УДК 541.183/.183.7:544.726

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖЕЛЕЗА(III) МЕЖДУ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ И СУЛЬФОКАТИОНИТОМ DOWEX-50

© 2022 г. Г. Н. Альтшулер^{*a*, *}, Е. В. Остапова^{*a*}, О. Г. Альтшулер^{*b*}

^аФедеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия ^bКемеровский государственный университет, Кемерово, Россия *e-mail: altshulerh@gmail.com

Поступила в редакцию 01.10.2020 г. После доработки 20.05.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

Исследовано равновесное распределение никотиновой кислоты и железа(III) между водным раствором и сульфокатионитом Dowex-50. Определены константы равновесия лигандной сорбции никотиновой кислоты сульфокатионитом Dowex-50, содержащим протоны или катионы железа. Предложен алгоритм расчета равновесного состава водного раствора смеси никотиновой кислоты и FeCl₃, позволяющего получить сульфокатионит Dowex-50 с заданным противоионным составом. Прогностическая способность предложенного алгоритма подтверждена экспериментальными исследованиями процесса сорбции комплексов никотиновой кислоты и железа(III) из водных растворов H- и Fe(III)-формами сульфокатионита Dowex-50. Показано, что в сульфокатионите, приведенном в равновесие с водным раствором, имеющим соотношение молярностей катионов $H^+: [H_2L]^+: Fe^{3+}: [FeL]^{2+}$, равное 1:1:0.16:0.1, содержание комплексных катионов $[FeL]^{2+}$ составляет 44.5 мас. %.

Ключевые слова: никотиновая кислота, железо(III), многокомпонентный водный раствор, сульфокатионит Dowex-50, расчет состава

DOI: 10.31857/S0040357121060014

введение

Включение биологически активной субстанции в наноконтейнеры открывает неограниченные возможности для консервации лекарственных препаратов, изменения их фармакокинетических свойств, создания препаратов пролонгированного действия, позволяет реализовать идею Эрлиха [1] о векторной доставке лекарственного средства в очаг патологического поражения. В этой связи актуальным является определение термодинамических и кинетических характеристик процессов инкапсуляции и высвобождения лекарственных субстанций из молекулярных контейнеров, иммобилизованных на матрицах сетчатых ионообменных полимеров.

Известно [2], что элементарные звенья ионитов Dowex-1 и Dowex-50 являются наноконтейнерами для никотиновой кислоты. Никотиновая кислота $(C_6H_5NO_2, пиридин-3$ -карбоновая кислота, витамин B_3 , ниацин), играющая радикальную роль в обмене веществ в организме человека, применяется при лечении пеллагры, может использоваться в комплексной терапии атеросклероза, в качестве биологически активных добавок и компонентов систем для парентерального питания [3, 4]. Свободная никотиновая кислота легко всасывается во всех отделах желудочно-кишечного тракта. Инкапсуляция никотиновой кислоты в ионитах позволит осуществлять ее целевую доставку только в желудок или кишечник при пероральном введении. Ранее изучены [5–8] кинетические и термодинамические параметры инкапсуляции и высвобождения никотиновой кислоты из ионитов Dowex-1 и Dowex-50.

Пиридинкарбоновые кислоты [9–14] взаимодействуют с катионами металлов, что может оказаться благоприятным для создания комплексных пищевых добавок, содержащих как никотиновую кислоту, так и микроэлементы. Показано [15], что стабильность комплексов никотиновой кислоты в водных растворах возрастает в ряду катионов Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), достигая наибольшего значения для катионов железа(III).

Система, содержащая сульфокатионит и раствор смеси никотиновой кислоты с солями металлов, — многокомпонентная и гетерофазная. Расчет равновесия этой системы по параметрам бинарных растворов представляет интерес для разработки технологических процессов инкапсуляции в сульфокатионите комплексов никотиновой кислоты и железа(III). В работе [16] приведен расчет парожидкостного равновесия по параметрам моделей бинарных пар чистых компонентов. Цель данной работы — на основе изучения равновесного распределения никотиновой кислоты и железа(III) между твердой и жидкой фазой (сульфокатионитом Dowex-50 и водным раствором) разработать алгоритм расчета равновесного состава раствора для получения заданного противоионного состава сульфокатионита Dowex-50, определить константы равновесия лигандной сорбции никотиновой кислоты и ионного обмена с участием комплексов никотиновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфокатионит Dowex-50 — сульфированный сополимер стирола с 4% дивинилбензола. Полная динамическая ионообменная емкость составляет 5.0 мэкв (миллиэквивалентов) на 1 г Н-формы сухого полимера. Полимер кондиционировали последовательной обработкой растворами NaCl, NaOH, HCl и H₂O по известной методике [17] подготовки ионитов и затем промывали дистиллированной водой до pH фильтрата 5.5.

