ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1488–1493

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

СОРБЦИЯ ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖЕЛЕЗА (III) СУЛЬФОКАТИОНИТОМ DOWEX 50

© 2023 г. Г. Н. Альтшулер[a,*], Е. В. Остапова[a], С. Ю. Лырщиков[a], Н. С. Захаров[a], О. Г. Альтшулер[a,b]

[a] *Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия*

[b] *Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия*

**e-mail: altshulerh@gmail.com*

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.
После доработки 10.04.2023 г.
Принята к публикации 12.04.2023 г.

Выполнено экспериментальное исследование равновесного распределения катионов в системе: сульфокатионит Dowex 50 и водный раствор пиколиновой кислоты и хлорида железа. В фазе сульфокатионита Dowex 50 получена высокая концентрация комплексов железа и пиколиновой кислоты. Показана возможность расчета равновесного противоионного состава сульфокатионита Dowex 50 по константам равновесия бинарных ионных обменов и известному составу раствора. Сульфокатионит Dowex 50 предложен в качестве контейнера для биологически активных препаратов на основе пиколиновой кислоты и катионов Fe^{3+}.

Ключевые слова: сульфокатионит Dowex 50, пиколиновая кислота, катионы железа, сорбция

DOI: 10.31857/S0044453723100035, **EDN:** IHPVCS

Пиридинкарбоновые кислоты и их производные, включая координационные соединения с *d*-элементами, вследствие выраженной биологической активности находят широкое применение в медицине, косметологии, сельском хозяйстве в качестве пищевых добавок и активных противоопухолевых, антибактериальных и гиполипидемических агентов в лекарственных средствах [1, 2]. Например, пиколиновая кислота обладает спектром нейропротекторных, иммунологических и антипролиферативных эффектов [3, 4], а ее комплексы с металлами рассматриваются в качестве многообещающих кандидатов на роль новых противомикробных и противовирусных агентов для биомедицинского применения [5, 6]. Эффективность использования пиколинатов хрома и цинка оценена Европейским агентством по безопасности пищевых продуктов (EFSA) в качестве источника микроэлементов в пищевых добавках для взрослых и детей [7]. Пиколинат железа является перспективным соединением для обогащения пищевых продуктов железом, влияющим на уровень жизненной энергии, концентрацию внимания, желудочно-кишечные процессы, иммунную систему [8, 9].

Иммобилизация в ионитах пиридинкарбоновых кислот [10] и их комплексов с переходными металлами создает возможность для целевой доставки биологически активных соединений в желудок или кишечник при пероральном введении, улучшения органолептических свойств пищевых добавок. Ранее с целью получения инновационных лекарственных препаратов пролонгированного действия была выполнена иммобилизация пиридинкарбоновых кислот, комплексов никотиновой и изоникотиновой кислот с катионами меди, никеля и железа в сетчатых полимерах, обладающих ионообменными свойствами [11–13].

Цель данной работы – показать возможность иммобилизации комплексов пиколиновой кислоты с железом (III) в сульфокатионите Dowex 50 и расчета противоионного состава сульфокатионита по данным о составе раствора и константам равновесия сорбционных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Dowex 50W-X4 (44473 Supelco) – сульфированный сополимер стирола с 4% дивинилбензола – имеет гелевую структуру, содержит в виде ионогенных групп только SO_3H-группы. Полная динамическая ионообменная емкость ионита составляла 5.0 мэкв на 1 г H-формы сухого полимера или 2.0 моль однозарядных катионов на 1 л собственного объема фазы набухшего ионита. Истинный объем ионита определяли центрифугированием 5 мл слоя зерен ионита в изопиестических условиях с последующим вычитанием

