, vol. 95, no 19, pp. 7211–7216. <http://dx.doi.org/10.1021/j100172a022>
69. *Structure and Dynamics of Solutions*. Ed. H. Ohtaki, H. Yamatera. Stud. Phys. Theor. Chem., 1992, vol. 79, pp. 16. <http://dx.doi.org/10.1016/c2009-0-10162-9>
70. *Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds*. Biophysical and Chemical Aspects of Porphyrins, Pigments, Drugs, Biodegradable Polymers and Nanofibers. Ed. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden-Boston, Netherland, Brill, 2008, pp. 194.
71. Nikitin V.I., Karpinchik V.A., Mokhamed R.A., Gelmboldt V.O. *Synthesis, IR spectra, and thermochemical properties of sulfur(IV) oxide adducts with arylamines*. Zhurn. Neorgan. Khim., 1996, vol. 41, no 2, pp. 283–286. (in Russian)
72. Sohranenko G.P., Nikitin V.I., Karpinchik V.A., Mohamed Ramadan *Issledovanie processov vzaimodejstviya oksida sery (IV) s aromaticheskimi aminami*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 1994, vol. 37, no 2, pp. 20–24. (in Russian)
73. Pradeep T., Sreekanth C.S., Hegde M.S., Rao C.N.R. *Experimental electronic structures of sulfur dioxide complexes: an electron spectroscopic study*. J. Am. Chem. Soc., 1989, vol. 111, no 14, pp. 5058–5063. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00196a006>
74. Kanamuller J.M. *Sulfur dioxide adducts of some disubstituted hydrazines*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, vol. 33, no 12, pp. 4051–4055. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80503-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(71)80503-1)
75. Keller J.W. *Sulfur Dioxide–Pyridine Dimer: FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure*. J. Phys. Chem. A., 2015, vol. 119, no 41, pp. 10390–10398. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06122>
76. Maier N., Schiewe J., Matschiner H., Maschmeier C.-P., Boese R. *Zur Struktur Von Sek. Amin-SO<sub>2</sub>-komplexen*. Phosphorus Sulfur., 1994, vol. 91, no 1–4, pp. 179–188. <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021944>
77. Shannon M.S., Irvin A.C., Liu H., Moon J.D., Hindman M.S., Turner C.H., Bara J.E. *Chemical and Physical Absorption of SO<sub>2</sub> by N-Functionalized Imidazoles: Experimental Results and Molecular-level Insight*. Ind. Eng. Chem. Res., 2015, vol. 54, no 1, pp. 462–471. <http://dx.doi.org/10.1021/ie503752h>
78. Sohranenko G.P., Nikitin V. I., Karpinchik V.A., Berezina L.P. *O vzaimodejstvii v treh-komponentnyh sistemah SO<sub>2</sub> – p-anizidin – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH i SO<sub>2</sub>–5,6-benzohinolin–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH pri 20° C*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 1999, vol. 42, no 6, pp. 33–36. (in Russian)
79. Steudel R., Steudel Y. *Charge-Transfer Complexes between the Sulfur Molecules SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O, S<sub>3</sub>, SONH, and SOCl<sub>2</sub> and the Amine Donors NH<sub>3</sub> and NMe<sub>3</sub> – A Theoretical Study*. Eur. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 2007, no 27, pp. 4385–4392. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700399>
80. Sohranenko G.P., Berezina L.P., Karpinchik V.A., Nikitin V.I. *Kompleksoobrazovanie oksida sery (IV) s geksametilendiaminom*. Zhurn. Neorgan. Khim., 1992, vol. 37, no 10, pp. 2265–2268. (in Russian)
81. Martial L., Bischoff L. *Stoichiometric Release of SO<sub>2</sub> from Adducts: Application to the Direct Synthesis of Protected Dienes Source*. Synlett., 2015, vol. 26, no 9, pp. 1225–1229. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0034-1380508>
82. Childs J.D., Helm D.V., Christian S.D. *Amine-sulfur dioxide complexes. Structure of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine-bis(sulfur dioxide)*. Inorg. Chem., 1975, vol. 14, no 6, pp. 1386–1390. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50148a036>
83. Woolven H., González-Rodríguez C., Marco I., Thompson A.L., Willis M.C. *DABCO-Bis(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation*. Org. Lett., 2011, vol. 13, no 18, pp. 4876–4878. <http://dx.doi.org/10.1021/ol201957n>
84. Huang K., Xia S., Zhang X.-M., Chen Y.-L., Wu Y.-T., Hu X.-B. *Comparative Study of the Solubilities of SO<sub>2</sub> in Five Low Volatile Organic Solvents (Sulfolane, Ethylene Glycol, Propylene Carbonate, N-Methylimidazole, and N-Methylpyrrolidone)*. J. Chem. Eng. Data., 2014, vol. 59, no 4, pp. 1202–1212. <http://dx.doi.org/10.1021/je4007713>
85. Sokhranenko G.P., Gavrilenko M.I. *Generalization of the Results of Studies in Ternary Systems SO<sub>2</sub> – Am – Solvent*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol. 11, no 1, pp. 26–34. (in Russian)
86. Khoma R.E. *Acid-base interaction of sulfur dioxide with amides aqueous solutions*: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Odessa, 2005, 21 p.
87. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Tsapko M.D. *Interaction Products in the System Sulfur Dioxide – 2,2'-Bipyridine – Water. Van der Waals Clathrates*. Russ. J. Gener. Chem., 2016, vol. 86, no 8, pp. 2237–2241. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363216090097>
88. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *The interaction of sulphur dioxide with 2-imidazolidinone and biuret in aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2009, vol. 14, no 11, pp. 62–70. (in Russian)

89. Khoma R.E. *The composition and the relative stability of complexation products in «sulphur dioxide – amide – water» systems.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 2, pp. 49-57. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31998](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31998) (in Russian)
90. Santos P.S., Lieder R. On the interaction of hexamethylenetetramine and sulfur dioxide // J. Mol. Struct. – 1986. – Vol. 144, No 1–2. – P. 39-45. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(86\)80165-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(86)80165-X)
91. Khoma R.E., Shestaka A.A., Koroeva L.V., Ennan Gelmboldt V.O. *Process for the preparation of aminomethanesulfonic acid.* Patent UA, no 59830, 2011. (in Ukrainian)
92. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond.* Rus. J. Gen. Chem. – 2011. – Vol. 81, No 3. – P. 620-621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
93. Berezina L.P., Nikitin V.I., Sohranenکو G.P. *Vyznachennja skladu i stijkosti kompleksiv oksydu sirky (IV) z etanolaminamy v nevodnyh i vodnyh seredovyshhah.* Visn. Odes. nac. univ., Prirodnichi nauki, 1998, no 2, pp. 16–18. (in Ukrainian)
94. Kogtev S.E., Blokhin P.V., Ksandrov N.V., Borisenko A.S. *Recovery of sulfur dioxide from discharged gases using amine-containing sorbents.* Russ. J. Appl. Chem., 1999, vol. 72, no 10, pp. 1777-1779.
95. Blokhin P.V., Kogtev S.E., Petrov A.V., Oblivina T.A. *Treatment of exhaust gases with methyldiethanolamine solution to remove sulfur dioxide.* Russ. J. Appl. Chem., 2000, vol. 73, no 8, pp. 1417-1419.
96. Yang D., Hou M., Ning H., Zhang J., Ma J., Han B. *Efficient  $SO_2$  capture by amine functionalized PEG.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, vol. 15, no 41, pp. 18123-18127. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP52911H>
97. Tailor R., Sayari A. *Grafted propyldiethanolamine for selective removal of  $SO_2$  in the presence of  $CO_2$ .* Chem. Eng. J., 2016, vol. 289, pp. 142-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>
98. Ford T.A. *Ab initio molecular orbital calculations of the structures and vibrational spectra of some molecular complexes containing sulphur dioxide.* J. Mol. Struct., 2009, vol. 924–926, pp. 466–472. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.10.007>
99. Mingos D.M.P. *A theoretical analysis of ambivalent and ambiphilic Lewis acid/bases with symmetry signatures.* Coord. Chem. Rev., 2014, vol. 293, pp. 2-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.11.009>
100. Shim J.-G., Jhon Y.-H., Kim J.-H., Jang K.-R., Kim J.-H. *Computational Studies on the Sulfur Dioxide Absorption by Organic Lewis Bases.* Bull. Korean Chem. Soc., 2007, vol. 28, no 9, pp. 1609-1612. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.9.1609>
101. Helm D., Childs J.D., Christian S.D. *The geometry of the charge transfer complex  $(CH_3)_3N \cdot SO_2$  in the solid state.* J. Chem. Soc. D., 1969, no 15, pp. 887-888. <http://dx.doi.org/10.1039/C29690000887>
102. Oh J.J., LaBarge M.S., Matos J., Kampf J.W., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. *Structure of the trimethylamine-sulfur dioxide complex.* J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, no 13, pp. 4732–4738. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00013a003>
103. Singh U.C., Kollman P.A. *Ab initio calculations on the structure and nature of the hydrogen bonded complex  $H_2S \cdots HF$ .* J. Chem. Phys., 1984, vol. 80, pp. 353-355. <http://dx.doi.org/10.1063/1.446454>
104. Taleb-Bendiab A., Hillig II K.W., Kuczkowski R.L. *Microwave spectrum of benzene- $SO_2$ : Barrier to internal rotation, structure, and dipole moment.* J. Chem. Phys., 1992, vol. 97, no 5, pp. 2996-3006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463041>
105. Toužin J., Neplechová K., Žák Z., Černík M. *Syntheses and structures of donor–acceptor complexes of selenium dioxide with pyridine and trimethylamine.* Collect. Czech. Chem. Commun., 2002, vol. 67, pp. 577-586.