Никотиновая кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [18], содержала не менее 99.0% основного вещества.

Растворы электролитов готовили из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации "ч. д. а.", HCl, NaCl, NaOH – квалификации "х. ч.".

Равновесное распределение компонентов между водными растворами никотиновой кислоты, хлорида железа(III) и сульфокатионитом Dowex-50 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную Н- или Fe(III)-формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения составов, рН исходного раствора и фильтрата). Интервал концентраций никотиновой кислоты составлял 0.001–0.01 моль/л. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию никотиновой кислоты дистиллированной водой.

Для получения Fe(III)-формы полимера через ионообменную колонку, содержащую сульфока-тионит Dowex-50 в H-форме, пропускали раствор 0.1 M FeCl₃ при pH 1.5–2.5.

Концентрацию никотиновой кислоты в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм, рН 6.86.

Эквивалентную долю компонента в полимере \bar{x}_i рассчитывали как отношение количества эквивалентов компонента *i* к общему содержанию эквивалентов противоионов в сульфокатионите.

Инфракрасные спектры поглощения с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектры) получены на спектрометре "Инфралюм ФТ-801" в таблетках с КВг. Соотношение компонентов в растворе рассчитано по компьютерной программе Hyperquad Simulation and Speciation (HySS) 2009 [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в водном растворе катион Fe³⁺ взаимодействует с пиридинкарбоновыми кислотами с образованием комплексного катиона за счет координации катиона металла с кислородом карбоксильной группы [15]. Никотиновая кислота в водном растворе представлена нейтральными молекулами HL, катионами [H₂L]⁺ и анионами L⁻. Раствор никотиновой кислоты и хлорида железа(III) может содержать нейтральные молекулы никотиновой кислоты HL и Fe(OH)₃ катионы Fe³⁺, [FeOH]²⁺, [Fe(OH)₂]⁺, [FeL]²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, анионы депротонированной никотиновой кислоты L⁻ и OH⁻. Компонентный состав водных растворов смеси никотиновой кислоты и соли железа(III) может быть рассчитан с использованием констант равновесия протекающих в растворе реакций. Расчетный состав водного раствора, содержащего 0.01 моль/л никотиновой кислоты и 0.003 моль/л FeCl₃ при различных pH, приведен на рис. 1. Из рисунка видно, что при рН < 3 достигается высокая концентрация протонированной никотиновой кислоты $[H_2L]^+$ в растворе (рис. 1а, кривая 1). Концентрации $[Fe(OH)_2]^+$, $Fe(OH)_3$ в растворе при рН 2 стремятся к нулю.

В гетерофазной системе, включающей сульфокатионит, водный раствор никотиновой кислоты и соли железа(III), могут протекать реакции комплексообразования, лигандной сорбции, ионного обмена и гидролиза. Рассмотренные в данной работе обратимые реакции комплексообразования (1), (2), (5), (8), лигандной сорбции (3), (6), ионного обмена (4), (7) с участием сульфокатионита Dowex-50 и многокомпонентного водного раствора, содержащего нейтральные молекулы HL, катионы $[H_2L]^+$, анионы никотиновой кислоты L^- и катионы железа, приведены в табл. 1.

Константы равновесий (1), (2), (5), (8) известны [20–22]. Константа равновесия (3) равна произведению констант равновесий (2) и (4). Значения $K_{(4)}$ были рассчитаны по экспериментальным данным о равновесных составах фаз при контакте H-формы Dowex-50 с водным раствором, содержащим катионы H⁺ и [H₂L]⁺. Зависимость константы $K_{(4)}$ от эквивалентной доли катиона [H₂L]⁺ в полимере приведена на рис. 2. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, аппроксимируются полиномом второй степени, величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0.91$. В исследованном интервале составов полимера значение константы $K_{(4)}$ составляет 3.5 ± 0.7. Следовательно, $\lg K_{(3)} = \lg K_{(2)} + \lg K_{(4)} = 2.8 \pm 0.1$.