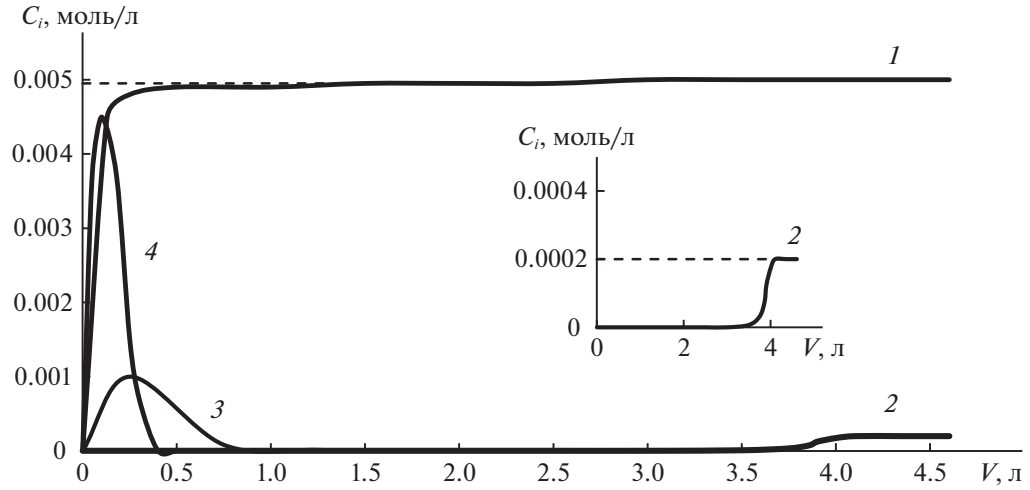

Рис. 1. Выходные кривые: *1* – сорбции пиколиновой кислоты и *2* – сорбции Fe(III) на Dowex-50; *3* – десорбции пиколиновой кислоты водой, *4* – десорбции Fe(III) раствором HCl.

объема отделенного равновесного раствора [14]. Пиколиновая (2-пиридинкарбоновая) кислота (ПАО «Киевский завод "РИАП"», Украина) содержала не менее 98.0% основного вещества. Растворы электролитов готовили из $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (АО "Альфахимпром", Россия) квалификации "ч.д.а.", HNO_3, $NaNO_3$ (ООО "Михайловский завод химических реактивов", Россия) квалификации "х.ч.".

Методики. Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиколиновой кислоты, хлорида железа и сульфокатионитом Dowex 50 изучали динамическим методом при температуре 298 K. Через ионообменную колонку, заполненную H-формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения концентрации железа (III) и пиколиновой кислоты, а также pH исходного раствора и фильтрата). Концентрация пиколиновой кислоты в исходных растворах составляла 0.005 моль/л, концентрация хлорида железа – 2×10^{-4} или 4×10^{-4} моль/л. Значения pH раствора в интервале от 2.2 до 3.5 устанавливали добавлением азотной кислоты. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пиколиновой кислоты дистиллированной водой, затем железа – 10% раствором HCl. Концентрацию пиколиновой кислоты в растворах контролировали с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм и pH 6.86. Концентрацию железа (III) в растворах определяли методом комплексонометрического титрования. На рис. 1 приведены выходные кривые, описывающие изменение концентрации пиколиновой кислоты и железа (III) в фильтрате при сорбции из раствора (pH 2.86), содержащего 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0002 моль/л $FeCl_3$, на 1 мл Dowex-50, или в элюате при их последующей десорбции из Dowex-50. Количество кислоты и железа, сорбированное слоем ионита соответствует площади, ограниченной штриховой линией, показывающей концентрацию компонента в исходном растворе (0.005 моль/л для кислоты и 0.0002 моль/л для железа), кривыми *1* – для кислоты и *2* – для железа, а также осью ординат. Количество десорбированных кислоты и железа из той же ионообменной колонки соответствует площади под кривой *3* и *4*. Данные по сорбции и десорбции компонентов в пределах ошибки совпадают.

Концентрации индивидуальных компонентов в растворах (C_i) рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation) [15]. Концентрацию компонентов в полимере ($\overline{C}_i$) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита.

ИК-спектры получали на ИК-фурье-спектрометре "Инфралюм ФТ-801" ("СИМЕКС", Россия) в таблетках с KBr. Образцы сульфокатионита Dowex 50, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, для снятия фурье-ИК-спектров получали приведением сульфокатионита в равновесие с водным раствором, содержащим 0.0004 M $FeCl_3$ и 0.0050 M пиколиновой кислоты при pH 3.

Регистрацию спектра электронного парамагнитного резонанса выполняли на ЭПР-спектрометре Bruker EMX micro 6/1 ("Брукер ЕМХ", Германия) при комнатной температуре. Обработку спектров выполняли в рамках пакета программ Bruker WinEPR.