106. Smith M.B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.* Wiley, New York, 2013, 2080 p.
107. Faria D.L.A., Santos P.S. *Raman and infrared spectra of some aromatic amine–sulphur dioxide molecular complexes.* J. Raman Spectrosc., 1988, vol. 19, no 7, pp. 471–478. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250190708>
108. Gao F., Zhang J., Niu Y., Wei X. *Desorption Property and Spectral Investigation of Dilute Sulfur Dioxide in Ethylene Glycol + *N,N*-Dimethylformamide System.* Ind. Eng. Chem. Res., 2014, vol. 53, no 19, pp. 7871-7876. <http://dx.doi.org/10.1021/ie500427m>
109. Batsanov S.S. *Van der Waals Radii of Elements.* Inorg. Mater., 2001, vol. 37, no 9, pp. 871–885. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011625728803>
110. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. *Covalent radii revisited.* Dalton Trans., 2008, vol. 21, pp. 2832–2838. [http://dx.doi.org/10.1039/b801115jCordero\\_2008](http://dx.doi.org/10.1039/b801115jCordero_2008)
111. Leopold K.R., Canagaratna M., Phillips J.A. *Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere.* Acc. Chem. Res., 1997, vol. 30, no 2, pp. 57-64. <http://dx.doi.org/10.1021/ar9501151>

112. Fiacco D.L., Toro A., Leopold K.R. *Structure, Bonding, and Dipole Moment of  $(CH_3)_3N-SO_3$ , A Microwave Study*. Inorg. Chem., 2000, vol. 39, no 1, pp. 37–43. <http://dx.doi.org/10.1021/ic990925j>
113. Mo Y., Gao J. *Polarization and Charge-Transfer Effects in Lewis Acid–Base Complexes*. J. Phys. Chem. A., 2001, vol. 105, no 26, pp. 6530–6536. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010348w>
114. Post B., Schwartz R.S., Fankuchen I. *The crystal structure of sulfur dioxide*. Acta Cryst., 1952, vol. 5, no 3, pp. 372–374. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X5200109X>
115. Morino Y., Tanimoto M., Saito S. *Critical Survey of the Molecular Structure Determination by the Use of Spectroscopic Data for  $SO_2$* . Acta. Chem. Scand., 1988, vol. 19, no 46, pp. 346–351. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42a-0346>
116. Hunter E.P.L., Lias S.G. *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Aupdate*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1998, vol. 27, no 3, pp. 413–656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>
117. Romm I.P., Noskov Yu.G., Malkova A.A. *The strength and length of donor-acceptor bonds in molecular complexes*. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., vol. 56, no 10, pp. 1935–1944. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-007-0300-0>
