

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 541.183.12
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270>

Поступила в редакцию 11.05.2020
Received 11.05.2020

Е. Г. Косандрович, А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безьязычная, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ
ИЗ ВОЗДУХА СЛАБОУСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ**

Аннотация. С помощью неэмпирических квантово-химических расчетов (в рамках теории функционала плотности с использованием уровня DFT/B3LYP/6-31G(3d,p)) рассчитаны геометрические характеристики сорбционных комплексов диоксида серы с первичными, вторичными и третичными аминогруппами анионитов, которые синтезированы аминированием нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна этилендиамином или диметиламинопропиламином, визуализированы их структуры. Установлены основные закономерности сорбции SO₂ из воздуха и особенности протекающих взаимодействий в фазе полимеров: 1) SO₂ с первичными и вторичными аминогруппами анионита в основном взаимодействует с молекулами воды и практически не образует связей непосредственно с азотом функциональной группы; введение молекулы кислорода не изменяет состояние системы; 2) в фазе анионита с третичными аминогруппами SO₂, взаимодействуя с молекулами воды, самопроизвольно трансформируется в гидросульфит-ион с передачей протона на третичный азот; при наличии в системе молекулы кислорода происходит безбарьерное образование аниона пероксокислоты (SO₃OO²⁻) с возможным дальнейшим окислением гидросульфита в гидросульфат.

Ключевые слова: волокнистый ионит, сорбция, воздух, диоксид серы, каталитическое окисление, квантово-химические расчеты

Для цитирования. Особенности сорбции диоксида серы из воздуха слабоосновными анионитами / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 263–270. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270>

E. G. Kosandrovich, A. L. Pushkarchuk, T. V. Bezyazychnaya, V. S. Soldatov

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**PECULIARITIES OF SULFUR DIOXIDE SORPTION FROM AIR BY WEAK BASE
ANION EXCHANGERS**

Abstract. Using non-empirical quantum-chemical calculations (with the density functional theory of DFT/B3LYP/6-31G(3d,p) level) the geometric characteristics of sorption complexes of sulfur dioxide with primary, secondary and ternary amino groups of anion exchangers, synthesized by amination of nitrile groups of polyacrylonitrile fiber with the ethylenediamine or dimethylaminopropylamine, were calculated and their structures are visualized. The main regularities of SO₂ sorption from air and features of the ongoing interactions in the polymer phase are established: 1) SO₂ with primary and secondary amino groups of anion exchanger mainly interacts with the water molecules and practically does not form direct bonds with the nitrogen of the functional groups; the introduction of an oxygen molecule does not change the state of the system; 2) in the phase of anion exchanger with ternary amino groups, SO₂, interacting with water molecules, spontaneously transforms into a hydrosulfite ions with proton transfer to ternary nitrogen; in the presence of an oxygen molecule in the system, barrier-free formation of the peroxy acid anion (SO₃OO²⁻) occurs with the possible further oxidation of hydrosulfite to hydrosulfate.

Keywords: fibrous ion exchanger, sorption, air, sulfur dioxide, catalytic oxidation, quantum chemical calculations

For citation. Kosandrovich E. G., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Soldatov V. S. Peculiarities of sulfur dioxide sorption from air by weak base anion exchangers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 263–270 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270>

Введение. Волокнистые иониты успешно применяются для очистки воздуха от токсичных соединений, в том числе и от наиболее распространенного поллютанта – диоксида серы [1–4]. Данные об особенностях взаимодействий и структурных характеристиках сорбционных комплексов «функциональная группа–молекулы воды–сорбат» для типовых загрязнителей воздуха (аммиак, амины, диоксид серы, хлористый водород и др.) и наиболее перспективных ионитов в литературе немногочисленны. Экспериментально установлено [1], что после сорбции диоксида серы некоторыми волокнистыми анионитами из фазы полимера вымываются не сульфиты, как можно было бы ожидать, а соединения серы более высоких степеней окисления (в основном сульфаты), из чего авторами делается заключение о каталитическом действии анионитов на процесс окисления SO_2 в SO_3 . Чем обусловлено каталитическое действие анионитов на эту реакцию неизвестно. Поэтому целью настоящей работы является выяснение этого вопроса.

В работе представлены результаты исследования сорбции диоксида серы из воздуха и компьютерного моделирования структур сорбционных комплексов SO_2 с аминогруппами полимерных анионитов, в том числе в присутствии молекул кислорода, на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, содержащих фрагменты этилендиамина (ПАН-ЭДА: $\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) или диметиламинопропиламина (ПАН-ДМАПА: $\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_3)_2$), применяющихся в процессах очистки воздуха от примесей кислотной природы [5–7].