Таблица 1. Константы равновесия процессов комплексообразования и ионного обмена с участием пиколиновой кислоты, протонов и катионов железа (III)

Реакция		lg K_i	Ссылки
$L^- + H^+ = HL$	(1)	5.184	[16]
$HL + H^+ = [H_2L]^+$	(2)	0.882	[16]
$Fe^{3+} + L^- = [FeL]^{2+}$	(3)	6.02	[16]
$[FeL]^{2+} + L^- = [FeL_2]^+$	(4)	−3.14	[16]
$Fe^{3+} + (OH)^- = [Fe(OH)]^{2+}$	(5)	−2.67	[17, 18]
$[Fe(OH)]^{2+} + (OH)^- = [Fe(OH)_2]^+$	(6)	−3.18	[17]
$[Fe(OH)_2]^+ + (OH)^- = [Fe(OH)_3]$	(7)	−1.90	[17]
$3\overline{H^+} + Fe^{3+} = \overline{Fe^{3+}} + 3H^+$	(8)	1.72	[19]
$\overline{H^+} + [H_2L]^+ = \overline{[H_2L]^+} + H^+$	(9)	0.505	[20]
$2\overline{H^+} + [FeL]^{2+} = \overline{[FeL]^{2+}} + 2H^+$	(10)	0.98 ± 0.03	Данная работа

Примечание: $K_{(1)} - K_{(7)}$ – константы образования комплексов, л/моль; $K_{(8)} - K_{(10)}$ – константы равновесий ионного обмена. Черта означает принадлежность к полимерной фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим термодинамическую систему, включающую сульфокатионит Dowex 50, водный раствор пиколиновой кислоты и хлорида железа (III).

В водном растворе пиколиновой кислоты и хлорида железа протекают реакции (1)–(7) (табл. 1). Поэтому в растворе содержатся молекулы пиколиновой кислоты LH, анионы депротонированной пиколиновой кислоты L^-, катионы протонированной пиколиновой кислоты $[H_2L]^+$, катионы H^+, Fe^{3+}, комплексы Fe^{3+} с анионом депротонированной пиколиновой кислоты $[FeL]^{2+}$ и $[FeL_2]^+$, комплексы Fe^{3+} с гидроксид-анионом $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$ и $Fe(OH)_3$.

Компонентный состав растворов пиколиновой кислоты и хлорида железа, рассчитанный по программе HySS 2009, приведен на рис. 2. Видно, что в диапазоне pH 1.5–3.5 в растворе содержится значительное количество протонов, а также катионы $[H_2L]^+$, $[FeL]^{2+}$, Fe^{3+} и $[Fe(OH)]^{2+}$. С увеличением концентрации $FeCl_3$ в растворе от 0.0002 моль/л (рис. 2а) до 0.0004 моль/л (рис. 2б) возрастает концентрация комплексного катиона $[FeL]^{2+}$. В обоих растворах максимальная концентрация комплексного катиона $[FeL]^{2+}$ достигается при pH 2.5. Концентрация катионов $[Fe(OH)]^{2+}$ мала. Концентрации катионов $[Fe(OH)_2]^+$ и $[FeL_2]^+$ по данным расчета не превышают соответственно 10^{-6} и 10^{-12} моль/л.

ЭПР-спектр катионита в Fe-форме и катионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором пиколиновой кислоты и хлорида железа (III), представлен на рис. 3. Оба спектра содержат четкие сигналы $g \approx 2.0$ и $g \approx 4.3$. Согласно современным представлениям [21] сигнал $g = 4.3$ возникает в присутствии изолированных ионов Fe^{3+}, а сигнал $g = 2.0$ относят к взаимодействующим Fe^{3+}-центрам. Изменение структурированности левого плеча (0.25–0.30 Тл) полосы с $g \approx 2.0$ и соотношения амплитуд сигналов при $g \approx 4.3$ и $g \approx 2.0$ отражает изменение окружения парамагнитных ионов Fe^{+3} в присутствии пиколиновой кислоты.