Оценим противоионный состав сульфокатионита Dowex-50, приведенного в равновесие с рассмотренными многокомпонентными водными растворами, содержащими никотиновую кислоту и железо(III), полагая, что

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 56 № 1 2022



Рис. 1. Зависимости концентрации компонентов в растворе, содержащем 0.01 моль/л никотиновой кислоты и 0.003 моль/л FeCl₃, от pH: $1 - [H_2L]^+$; 2 - HL; $3 - L^-$; $4 - Fe^{3+}$; $5 - [FeL]^{2+}$; $6 - [FeOH]^{2+}$; $7 - [Fe(OH)_2]^+$; $8 - Fe(OH)_3$.

— в исследуемом интервале составов концентрации $Fe(OH)_3$, HL, H⁺, $[Fe(OH)_2]^+$ в полимере стремятся к нулю;

— общая концентрация никотиновой кислоты в полимере равна сумме концентраций комплексных катионов ($\overline{C}_{[FeL]^{2+}} + \overline{C}_{[H_2L]^+}$);

— общая концентрация железа в полимере равна сумме концентраций катионов, содержащих железо ($\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}} + \bar{C}_{\text{[FeOH]}^{2+}} + \bar{C}_{\text{[FeL]}^{2+}}$);

 общая концентрация противоионов в катионите (*E*), рассчитанная в молях однозарядных катионов в одном литре полимерной фазы, равна сумме

Реакция		Константа равновесия*	Ссылки		
$H^+ + L^- \rightarrow HL$	(1)	lg $K_{(1)} = 4.62$	[20]		
$\mathrm{H}^{+} + \mathrm{HL} \rightarrow \mathrm{[H_2L]}^{+}$	(2)	lg $K_{(2)} = 2.23$	[20]		
$\overline{\mathrm{H}^{+}} + \mathrm{HL} \rightarrow \overline{\mathrm{[H_{2}L]}^{+}}$	(3)	lg $K_{(3)} = 2.8 \pm 0.1$	Данная работа		
$\overline{\mathrm{H}^{+}} + [\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+} \rightarrow \mathrm{H}^{+} + \overline{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}}$	(4)	$K_{(4)} = 3.5 \pm 0.7$	Данная работа		
$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{L}^{-} \rightarrow \mathrm{[FeL]}^{2+}$	(5)	lg $K_{(5)} = 4.52$	[21]		
$\overline{\mathrm{Fe}^{3+}} + \mathrm{L}^{-} \rightarrow \overline{\mathrm{[FeL]}^{2+}}$	(6)	lg $K_{(6)} = 4.42 \pm 0.05$	Данная работа		
$\overline{\mathrm{Fe}^{3+}}$ + $[\mathrm{FeL}]^{2+}$ $\rightarrow \overline{[\mathrm{FeL}]^{2+}}$ + Fe^{3+}	(7)	$K_{(7)} = 1.0 \pm 0.1$	Данная работа		
$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{[FeOH]}^{2+}$	(8)	lg $K_{(8)} = -2.70$	[22]		

Таблица 1. Константы равновесия реакций комплексообразования, лигандной сорбции и ионного обмена с участием никотиновой кислоты, протонов и катионов железа(III). Здесь и далее черта означает принадлежность к полимерной фазе. Погрешности рассчитаны с доверительной вероятностью 0.95

* *K*₍₁₎, *K*₍₂₎, *K*₍₅₎, *K*₍₈₎ – константы образования комплексов, моль/л; *K*₍₃₎, *K*₍₆₎ – константы равновесий лигандной сорбции, моль/л; *K*₍₄₎, *K*₍₇₎ – константы равновесий ионного обмена.

концентраций $\overline{C}_{H^+} + 3\overline{C}_{Fe^{3+}} + 2\overline{C}_{[FeOH]^{2+}} + 2\overline{C}_{[FeL]^{2+}} + \overline{C}_{[H_2L]^+}$, где \overline{C}_i — молярность компонента *i* в полимерной фазе.