Экспериментальная часть. Сорбция диоксида серы. Для изучения сорбционных свойств ионитов в процессах очистки воздуха от диоксида серы образцы полимеров переводили в гидрокарбонатную форму обработкой 0,5 н. раствором гидрокарбоната калия и окончательной отмывкой 0,001 н. раствором KHCO_3 до $\text{pH} \approx 8$. Исследование поглощения SO_2 ионитами проводили на сорбционной установке, позволяющей проводить процесс в динамических условиях, при различной относительной влажности очищаемого воздуха. Описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [8].

Метод расчета структуры молекулярных моделей. В качестве представительного фрагмента ионита рассматривалась модель, содержащая две функциональных группы, 14 молекул воды и 2 молекулы диоксида серы (обозначены далее ПАН-2ЭДА+ 2SO_2 + $14\text{H}_2\text{O}$ и ПАН-2ДМАПА+ 2SO_2 + $14\text{H}_2\text{O}$), и те же модели с добавлением одной молекулы кислорода (ПАН-2ЭДА+ 2SO_2 + $14\text{H}_2\text{O}$ + O_2 и ПАН-2ДМАПА+ 2SO_2 + $14\text{H}_2\text{O}$ + O_2). Количество молекул воды, включенное в рассматриваемые системы, соответствует реальному максимальному поглощению воды из воздуха данными материалами.

Неэмпирические квантово-химические расчеты были выполнены с использованием метода функционала плотности (DFT (англ. Density Functional Theory)), реализованного в квантово-химическом программном пакете QC Firefly [9], в котором частично использован исходный код программы GAMESS (US) [10]. В расчетах применяли трехпараметрический обменный функционал Беке (Becke) [11] в сочетании с корреляционным функционалом Ли (Lee) (B3LYP) [12]. Данный функционал выбрали потому, как показано в [13, 14], что он дает наилучшую точность при сравнении с экспериментальными данными для структур с межмолекулярными взаимодействиями. Геометрии рассматриваемых структур рассчитывали с использованием уровня теории DFT/B3LYP/6-31G (3d,p) [15–17].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена зависимость предельной величины сорбции диоксида серы [ммоль/г] в динамических условиях от относительной влажности воздуха ионитами ПАН-ДМАПА ($E_{\text{acid}} = 1,1$ м-экв/г, $E_{\text{base}} = 5,1$ м-экв/г) и ПАН-ЭДА ($E_{\text{acid}} = 2,2$ м-экв/г, $E_{\text{base}} = 4,5$ м-экв/г). Условия проведения исследований: начальная концентрация SO_2 – 30–35 мг/м³; температура – 20–24 °С; скорость фильтрования воздушного потока через слой материала – 0,08 м/с; толщина фильтрационного слоя – 6 мм.

Критической относительной влажностью ($\alpha_{\text{крит}}$ – значение относительной влажности воздуха, ниже которой ионит практически не поглощает сорбат из воздуха) для ПАН-ДМАПА является 30–35 %, для ПАН-ЭДА – 45–50 %. При увеличении относительной влажности воздуха величина сорбции возрастает, достигая максимального значения при 70–80 % для ПАН-ДМАПА (~2,4–2,5 ммоль SO_2 /г) и 90–100 % для ПАН-ЭДА (~1,8–1,9 ммоль SO_2 /г). Известно [18], что первичные и вторичные амины являются на порядок более сильными основаниями, чем третичные

($pK_a(\text{метиламин}) = 10,62$; $pK_a(\text{диметиламин}) = 10,64$; $pK_a(\text{триметиламин}) = 9,76$). Поэтому, если бы взаимодействие диоксида серы с функциональными группами анионитов обуславливалось только кислотно-основными свойствами, то ионит ПАН-ЭДА должен быть более эффективным в процессах очистки воздуха от SO_2 , что не подтверждается экспериментальными данными (рис. 1). Это свидетельствует о том, что сорбционная способность как-то связана со структурой образующихся сорбционных комплексов в фазе ионита, геометрические характеристики которых можно получить с использованием квантово-химических расчетов. Ниже приводятся структуры всех молекулярных моделей, анализ которых позволит определить структуры этих комплексов.

На рис. 2 представлены структуры комплексов для кластера из 14 молекул воды и двух молекул диоксида серы (в присутствии молекулы кислорода и без нее).