В табл. 2 приведены фурье-ИК-спектры твердотельных образцов сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, и сульфокатионита, содержащего только пиколиновую кислоту или железо, а также молекул пиколиновой кислоты (HL), пиколината натрия (NaL), сульфата протонированной пиколиновой кислоты ($(H_2L)_2SO_4$). Спектр сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, отличается от спектра сульфокатионита, содержащего только железо (III), наличием большего числа полос (табл. 2), обусловленных, по-видимому, присутствием пиколиновой кислоты.

Например, в спектрах сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, как и в спектрах молекул пиколиновой кислоты и пиколината натрия, содержащего анион кислоты, присутствуют полосы в диапазонах

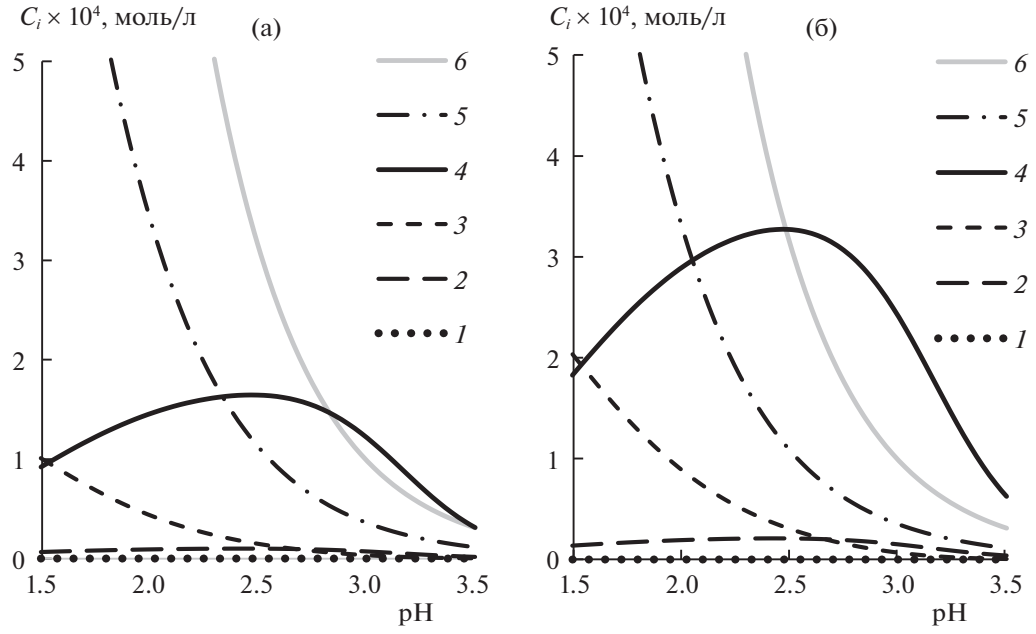

Рис. 2. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов (C_i) от pH водных растворов, содержащих 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0002 моль/л (а) или 0.0004 моль/л $FeCl_3$ (б): *1* – $C_{[FeL_2]^+}$, *2* – $C_{[Fe(OH)]^{2+}}$, *3* – $C_{Fe^{3+}}$, *4* – $C_{[FeL]^{2+}}$, *5* – $C_{[H_2L]^+}$, *6* – $C_{H^+} \times 10^{-1}$.

1572–1564 см$^{-1}$ (область суперпозиции полос ν_{asy} COO^- и валентных колебаний пиридинового кольца $\nu(C{=}C)_{Pyr}$, $\nu(C{=}N)_{Pyr}$) и 1470–1478 см$^{-1}$ (область валентных колебаний пиридинового кольца), отсутствующие в спектрах $(H_2L)_2SO_4$ и сульфокатионита, содержащего только пиколиновую кислоту. В спектрах пиколиновой кислоты, сульфокатионита, содержащего только пиколиновую кислоту, и $(H_2L)_2SO_4$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1724–1741 см$^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям связи C=O-группы COOH. Полосы валентных колебаний C=O неионизированной карбоксильной группы, отсутствуют в спектре сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту. Следовательно, в сульфокатионите, содержащем железо (III) и пиколиновую кислоту, нет молекулярной и протонированной форм пиколиновой кислоты, а присутствует ее анионная форма (L^-).