Эквивалентные доли компонентов в полимере $\overline{x}_{[H_2L]^+}, \overline{x}_{[FeL]^{2+}}, \overline{x}_{[FeOH]^{2+}}$ рассчитаем по уравнениям

$$\overline{x}_{[H_2L]^+} = \frac{K_{(2)} \cdot K_{(4)} \cdot C_{\rm H} \cdot C_{\rm HL}}{E},$$
(9)

$$\overline{x}_{[\text{FeL}]^{2+}} = \frac{2K_{(5)} \cdot K_{(7)} \cdot C_{\text{L}}}{K_{(2)} \cdot K_{(4)} \cdot C_{\text{HL}} \cdot \overline{C}_{\text{H}} / \overline{C}_{\text{Fe}} + 2K_{(5)} \cdot K_{(7)} \cdot C_{\text{L}} + 2K_{(8)} \cdot C_{\text{OH}}},$$
(10)

$$\overline{x}_{[\text{FeOH}]^{2+}} = \frac{2K_{(8)} \cdot C_{\text{OH}}}{K_{(2)} \cdot K_{(4)} \cdot C_{\text{HL}} \cdot \overline{C}_{\text{H}} / \overline{C}_{\text{Fe}} + 2K_{(5)} \cdot K_{(7)} \cdot C_{\text{L}} + 2K_{(8)} \cdot C_{\text{OH}}}.$$
(11)

На рис. 3 приведены зависимости эквивалентной доли в полимере компонентов, содержащих никотиновую кислоту, от молярности различных форм кислоты в водном растворе, рассчитанные с использованием значений констант равновесий, приведенных в табл. 1.

Как видно (рис. 3), расчетные и экспериментальные данные практически совпадают. Величина достоверности аппроксимации массива экспериментальных данных и рассчитанной зависимости (по уравнениям (9), (10)) суммарной доли никотиновой кислоты в полимере от ее суммарной молярности в растворе (рис. 3, кривая 2) равна 0.984. Это подтверждает правильность выбора реакций (1)-(8) и значений констант (табл. 1) для описания состояния термодинамического равновесия в многокомпонентной гетерофазной системе, содержащей Dowex-50 и водный раствор смеси никотиновой кислоты с хлоридом железа(III). Поэтому по константам равновесий комплексообразования, лигандной сорбции и ионного обмена, приведенным в табл. 1, можно провести предварительный расчет равновесного состава раствора, необходимого для получения сульфокатионита Dowex-50 с заданным противоионным составом.

Рассчитаем состав равновесного раствора, позволяющего получить сульфокатионит Dowex-50, в котором вся обменная емкость полимера будет занята комплексами никотиновой кислоты с железом ([FeL]²⁺), т.е. сумма эквивалентных долей остальных компонентов ($\overline{x}_{H^+}, \overline{x}_{Fe^{3+}}, \overline{x}_{[FeOH]^{2+}}$ и $\overline{x}_{[H_2L]^+}$) будет стремиться к нулю, а соотношение металл/лиганд в полимере будет равно 1 : 1. Согласно расчетам по уравнениям (9)-(11) полимер, содержащий в ка-



Рис. 2. Зависимость $K_{(4)}$ от эквивалентной доли катиона $[H_2L]^+$ в Dowex-50 при 298 К.

честве противоионов только комплекс $[FeL]^{2+}$ (при $\bar{x}_{[FeL]^{2+}} \rightarrow 1$), может быть получен из H- и Fe(III)-форм Dowex-50, приведенных в равновесие с водными растворами, имеющими соотношение молярностей катионов H⁺ : $[H_2L]^+$: Fe³⁺ : : $[FeL]^{2+}$, равное 1 : 1 : 0.16 : 0.1. Вычисления по программе HySS 2009 показывают, что этим требованием удовлетворяет водный раствор 0.02 М никотиновой кислоты и 0.003 М железа(III) при pH 2.0.

Для экспериментального получения сульфокатионита Dowex-50, в котором вся обменная емкость занята комплексами никотиновой кислоты с железом, катионит Dowex-50 в исходных H- или Fe(III)-формах (каждая форма находилась в отдельной ионообменной колонке) привели в равновесие с водными растворами никотиновой кислоты и FeCl₃ расчетного состава. Равновесное содержание никотиновой кислоты и железа(III) в водном растворе и сульфокатионите Dowex-50 показывает (табл. 2), что противоионный состав полимера в обеих колонках представлен только комплексными катионами [FeL]²⁺.



Рис. 3. Зависимость эквивалентной доли соединений никотиновой кислоты в Dowex-50 от молярности различных форм кислоты в водном растворе: 1 -эквивалентная доля комплексов [FeL]²⁺ в полимере от молярности анионов никотиновой кислоты L⁻ в растворе; 2 -суммарная доля никотиновой кислоты в полимере от есуммарной молярности в растворе; 3 -эквивалентная доля катионов никотиновой кислоты [H₂L]⁺ в полимере от молярности молекул НL в растворе. Кривые – расчет по константам равновесия (уравнения (9), (10)), точки – эксперимент.