При принятых нами стартовых условиях диоксид серы находится в кластере воды в виде молекул SO_2 , связанных межмолекулярными связями с молекулами воды. Молекулы H_2O связаны с атомом серы таким образом, что образуют структуры, которые можно рассматривать как воз-

можное переходное состояние к трансформации SO_2 в сернистую и серную кислоты: $\text{S}^1 \sim \text{O}^5 \sim \text{O}^8 \sim \text{H}^{14}$ (структура 1 на рис. 2, *a, b*) $\text{H}^5 \text{O}^5 \sim \text{S}^2 \sim \text{O}^8 \text{H}^8$ (структура 2 на рис. 2, *a, b*) (здесь и далее верхние

индексы у атомов обозначают их номера на соответствующих рисунках). Длина связи (L) атома S с кислородом молекул воды равна 0,247 нм для $\text{S}^{(1)} \times \times \times \text{O}^{(14)}$; 0,227 и 0,279 нм для $\text{S}^{(2)} \times \times \times \text{O}^{(8)}$ и $\text{S}^{(2)} \times \times \times \text{O}^{(5)}$ соответственно, что намного длиннее связи S–O (0,149 нм). Порядки связей (B_o (англ.

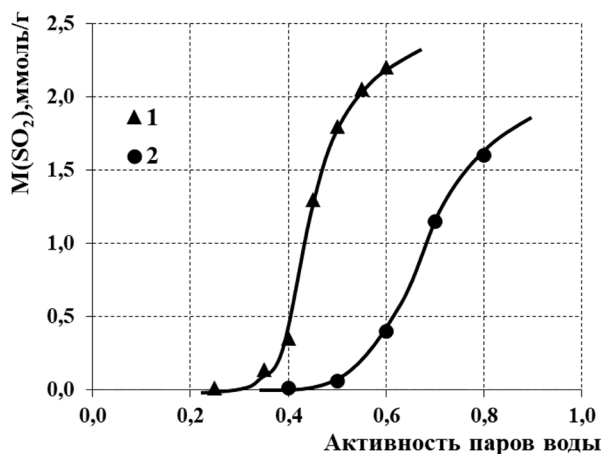


Рис. 1. Предельная сорбция SO_2 ионитами ПАН-ДМАПА (1) и ПАН-ЭДА (2) при различной относительной влажности воздуха

Fig. 1. Maximal sorption of SO_2 by ion exchangers PAN-DMAPA (1) and PAN-EDA (2) under different relative humidity of air

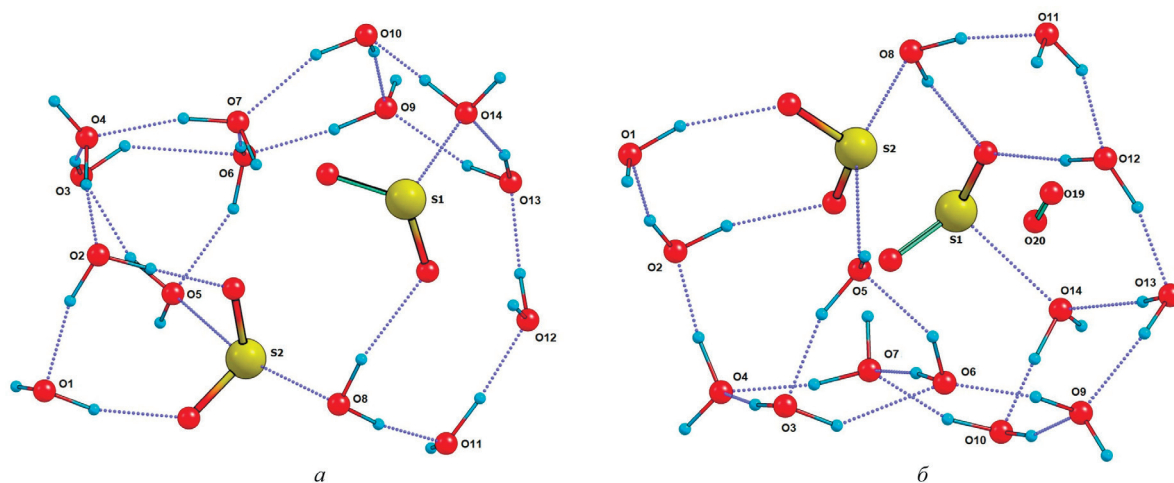


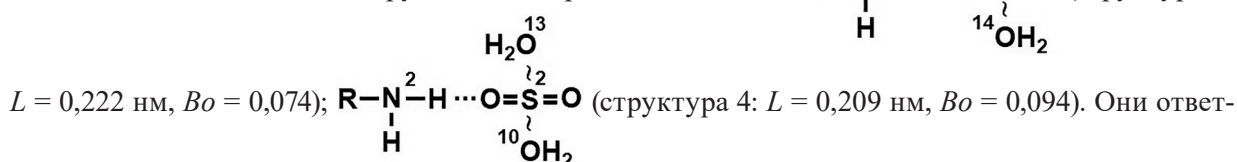
Рис. 2. Структура оптимизированного кластера $2\text{SO}_2+14\text{H}_2\text{O}$ (*a*) и $2\text{SO}_2+14\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ (*b*): здесь и далее пунктирные линии обозначают межмолекулярные связи; цифры у атомов – порядковый номер в структуре