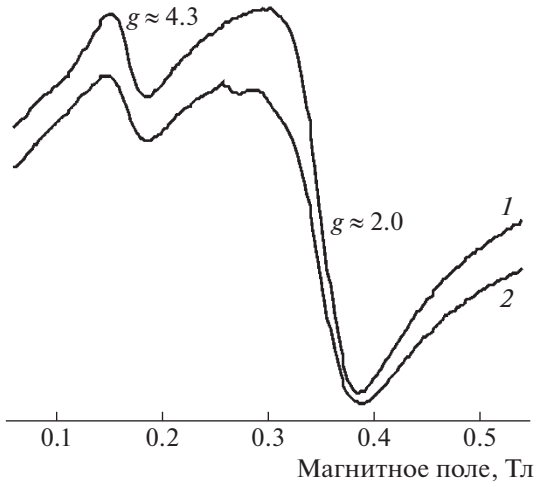

Рис. 3. ЭПР-спектры: *1* – катионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором пиколиновой кислоты и хлорида железа (III); *2* – сульфокатионита Dowex 50 в Fe-форме.

Таким образом, ЭПР и ИК-фурье-спектры показывают, что в сульфокатионите, содержащем железо (III) и пиколиновую кислоту, присутствует анион пиколиновой кислоты (L^-), вероятно, в составе комплексного катиона $[FeL]^{2+}$.

В целом в рассматриваемой в данной работе термодинамической системе, содержащей сульфокатионит Dowex 50, водный раствор смеси пиколиновой кислоты и хлорида железа (III) с pH от 1.5 до 3.5, сорбционные процессы можно описать обратимыми реакциями катионного обмена (8)–(10) с участием катионов, присутствующих в растворе в значительных количествах.

Для расчета состава фазы ионита по данным о составе раствора и константам равновесия сорб-

Таблица 2. Волновые числа полос поглощения в фурье-ИК-спектрах таблеток пиколиновой кислоты (HL), пиколината натрия (NaL), сульфата протонированной пиколиновой кислоты ($(H_2L)_2SO_4$), сульфокатионита Dowex 50 в диапазоне 1800–1200 см$^{-1}$

HL	NaL	$(H_2L)_2SO_4$	Dowex 50, содержащий			Отнесение
			H^+, ПК	Fe(III)	Fe(III), ПК	
1724 s	–	1741 s	1736 s	–	–	ν(C=O) в COOH [22, 23]
1572 m	1565 m	–	–	–	1570 m	$\nu_{asy}COO^-$, ν(C=C)$_{Pyr}$, ν(C=N)$_{Pyr}$ [22–24]
1470 w	1474 m	–	–	–	1478 m	ν(C=C)$_{Pyr}$, ν(C=N)$_{Pyr}$ [22, 25]
1454 s	–	1463 s	1461 s	–	–	
–	1399 s	–	–	–	1366 w	ν_s COO^- [22, 24]
1294 s	1291 m	–	–	–	1296 w	ν(C–O) [23]

Обозначения: ПК – пиколиновая кислота, s – сильная полоса, w – слабая полоса, m – полоса средней интенсивности.

ционных процессов (табл. 1) используем систему уравнений

$$\begin{cases} \dfrac{\overline{C}_{Fe^{3+}}}{\left(\overline{C}_{H^+}\right)^3} = K_{Fe/H}\dfrac{C_{Fe^{3+}}}{\left(C_{H^+}\right)^3} \\ \dfrac{\overline{C}_{[H_2L]^+}}{\overline{C}_{H^+}} = K_{H_2L/H}\dfrac{C_{[H_2L]^+}}{C_{H^+}} \\ \dfrac{\overline{C}_{[FeL]^{2+}}}{\left(\overline{C}_{H^+}\right)^2} = K_{FeL/H}\dfrac{C_{[FeL]^{2+}}}{\left(C_{H^+}\right)^2} \\ 3\overline{C}_{Fe^{3+}} + \overline{C}_{[H_2L]^+} + 2\overline{C}_{[FeL]^{2+}} + \overline{C}_{H^+} = E, \end{cases} \quad (11)$$

где $K_{Fe/H}$, $K_{H_2L/H}$, $K_{FeL/H}$ – константы равновесия сорбционных процессов (8)–(10); размерность концентрации компонентов и полной ионообменной емкости (E) в системе уравнений (11) – моль/л.