В табл. 3 приведено отнесение полос в ИК-Фурье спектре образца сульфокатионита Dowex-50 в $[FeL]^{2+}$ -форме. Как видно (табл. 3), в спектрах всех соединений, содержащих никотиновую кислоту, присутствуют полосы в диапазоне 1407—1421 см⁻¹ (v_{st sy} COO⁻) и около 1600 см⁻¹ (колебания пиридинового кольца).

Интенсивная полоса 1712 см⁻¹ свободной никотиновой кислоты HL, соответствующая валентным колебаниям C = O группы COOH, смещается до 1728 см⁻¹ в сульфокатионите Dowex-50, содержащем катионы протонированной никотиновой кислоты $[H_2L]^+$. Эта полоса отсутствует в спектре полимера в $[FeL]^{2+}$ -форме. В спектре кристаллического никотината натрия (NaL) нет полосы 1712 см⁻¹, но содержится интенсивная полоса 1613 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям СОО⁻. В

Таблица 2. Равновесные составы раствора и сульфокатионита Dowex-50, содержащего комплекс никотиновой кислоты и железа(III)

Исходная форма Dowex-50	Полная	Равно	весный раств	op	Содержание в полимере			
	емкость колонки, мэкв	никотиновая кислота, моль/л	железо(III), моль/л	рН	железо(III), ммоль	никотиновая кислота, ммоль	соотношение металл/кислота	
Н-форма Fe(III)-форма	4.0 4.0	0.02 0.02	0.00305 0.0028	2.02-2.05 2.06	2.00 1.97	2.05 2.08	0.98 0.95	

HL	NaL		Dow в противоио	ex-50 нной форме	Отнесение	
		H^+	$[H_2L]^+$	Fe ³⁺	[FeL] ²⁺	
1712 s	—	_	1728 s	_	_	ν _{st} (C=O) группы СООН [23−25]
_	1613 s	_	-	_	1640 s	v _{st as} (COO ⁻) [26, 27]
1596 s	1558 s	—	1602 w	—	1597 s	Колебания пиридинового кольца [26]
1416 s	1407s	—	1411 s	—	1421 s	v _{st sv} (COO ⁻) [26, 28]
—	—	1212 s	1212 s	—	1214 s	Частоты колебаний в сульфокатио-
_	—	1150 s	1160 s	1148 s	1153 s	ните на полистирол-дивинилбен-
_	—	1125 s	1125 s	1125 s	1125 s	зольной матрице [29]
_	—	1033 s	1033 s	1034 s	1033 s	
	—	1006 s	1006 s	1006 s	1006 s	

Таблица З.	Волновые	числа полос	поглощения в	в ИК-Фурье	спектрах н	никотиновой	і кислоты	(HL), :	никотината
натрия (Na	L) и сульф	окатионита Г	оwex-50 в раз	личных прот	гивоионны	іх формах в д	иапазоне	1800 - 1	1000 см ⁻¹

Обозначения. s – сильная полоса, w – слабая полоса, st – валентные колебания, as – асимметричные колебания, sy – симметричные колебания.

спектре полимера, содержащего в качестве противоионов комплексы железа с анионами никотиновой кислоты ([FeL]²⁺), полоса, соответствующая $v_{st as}(COO^{-})$, смещается до значения 1640 см⁻¹. ИК-Фурье спектры показывают, что в полимерной фазе никотинат-анионы (L⁻) координируются с катионами Fe³⁺ через карбоксилатные атомы кислорода, образуя комплексные катионы [FeL]²⁺.