Fig. 2. Structure of optimized cluster $2\text{SO}_2+14\text{H}_2\text{O}$ (*a*) and $2\text{SO}_2+14\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ (*b*): hereinafter dashed lines indicate intermolecular bonds; numeric near atoms – serial number in the structure

Bond order)) довольно высокие: 0,171 для $S^{(1)} \times \times \times O^{(14)}$; 0,261 и 0,083 для $S^{(2)} \times \times \times O^{(8)}$ и $S^{(2)} \times \times \times O^{(5)}$. Они образуются за счет пары электронов на атоме серы и их прочность зависит от смещения этой пары в сторону атомов кислорода молекул воды. Тем не менее, образующиеся комплексы еще не являются молекулой кислоты, так как связи с молекулами воды слишком отличаются по длине и порядку от остальных связей S–O. Добавление в рассматриваемую систему молекулы кислорода (имитация реальных условий эксплуатации ионитов в очистке атмосферного воздуха, когда наряду с SO_2 всегда присутствует кислород) не приводит к изменениям в системе (рис. 2, b). Этот результат согласуется с результатами работ [19, 20], где показано, что для прохождения окислительно-восстановительной реакции системе необходимо преодолеть энергетический барьер.

Оптимизированные структуры ионитов ПАН-2ЭДА+2 SO_2 +14 H_2O и ПАН-2ЭДА+2 SO_2 +14 H_2O + O_2 представлены на рис. 3, 4.

Из представленных результатов видно, что атомы серы образуют устойчивые комплексы с двумя ($O^{(13)} \times \times \times S^{(2)} \times \times \times O^{(10)}$) или одной ($S^{(1)} \times \times \times O^{(14)}$) молекулами воды: $S^{(2)} \times \times \times O^{(10)} - L = 0,277$ нм, $Bo = 0,171$; $S^{(2)} \times \times \times O^{(13)} - L = 0,267$ нм, $Bo = 0,195$; $S^{(1)} \times \times \times O^{(14)} - L = 0,251$ нм, $Bo = 0,269$. Эти комплексы связаны с аминогруппами водородными связями: $R-N^4-H \cdots O=S^1=O$ (структура 3:



ственны за сорбцию SO_2 анионитами с первичными и вторичными аминогруппами. Такие связи реализуются только через концевые R–NH₂ группы, которые одновременно взаимодействуют с молекулами воды. Диоксид серы в фазе слабоосновного ионита не превращается в анион (сульфит или гидросульфит). Полученные результаты согласуются с результатами работы [21], где показано, что в системе SO_2 -ЭДА- H_2O не наблюдается образование гидросульфитных или пиросульфитных солей.

Изменения, происходящие после введения в систему дополнительно молекулы кислорода, проиллюстрированы на рис. 4.

Молекула кислорода в ионите поляризуется: расстояние $O^{(21)}-O^{(22)}$ равно 0,123 нм, что больше, чем в не взаимодействующей молекуле (0,1207 нм). Это происходит за счет образования O–O×××H–O–H связи ($L = 0,189$ нм; $Bo = 0,116$). Наличие O_2 в структуре ионита ПАН-ЭДА не при-