Путем решения системы уравнений (11) можно получить зависимости концентрации катионов Fe^{3+}, $[H_2L]^+$, H^+, $[FeL]^{2+}$ в полимере от pH и концентрации этих катионов в равновесных растворах при постоянных значениях констант равновесия катионного обмена (табл. 1).

Система уравнений (11) преобразуется к виду

$$\begin{cases} \overline{C}_{Fe^{3+}} = K_{Fe/H}\dfrac{C_{Fe^{3+}}}{\left(C_{H^+}\right)^3}\left(\overline{C}_{H^+}\right)^3 \\ \overline{C}_{[H_2L]^+} = K_{H_2L/H}\dfrac{C_{[H_2L]^+}}{C_{H^+}}\overline{C}_{H^+} \\ \overline{C}_{[FeL]^{2+}} = K_{FeL/H}\dfrac{C_{[FeL]^{2+}}}{\left(C_{H^+}\right)^2}\left(\overline{C}_{H^+}\right)^2 \\ E = 3K_{Fe/H}\dfrac{C_{Fe^{3+}}}{\left(C_{H^+}\right)^3}\left(\overline{C}_{H^+}\right)^3 + 2K_{FeL/H}\dfrac{C_{[FeL]^{2+}}}{\left(C_{H^+}\right)^2}\left(\overline{C}_{H^+}\right)^2 \\ + \left(K_{H_2L/H}\dfrac{C_{[H_2L]^+}}{C_{H^+}} + 1\right)\overline{C}_{H^+}. \end{cases}$$

Для конкретного набора значений концентрации катионов Fe^{3+}, $[H_2L]^+$, H^+, $[FeL]^{2+}$ в растворе кубическое уравнение относительно $\overline{C}_{H^+}$ решаем по методу Виета–Кардано и находим концентрации катионов в полимере.

На рис. 4 приведены расчетные и экспериментальные зависимости концентрации компонентов в полимере ($\overline{C}_i$) от pH равновесного раствора. Как видно, с увеличением pH раствора концентрация комплексного катиона железа с пиколиновой кислотой в полимере увеличивается. Соотношение концентраций катионов Fe^{3+}: $[FeL]^{2+}$ в

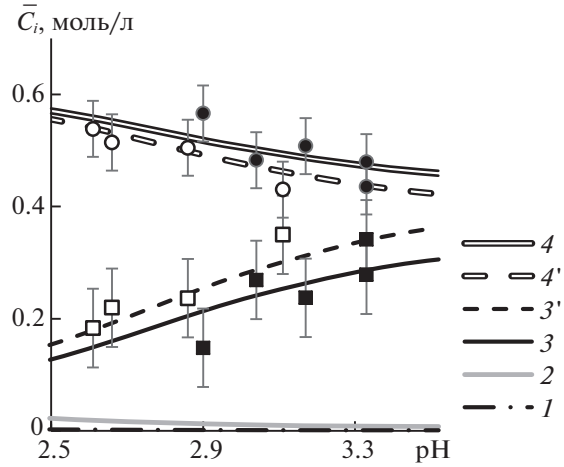

Рис. 4. Зависимости концентрации катионов в сульфокатионите Dowex 50 от pH равновесных растворов, содержащих 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0002 моль/л $FeCl_3$: *1* – $\overline{C}_{[H_2L]^+}$, *2* – $\overline{C}_{H^+}$, *3* – $\overline{C}_{[FeL]^{2+}}$, *4* – $\overline{C}_{Fe^{3+}}$. Для равновесных растворов, содержащих 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0004 моль/л $FeCl_3$: *3'* – $\overline{C}_{[FeL]^{2+}}$, *4'* – $\overline{C}_{Fe^{3+}}$. Линии – расчет по системе уравнений (11), маркеры – экспериментальные данные.

полимере с ростом pH раствора, содержащего 0.0004 железа (III) и 0.005 моль/л и пиколиновой кислоты, стремится к эквимолярному (0.4 : 0.4 при pH > 3.5). Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в сульфокатионите с учетом ошибок измерений соответствуют противоионным составам сульфокатионита Dowex 50, рассчитанным по системе уравнений (11). Выходные кривые сорбции и десорбции компонентов приведены в методической части (рис. 1).