Таким образом, из данных материального баланса сорбционных процессов и ИК-Фурье спектроскопии кристаллических образцов никотиновой кислоты, никотината натрия, сульфокатионита Dowex-50, содержащего в качестве противоионов H⁺, $[H_2L]^+$, Fe^{3+} , $[FeL]^{2+}$, следует, что в образце Dowex-50, приведенном в равновесие с водными растворами никотиновой кислоты, имеющими соотношение молярностей катионов H⁺ : $[H_2L]^+$: Fe^{3+} : $[FeL]^{2+}$, равное 1 : 1 : 0.16 : 0.1, все обменные центры заняты двухзарядным комплексом никотиновой кислоты с железом. Содержание комплекса $[FeL]^{2+}$ в сульфокатионите Dowex-50 составляет 44.5% от массы полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение равновесного распределения никотиновой кислоты и железа(III) между водными растворами и сульфокатионитом Dowex-50 позволило определить константы равновесия лигандной сорбции никотиновой кислоты и ионного обмена с участием Н- и Fe(III)-форм сульфокатионита. Разработан алгоритм предварительного расчета равновесного состава водного раствора смеси никотиновой кислоты и соли железа(III) для получения заданного противоионного состава сульфокатионита Dowex-50. Предложенный алгоритм, прогностическая способность которого подтверждена экспериментально, и полученные значения констант равновесий представляют теоретическую основу оптимизации технологических процессов инкапсуляции никотиновой кислоты и железа(III) в сульфокатионите при создании препаратов пролонгированного действия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН (проект № АААА-А17-117041910146-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- С концентрация компонента в растворе, моль/л
- \bar{C} концентрация компонента в полимере, моль/л
- *Е* общая концентрация противоионов в катионите, моль/л
- К константа равновесия
- М молярность раствора, моль/л
- *R*² величина достоверности аппроксимации
- \overline{x} эквивалентная доля компонента в полимере
- λ длина волны, нм

ν

i

волновое число в ИК-спектре, см⁻¹

ИНДЕКСЫ

компонент системы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. The Collected Papers of Paul Ehrlich in Four Volumes Including a Complete Bibliography / Ed. Himmelweit F. London: Pergamon, 1960.
- 2. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O., Shkurenko G., Malyshenko N., Lyrschikov S., Parshkov R. Nicotinic ac-

id in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers // ADMET DMPK. 2019. V. 7. № 1. P. 76.

- Smith K.E., Callahan M.P., Gerakines P.A., Dworkin J.P., House C.H. Investigation of pyridine carboxylic acids in CM2 carbonaceous chondrites: Potential precursor molecules for ancient coenzymes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 136. P. 1.
- 4. McMurtry B.M., Turner A.M., Saito S.E., Kaiser R.I. On the formation of niacin (vitamin B3) and pyridine carboxylic acids in interstellar model ices // Chem. Phys. 2016. V. 472. P. 173.
- 5. Altshuler H.N., Ostapova E.V., Altshuler O.H. Heats of exchange of chloride with pyridinecarboxylate ions in Dowex-1 anion exchanger // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 138. № 2. P. 1345.
- Altshuler G.N., Shkurenko G.Y., Ostapova E.V., Altshuler O.G. Cation exchange kinetics of pyridinecarboxylic acids // Russ. Chem. Bull. 2017. № 7. Р. 1177. [Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г. Кинетика катионного обмена пиридинкарбоновых кислот // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1177.]
- хим. 2017. № 7. С. 1177.] 7. Altshuler G.N., Ostapova E.V., Malyshenko N.V., Altshuler O.G. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by the strongly basic anion exchanger AB-17-8 // Russ. Chem. Bull. 2017. № 10. Р. 1854. [Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Малышенко Н.В., Альтиулер О.Г. Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот сильноосновным анионообменником AB-17-8 // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2017. № 10. С. 1854.]
- Altshuler H.N., Ostapova E.V., Altshuler O.H., Shkurenko G.Yu., Malyshenko N.V., Lyrshchikov S.Yu., Parshkov R.S. Encapsulation of niacin into nanocontainers on ion exchanger matrices // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 4. Р. 523. [Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г., Шкуренко Г.Ю., Малышенко Н.В., Лырщиков С.Ю., Париков Р.С. Инкапсуляция ниацина в наноконтейнеры на матрицах ионитов // Ж. прикл. хим. 2019. Т. 92. № 4. С. 484.]
- 9. Hussain S., Rahim A., Farooqui M. Studies of binary complexes of bivalent metal ions with nicotinic acid by potentiometry // J. Adv. Sci. Res. 2012. V. 3. № 4. P. 68.
- Kumar M., Yadav K.A. Experimental IR and Raman spectra and quantum chemical studies of molecular structures, conformers and vibrational characteristics of nicotinic acid and its N-oxide // Spectrochim. Acta, Part A. 2011. V. 79. P. 1316.
- Erina O.V., Khokhlov V.Yu., Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S. Intermolecular interactions in the extraction system nicotinic acid-water-poly(N-vinylpyrrolidone) // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 3. Р. 434. [Ерина О.В., Хохлов В.Ю., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С. Межмолекулярные взаимодействия в экстракционной системе никотиновая кислота-водаполи-N-винилпирролидон // Журн. общ. хим. 2013. Т. 83. № 3. С. 379.]
- Lal A., Shukla N., Singh D. K. Hydrogen bonded nicotinic acid-water complexes studied by ab-initio and density functional theory // J. Chem. Pharm. Res. 2015. V. 7. № 9. P. 590.
- Fei H., Lin Y. Zinc pyridinedicarboxylate micro-nanostructures: Anode materials for lithium-ion batteries // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 481. P. 256.
- Marsh J.L., Wayman A.E., Smiddy N.M., Campbell D.J., Parker J.C., Bosma W.B., Remsen E.E. Infrared Spectroscopic Analysis of the Adsorption of Pyridine Carboxylic Acids on Colloidal Ceria // Langmuir. 2017. V. 33. № 46. P. 13224.