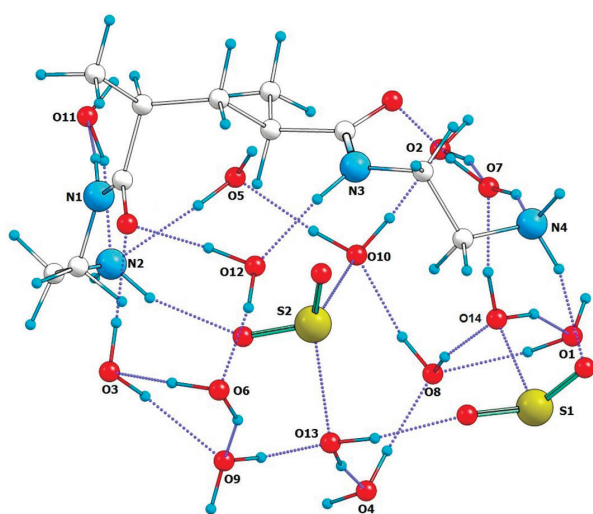


Рис. 3. Структура оптимизированного комплекса ПАН-2ЭДА+2 SO_2 +14 H_2O

Fig. 3. Structure of optimized complex PAN-2EDA+2 SO_2 +14 H_2O

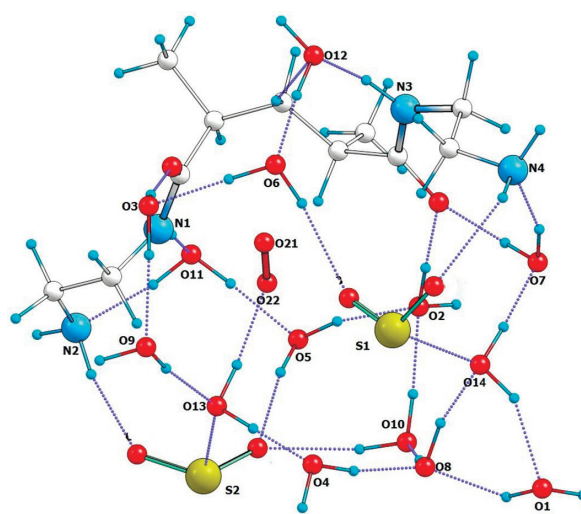


Рис. 4. Структура оптимизированного комплекса ПАН-2ЭДА+2 SO_2 +14 H_2O + O_2

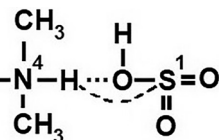
Fig. 4. Structure of optimized complex PAN-2EDA+2 SO_2 +14 H_2O + O_2

водит к изменению характера взаимодействий SO_2 с функциональными группами и окислительно-восстановительных взаимодействий не происходит.

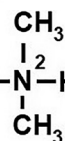
Оптимизированные структуры ионитов ПАН-2ДМАПА+2 SO_2 +14 H_2O и ПАН-2ДМАПА+2 SO_2 +14 H_2O + O_2 представлены на рис. 5, 6.

В фазе оводненного ионита с функциональными группами, содержащими третичный азот, SO_2 самопроизвольно взаимодействует с молекулами воды, трансформируясь в гидросульфит-ион (HSO_3^-) с передачей протона на третичный азот. Взаимодействие происходит только с третичным

азотом аминогруппы с образованием следующих структур: $\text{R}-\text{N}^4(\text{CH}_3)_2-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}^1=\text{O}$ (структура 5:



$\text{N}^{(4)}\text{H}\times\times\text{OS}^{(1)}$: $L = 0,157$ нм; $Bo = 0,178$; $\text{N}^{(4)}\text{H}\times\times\text{S}^{(1)}$: $L = 0,306$ нм) и $\text{R}-\text{N}^2(\text{CH}_3)_2-\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}^2-\text{OH}$ (струк-



тура 6: $\text{N}^{(2)}\text{H}\times\times\text{OS}^{(2)}$: $L = 0,155$ нм; $Bo = 0,232$; $\text{N}^{(2)}\text{H}\times\times\text{S}^{(2)}$: $L = 0,263$ нм). Таким образом, при наличии в структуре ионита третичных аминогрупп взаимодействие SO_2 с системой происходит через образование гидросульфит-иона, стабилизированного дополнительно $\text{NH}\times\times\text{S}$ -связью. Оптимизированная структура этого же ионита после введения в нее молекулы кислорода представлена на рис. 6.

При введении молекулы кислорода в кластер, содержащий SO_2 и третичные аминогруппы, образуется анион пероксосульфата $[\text{S}^{(1)}\text{O}_3\text{O}^{(21)}\text{O}^{(22)}]^{2-}$ и катион гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^{(2)}]^+$. Этот анион содержит сильно поляризованную $\text{O}^{(21)}-\text{O}^{(22)}$ связь ($L = 0,147$ нм, $Bo = 0,868$) за счет взаимодействия одного из атомов кислорода с атомом серы $\text{S}^{(1)}$ (для связи $\text{S}^{(1)}-\text{O}^{(21)}$ $L = 0,165$ нм, $Bo = 0,892$). Анион $[\text{SO}_3\text{OO}]^{2-}$ содержит в своей структуре трехчленный цикл $\text{S}^{(1)}-\text{O}^{(21)}-\text{O}^{(22)}$, характеризующийся углами связи $109,60^\circ$, $33,16^\circ$ и $37,24^\circ$, т. е. по форме он близок к равнобедренному треугольнику. Связь $\text{S}^{(1)}-\text{O}^{(22)}$ имеет $L = 0,253$ нм, $Bo = 0,074$. Связь $\text{O}^{(21)}-\text{O}^{(22)}$ напряжена, по длине связи практически совпадает с таковой в H_2O_2 ($L = 0,145$ нм) и, подобно ей, самопроизвольно может распадаться с образованием гидросульфата и атомарного кислорода, который реагирует с оставшимся гидросульфитом.