118. Guryanova E.N., Goldstein I.P., Romm I.P. *Donor-Acceptor Bond*. Wiley, New York, 1975, 366 pp.
119. Lihtenshtejn G.I. *Kompensacionnyj jeffekt*. Himicheskaja jenciklopedija. Pod red. Zefirova N.S. T. 2. Moscow, Sovetskaja jenciklopedija, 1990, pp. 868. (in Russian)
120. Starikov E.B., Norden B. *Entropy-enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data*. Chem. Phys. Lett., 2012, vol. 538, pp. 118–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.028>
121. Khoma R.E. *Thermodynamics of the Dissociation of Aminomethanesulfonic Acid and its N-Substituted Derivatives in Aqueous Solutions at 293–313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76–79. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>
122. Gardner C.L., Day R.W. *Vapour pressure and thermodynamic data for the binary liquid mixture of pyridine and sulphur dioxide*. Can. J. Chem., 1984, vol. 62, no 5, pp. 986–989. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-162>
123. Lorimer J.W., Smith B.C., Smith G.H. *Total vapour pressures, thermodynamic excess functions and complex formation in binary liquid mixtures of some organic solvents and sulphur dioxide*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1., 1975, vol. 71, pp. 2232–2250. <http://dx.doi.org/10.1039/F19757102232>
124. Zipp A.P. *Formation thermodynamics of aniline- $SO_2$  adducts*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, vol. 36, no 6, pp. 1399–1402. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80086-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(74)80086-2)
125. Benoit R.L., Milanova E. *Vapour pressure and calorimetric data for the solution of sulfur dioxide in aprotic solvents*. Can. J. Chem., 1979, vol. 57, no 11, pp. 1319–1323. <http://dx.doi.org/10.1139/v79-215>
126. Woods A.S., Ferré S. *Amazing Stability of the Arginine–Phosphate Electrostatic Interaction*. J. Proteome Res., 2005, vol. 4, no 4, pp. 1397–1402. <http://dx.doi.org/10.1021/pr050077s>
127. Grundnes J., Christian S.D. *Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. I. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in Gas and in Heptane*. J. Am. Chem. Soc., 1968, vol. 90, no 9, pp. 2239–2245. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01011a006>
128. Grundnes J., Christian S.D., Cheam V., Farnham S.B. *Solvent Effects on Strong Charge-Transfer Complexes. IV. Trimethylamine and Sulfur Dioxide in the Vapor Phase*. J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, no 1, pp. 20–23. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00730a003>
129. Grundnes J., Christian S.D. *Solvent Effects on Strong Charge Transfer Complexes. III. Trimethylamine and Sulphur Dioxide in Polar Solvents*. Acta Chem. Scand., 1969, vol. 23, no 10, pp. 3583–3585. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.23-3583>
130. Kuczkowski R.L., Taleb-bendiab A. *Tunneling motions in sulfur dioxide complexes. Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules.*, 1993, Vol. 410, pp. 257–276. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2074-6\\_13](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2074-6_13)
131. Bishop R., Craig D.C., Dance I.G., Scudder M.L., Ung A.T. *Interpenetrating inclusion lattices: Comparison of the  $\beta$ -hydroquinone and ellipsoidal clathrate structures*. J. Struct. Chem., 1999, vol. 40, no 5, pp. 663–671. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02903443>
132. Huss A. J., Eckert C.A. *Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions*. J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, no 24, pp. 2268–2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
133. Martell A.E., Smith R.M. *Critical stability constants*. Vol. 6: Second Supplement. New York, Plenum Press, 1989, 660 p.
134. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A., Mazepa A.V., Brusilovskiy Yu.E. *Spectral characterization of products descriptions of sulphur (IV) oxide ineraction with ethanolamines aqueous solutions*. Voprosy khimii i khimicheskoi technologii, 2012, no 1, pp. 133–136. (in Russian)

135. Khoma R.E., Ennan A.A., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O. *Spectral characterization of products interaction of sulphur dioxide with N-alkylated monoethanolamines derivatives aqueous solutions*. Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii, 2013, no 1, pp. 136-138. (in Russian)
136. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. *Synthesis and structure of N-(hydroxyethyl)ethylenediammonium sulfite monohydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 84, no 5, pp. 541-544. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614060096>
137. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Shishkin O.V., Koroeva L.V. *Synthesis and structure of aminoguanidinium sulfite monohydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 7, pp. 843-847. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613070140>
138. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Ennan A.A. *Synthesis, crystal structure, vibrational spectra, and thermochemical transformations of tris(hydroxymethyl)aminomethane*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 1, pp. 1-6. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614010069>
139. Khoma R.E., Ennan A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Gelmboldt V.O. *Products of interaction between Sulfur(IV) oxide and aqueous solutions of hexamethylenediamine and tert-Butylamine: The crystal structure of hexamethylenediammonium sulfate dihydrate*. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 12, pp. 1559-1562. <http://dx.doi.org/10.1134/S003602361212008X>
140. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. *Methylammonium sulfate: Synthesis and structure*. Russ. J. Inorg. Chem., 2015, vol. 60, no 10, pp. 1199-1203. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615100101>
141. Khoma R.E., Ennan A.A., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Mazepa A.V., Brusilovskii Yu.E. *Preparation and some physicochemical properties of benzylammonium sulfates*. Russ. J. Gen. Chem., 2014, vol. 84, no 4, pp. 637-641. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363214040069>
142. Belin C., Roziere J., Potier J. *The Structure of 2,2'-Bipyridinium Bis(fluorosulfate)*. Acta Cryst. 1981, vol. B37, pp. 1306-1309. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740881005761>
143. Bowen R.J., Fernandes M.A., Gitari P.W., Layh M. *2,2'-Bipyridinium(1+) bromide monohydrate* Acta Crystallogr C., 2004, vol. C60(Pt 2), pp. o113-114. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270103028282>
144. Ma G., Ilyukhin A., Glaser J. *2,2'-Bipyridinium bis(perchlorate)*. Acta Crystallogr. C., 2000, vol. C56, pp. 1473-1475. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270100012452>