Таким образом в данной работе показана возможность расчета противоионного состава сульфокатионита по данным о составе раствора, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, и константам равновесия сорбционных процессов. Высокая концентрация комплексов железа и пиколиновой кислоты в полимере позволяет рассматривать сульфокатионит Dowex 50 в качестве контейнера для биологически активных препаратов на основе пиколиновой кислоты и катионов Fe^{3+}.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия, 2001. 188 с.
2. *Sinthpoom N., Prachayasittikul V., Prachayasittikul S. et al.* // Eur. Food Res. Tech. 2014. V. 240. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1007/s00217-014-2354-1
3. *Grant R.S., Coggan S.E., Smythe G.A.* // Int. J. Tryptophan Res. 2009. V. 2. P. 71. https://doi.org/10.4137/IJTR.S2469
4. *Datta D., Uslu H., Kumar S.* // Chemical Engineering Research and Design. 2015. V. 95. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.01.013
5. *Sahin K., Onderci M., Sahin N. et al.* // Anim. Feed Sci. Technol. 2006. V. 129(1–2). P. 39. https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.11.009
6. *Ciubotariu D., Nechifor M., Dimitriu G.* // J. Trace Elem. Med. Biol. 2018. V. 50. P. 676. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.06.025
7. *Aguilar F., Charrondiere U.R., Dusemund B. et al.* // The European Food Safety Authority. 2009. V. 1113. P. 1. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1113
8. *Sabatier M., Grathwohl D., Beaumont M. et al.* // European J. of Nutrition. 2020. V. 59. P. 1371. https://doi.org/10.1007/s00394-019-01989-4
9. *Bryszewska M.A., Laghi L., Zannoni A. et al.* // Nutrients. 2017. V. 9. № 3. P. 272. https://doi.org/10.3390/nu9030272
10. *Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O. et al.* // ADMET and DMPK. 2019. V. 7. № 1. P. 76. https://doi.org/10.5599/admet.626
11. *Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Некрасов В.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 1062. [*Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu., Nekrasov V.N. et al.* // Rus. J. of Phys.Chem. A. 2022. V. 96. № 7. P. 1535.] https://doi.org/10.1134/S0036024422070032
12. *Альтшулер Г.Н., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г.* // Там же. 2022. Т. 96. № 8. С. 1176–1179. [*Altshuler G.N., Nekrasov V.N., Altshuler O.G.* // Ibid. 2022. V. 96. № 8. P. 1724.] https://doi.org/10.1134/S0036024422080027
13. *Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г.* // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 1. С. 128. [*Altshuler G.N., Ostapova E.V., Altshuler O.G.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. № 1. P. 124.] https://doi.org/10.1134/S0040579521060014
14. *Pepper K.W., Reichenberg D., Hale D.K.* // J. Chem. Soc. 1952. V. 10. P. 3129. https://doi.org/10.1039/JR9520003129
15. HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009. http: // www.hyperquad.co.uk/hyss.htm
16. IUPAC Stability Constants Database; http: // www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm.
17. *Никольский Б.П.* Справочник химика. М.: Медиа, 2012. Т. 3. 490 с.
18. *El-Dessouky M.A., El-Ezaby M.S., Shuaib N.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. 46:7–14. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84161-4
19. *Никольский Б.П.* Справочник химика. М.: Книга по Требованию, 2013. Т. 4. 910 с.
20. *Остапова Е.В., Лырщиков С.Ю., Альтшулер Г.Н.* // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 65. [*Ostapova E.V., Lyrshchikov S.Yu., Al'tshuler G.N.* // Rus. J. of Applied Chemistry. 2022. V. 95. P. 1223. https: // doi.org/10.1134/S1070427222080195]
21. *Cnockaert V., Maes K., Bellemans I. et al.* // J. of Non-Crystalline Solids. 2020. V. 536. P. 120002. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120002
22. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982. С. 301–308.
23. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 51.
24. *Marsh J.L., Wayman A.E., Smiddy N.M. et al.* // Langmuir. 2017. V. 33. № 46. P. 13224. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03338
25. *Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W. et al.* // J. of Molecular Structure. 2003. V. 655. № 1. P. 89. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3