Совокупность полученных расчетных данных позволяет сделать вывод, что аниониты с функциональными группами, содержащими третичный азот, катализируют процесс окисления SO_2

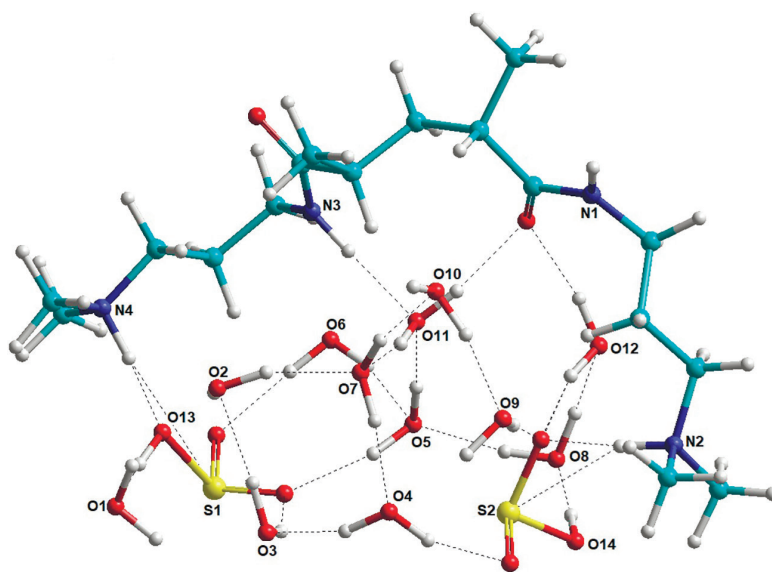


Рис. 5. Структура оптимизированного комплекса ПАН-2ДМАПА+2 SO_2 +14 H_2O

Fig. 5. Structure of optimized complex PAN-2DMAPA+2 SO_2 +14 H_2O

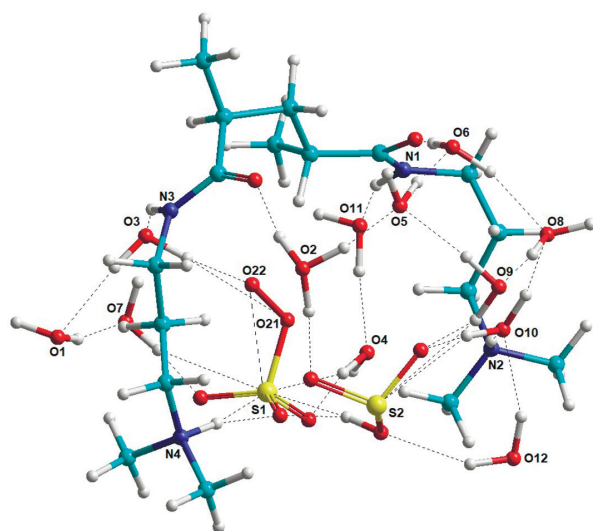


Рис. 6. Структура оптимизированного комплекса ПАН-2ДМАПА+2SO₂+14H₂O+O₂

Fig. 6. Structure of optimized complex PAN-2DMAPA+2SO₂+14H₂O+O₂

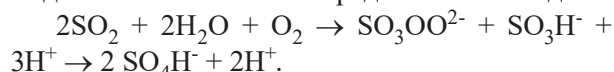
Установлены основные закономерности сорбции SO₂ из воздуха и особенности протекающих взаимодействий в фазе полимеров:

в ионитах с функциональными группами, содержащими первичный и вторичный азот, SO₂ не трансформируется в анион (сульфит или гидросульфит), а взаимодействует с системой в молекулярной форме через сеть межмолекулярных связей; введение в систему дополнительно молекулы кислорода не изменяет состояние системы;

диоксид серы в фазе оводненного ионита с функциональными группами, содержащими третичный азот, самопроизвольно взаимодействует с молекулами воды, трансформируясь в гидросульфит-ион с передачей протона на третичный азот; при введении в систему дополнительно молекулы кислорода происходит безбарьерное образование аниона пероксокислоты (SO₃OO²⁻), обладающего сильными окислительными свойствами, который распадается с образованием сульфата и атомарного кислорода, также окисляющий оставшийся в системе гидросульфит. Сам ионит в этом случае играет роль катализатора. Все это приводит к аномально высокой поглощательной способности ионитов с третичными аминогруппами (ПАН-ДМАПА) по SO₂, так как в конечном итоге взаимодействие функциональных групп осуществляется с сильной серной кислотой, а не с сернистой, как в случае первичных и вторичных аминогрупп (ПАН-ЭДА). При регенерации таких анионитов в растворе будут обнаруживаться сульфаты, а не сульфиты.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор X20-118).

в фазе полимера. Общая реакция такого взаимодействия может быть представлена в виде:



Расчет свидетельствует, что протекание данной реакции выгодно с термодинамической точки зрения: гидросульфатная форма энергетически более благоприятна по сравнению с гидросульфитной на 67,7 ккал/моль.

Заключение. С помощью неэмпирических квантово-химических расчетов (в рамках теории функционала плотности с использованием уровня DFT/B3LYP/6-31G(3d,p)) рассчитаны геометрические характеристики сорбционных комплексов диоксида серы с первичными, вторичными и третичными аминогруппами анионитов, которые синтезированы аминированием нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна этилендиамином или диметиламинопропиламином, визуализированы их структуры.