- 15. *Rahim S.A., Hussain S., Farooqui M.* Binary complexes of nicotinic acid with transition metal ions in aqueous medium // Int. J. Chem. Sci. 2014. V. 12. № 4. P. 1299.
- Komissarov Y.A., Ravichev L.V., Kiselev M.S. Calculation of equilibrium for multicomponent mixtures using the parameters of models for binary pairs of pure components // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. Р. 747. [Комиссаров Ю.А., Равичев Л.В., Киселев М.С. Расчет равновесия многокомпонентных смесей по параметрам моделей бинарных пар чистых компонентов // Теор. осн. хим. технол. 2019. Т. 53. № 5. С. 523.]
- Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985.
- World Health Organization (2020) The International Pharmacopoeia. http://apps.who.int/phint/en/p/docf. Cited 1 October 2020.
- Informational Portal Hyperquad.co.uk (2020) HySS2009: Hyperquad simulation and speciation. http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm. Cited 1 October 2020.
- Rajhi A.Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E., Fazary A.E. Complex formation equilibria and molecular structure of divalent metal ions-vitamin B₃-glycine oligopeptides systems // J. Solution Chem. 2013. V. 42. P. 2409.
- 21. Academic Software (2020) The IUPAC Stability Constants Database. http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm. Cited 1 October 2020.
- 22. *El-Dessouky M.A., El-Ezaby M.S., Shuaib N.M.* Complexes of Vitamin B6. VI. Kinetics and mechanisms of the ternary complex formations of iron(III) with picolinic acid and pyridoxol // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 46. P. 7.
- Fazary A.E., Ju Y.-H., Rajhi A.Q., Alshihri A.S., Alfaifi M.Y., Alshehri M.A., Saleh K.A., Elbehairi S.E.I., Fawy K.F., Abd-Rabboh H.S.M. Bioactivities of Novel Metal Complexes Involving B Vitamins and Glycine // Open Chem. 2016. V. 14. P. 287.
- Lal A., Shukla N., Singh V.B., Singh D.K. Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of nicotinic acid // J. Chem. Pharm. Res. 2016. V. 8. № 4. P. 136.
- 25. Singh P., Singh N.P., Yadav R.A. Quantum mechanical studies of conformers, molecular structures and vibrational characteristics of hetero-cyclic organics: nicotinic acid and 2-fluoronicotinic acid // J. Chem. Pharm. Res. 2011. V. 3. № 1. P. 737.
- 26. *Abu-Youssef M.A.M.* Two new 3D network structures: $[Cd_3(nic)_4(N_3)_2(H_2O)]_n$ and $[Zn(nic)(N_3)]_n$ (nic = nicotinate anion) // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 1829.
- 27. Абрамова Л.П., Альтшулер О.Г., Малышенко Н.В., Остапова Е.В., Сапожникова Л.А., Шкуренко Г.Ю., Малышева В.Ю., Попова А.Н., Альтшулер Г.Н. Твердофазные нанореакторы для окисления алкилпиридинов // Хим. интересах устойч. развит. 2015. Т. 23. № 2. С. 151.
- Taqa A.A., Al-Kassar I.A., Iyoob S.A. Synthesis and characterization of some nicotinic acid complexes // Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol. 2014. V. 2. № 11. P. 350.
- John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase (2020) Spectra-Base compound ID=7SSYqD9hehI. https://spectrabase.com/compound/7SSYqD9hehI. Cited 1 October 2020.