Acknowledgements. This work was partially supported by The Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (agreement X20-118).

Список использованных источников

1. Soldatov, V. S. Application of fibrous ion exchangers in air purification from acidic impurities / V. S. Soldatov, I. S. Elinson, A. A. Shunkevich // *Hydrometallurgy*'94. – Dordrecht: Springer, 1994. – P. 837–855. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_57
2. Air pollution control with fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov [et al.] // *Chemistry for the protection of the environment*, L. Pawlowski [et al.] (Eds.). – New York, London: Plenum Press, 1996. – Vol. 2. – P. 55–66. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0405-0_7
3. Чикин, Г. А. Иониты в газосорбционных технологиях / Г. А. Чикин, О. Н. Мягкой // *Ионообменные методы очистки веществ*; под ред. Г. А. Чикин, О. Н. Мягкой. – Воронеж: ВГУ, 1984. – С. 326–367.
4. Soldatov, V. S. Ion exchangers for air purification / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // *Ion exchange and solvent extraction, A series of advances*. – USA: CRC Press Taylor and Francis Group, 2011. – Vol. 20. – P. 45–117. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>

5. Косандрович, Е. Г. Волокнистый аминокарбоксильный сорбент для очистки воздуха от примесей диоксида серы / Е. Г. Косандрович, О. Н. Дорошкевич // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 1. – С. 91–95.
6. Каталитический способ получения и сорбционные свойства волокнистого анионита с третичными аминогруппами / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 82–88.
7. Косандрович, Е. Г. Сорбция паров уксусной кислоты из воздуха волокнистыми анионитами с третичными и четвертичными аминогруппами / Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2019. – Т. 63, № 5. – С. 548–553. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-548-553>
8. Косандрович, Е. Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 3. – С. 95–98.
9. Granovsky Alex A. Firefly version 8 [Electronic Resource]. – Mode of access: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html). – Date of access: 05.04.2020.
10. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [et al.] // Journal of Computational Chemistry. – 1993. – Vol. 14, Is. 11. – P. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98, Is. 7. – P. 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
12. Chengteh, Lee. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / Lee Chengteh, Yang Weitao, R. G. Parr // Physical Review B. – 1988. – Vol. 37, Is. 2. – P. 785–789. <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785>
13. Makrlik, E. A combined experimental and DFT study on the complexation of Mg²⁺ with beauvericin E / E. Makrlik, P. Toman, P. Vanura // Structural Chemistry. – 2012. – Vol. 23, Is. 3. – P. 765–769. <https://doi.org/10.1007/s11224-011-9923-8>
14. Novel guanidinium zwitterion and derived ionic liquids: physicochemical properties and DFT theoretical studies / Jiamei Liu Fang [et al.] // Structural Chemistry. – 2011. – Vol. 22, Is. 5. – P. 1119–1130. <https://doi.org/10.1007/s11224-011-9807-y>
15. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F / T. Clark [et al.] // Journal of Computational Chemistry. – 1983. – Vol. 4, Is. 3. – P. 294–301. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
16. Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules / W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople // Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol. 56, Is. 5. – P. 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
17. Hariharan, P. C. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies / P. C. Hariharan, J. A. Pople // Theoretica chimica acta. – 1973. – Vol. 28, Is. 3. – P. 213–222. <https://doi.org/10.1007/bf00533485>
18. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 405 с.
19. Ab initio investigations on the HOSO₂+O₂ → SO₃+HO₂ reaction / D. Majumdar [et al.] // J. of Chem. Physics. – 2000. – Vol. 112, N 2. – P. 723–730. <https://doi.org/10.1063/1.480605>
20. Квантово-химическое исследование некаталитического процесса окисления диоксида серы / А. И. Туктарова [и др.] // Вестн. технол. ун-та. – 2018. – Т. 21, № 9. – С. 32–37.
21. Хома, Р. Е. Моделирование равновесных процессов в системах “SO₂–R₂NCH₂CH₂NR₂–H₂O” / Р. Е. Хома // Сб. науч. ст. III междунар. науч.-практ. конф. «Комп’ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку КМХТ-2012», Київ, Рубіжне, 10-12 травня, 2012. – Рубіжне: НТУУ «КПІ», 2012. – С. 27–30.

References

1. Soldatov V. S., Elinson I. S., Shunkevich A. A. Application of fibrous ion exchangers in air purification from acidic impurities. *Hydrometallurgy*’94. Dordrecht, Springer Publ., 1994, pp. 837–855. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_57
2. Soldatov V. S., Elinson I. S., Shunkevich A. A., Pawlowski L., Wasag H. Air pollution control with fibrous ion exchangers. *Chemistry for the protection of the environment*. New York, London, Plenum Press Publ., 1996, vol. 2, pp. 55–66. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0405-0_7
3. Chikin G. A., Miagkoi O. N. Ion exchangers in the gas sorption technologies. *Ion exchange methods of substances purification*. Voronezh, VGU Publ., 1984, pp. 326–367 (in Russian).
4. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Ion exchangers for air purification. *Ion exchange and solvent extraction, A series of advances*. USA, CRC Press Taylor and Francis Group Publ., 2011, vol. 20, pp. 45–117. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>
5. Kosandrovich E. G., Doroshkevich O. N. Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide. *Vesti Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 1, pp. 91–95 (in Russian).
6. Kosandrovich E. G., Yakubel O. N., Nesteronok P. V., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Catalytic preparation method and sorption properties of the fibrous anion exchanger with ternary amino groups. *Vesti Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2017, no. 1, pp. 82–88 (in Russian).
7. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Soldatov V. S. Sorption of acetic acid vapors from air by fibrous anion exchangers with ternary and quaternary amino groups. *Doklady Natsional’noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 5, pp. 548–553 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-5-548-553>

8. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Sorption of ammonia from air by fibrous sulfostyrene cation exchanger FIBAN K-1. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2004, no. 3, pp. 95–98 (in Russian).

9. Granovsky Alex A. *Firefly version 8*. Available at: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html) (accessed 05 April 2020).

10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki Shiro, Matsunaga Nikita, Nguyen K. A., Su Shujun, Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. Jr. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, iss. 11, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>

11. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 98, iss. 7, pp. 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>

12. Chengteh Lee, Weitao Yang, Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, iss. 2, pp. 785–789. <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.785>

13. Makrlík E., Toman P., Vanura P. A combined experimental and DFT study on the complexation of Mg^{2+} with beauvericin E. *Structural Chemistry*, 2012, vol. 23, iss. 3, pp. 765–769. <https://doi.org/10.1007/s11224-011-9923-8>

14. Jiamei Liu Fang, Wang Zhen Li, Jianwei Zhou, Jing Chen, Chungu Xia. Novel guanidinium zwitterion and derived ionic liquids: physicochemical properties and DFT theoretical studies. *Structural Chemistry*, 2011, vol. 22, iss. 5, pp. 1119–1130. <https://doi.org/10.1007/s11224-011-9807-y>

15. Clark T., Chandrasekhar Jayaraman, Spitznagel G. W., Schleyer P. V. R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F. *Journal of Computational Chemistry*, 1983, vol. 4, iss. 3, pp. 294–301. <https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>

16. Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1972, vol. 56, iss. 5, pp. 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>

17. Hariharan P. C., Pople J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, 1973, vol. 28, iss. 3, pp. 213–222. <https://doi.org/10.1007/bf00533485>

18. Siggia S., Hanna J. G. *Quantitative organic analysis via functional groups*. Wiley and Sons, Inc. New York, 1954. 227 p.

19. Majumdar D., Kim K. S., Kim J., Oh K. S., Jung L., Choi W., Lee S. H., Kang M. H., Mhin B. J. Ab initio investigations on the $HOSO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2$ reaction. *Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 112, no. 2, pp. 723–730. <https://doi.org/10.1063/1.480605>

20. Tuktarova A. I., Baraeva L. R., Sabakhova G. I., Yusupova A. A., Akhmetova R. T. Quantum chemical investigation of non-catalytic sulfur dioxide oxidation. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of technological university*. 2018, vol. 21, no 9, pp. 32–37 (in Russian).

21. Khoma R. E. Modelling of equilibrium processes in the systems “ $SO_2-R_2NCH_2CH_2NR_2-H_2O$ ”. *Sbornik nauchnikh statei III mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoy konferentsii “Komp’uternye modeliuvannia v khimii, tekhnologiyakh i sistemakh stalogo rozvitku KMKhT-2012” (Kiiv, Rubizhne, 10-12 travnia, 2012)* = [Proceedings of III Int. sci.-pract. conf. “Computer modelling in chemistry, technology and high development systems” (Kiev, Rubizhne, 10-12 March 2012)]. Rubizhne, NTUU “KPI” Publ., 2012, pp. 27–30.

Информация об авторах

Косандрович Евгений Генрихович – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

Пушкарчук Александр Леонидович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexp51@bk.ru

Безъязычная Татьяна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Evgenii G. Kasandrovich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

Aleksandr L. Pushkarchuk – Ph. D. (Physics-mathematics), Senior Researcher. Institute Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexp51@bk.ru

Tatiana V. Bezyazychnaya – Ph. D. (Physics-mathematics), Senior Researcher. Institute Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by

Vladimir S. Soldatov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Senior Researcher. Institute Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by