



UDC 546.05 + 546.06

MODELING OF COMPLEXES OF LOW-BASIC ALUMINUM OXYCHLORIDE WITH ORTHOSILICATE ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

Artem H. Mandryka¹, Oleksandr O. Pasenko¹, Viktor H. Vereschak¹, Yevhen S. Osokin^{2*}¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Ave., Dnipro 49000, Ukraine²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 9 March 2023; accepted 31 March 2023; available online 25 April 2023

Abstract

In the article, it is theoretically shown and experimentally confirmed that aluminum oxychloride "Alumofloc" at pH 7.5 interacts better with the monomeric form of orthosilicic acid. Determination of orthosilicic acid was carried out by the method of molecular spectrophotometry. Sodium fluorosilicate was used as a source of orthosilicic acid. With the use of quantum-chemical methods of research, the energetics of the interaction of aluminum oxychloride with orthosilicate acids was shown. The peculiarities of the structure of the formed complexes of the general composition $[Al(H_2O)_5-L]^{2+}$ and $[Al(OH)(H_2O)_4-L]^+$, where L is a monomeric, dimeric, and trimeric forms of orthosilicate acid, were established, as well as the energetics of the bonds between the central atom and ligands in the studied complexes were shown. Mechanisms of the formation of such complexes as $[Al(H_2O)_5-OSi(OH)_3]^{2+}$, $[Al(H_2O)_5-OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ and $[Al(H_2O)_5-OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ were proposed, and their energy of formation was calculated. Furthermore, it was also noted that the nature of orthosilicate acid does not affect the binding energy of Aluminum with Oxygen in the complexes.

Keywords: orthosilicic acid, low-basic aluminum oxychloride; complexes; quantum chemical modeling; binding energy; Gibbs free energy; molecular spectrophotometry

МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСІВ НИЗЬКООСНОВНОГО ОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ З ОРТОСИЛІКАТНИМИ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Артем Г. Мандрика¹, Олександр О. Пасенко¹, Віктор Г. Верещак¹, Євген С. Осокін²¹Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49000, Україна²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

У роботі теоретично показано та експериментально підтверджено, що оксихлорид алюмінію марки «Алюмофлок» за рН 7.5 краще взаємодіє з мономерною формою ортосилікатної кислоти. Визначення ортосилікатної кислоти проводилось методом молекулярної спектрофотометрії з фторосилікату натрію. З використанням квантово-хімічних методів дослідження була показана енергетика взаємодії оксихлориду алюмінію з ортосилікатними кислотами та встановлено особливості будови утворюваних комплексів загального складу $[Al(H_2O)_5-L]^{2+}$ та $[Al(OH)(H_2O)_4-L]^+$, де L – мономерна, димерна (піросилікатна) та тримерна форма ортосилікатної кислоти, а також показана енергетика зв'язків між центральним атомом та лігандами у досліджуваних комплексах. Були запропоновані механізми утворення таких комплексів як $[Al(H_2O)_5-OSi(OH)_3]^{2+}$, $[Al(H_2O)_5-OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ та $[Al(H_2O)_5-OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ та розрахована їх енергетика утворення. Також було зазначено, що структура ОСК не впливає на міжатомну відстань Al-O та енергію зв'язування між ними у комплексах НОХА-ОСК.

Ключові слова: ортосилікатна кислота, низькоосновний оксихлорид алюмінію; комплекси; квантово-хімічне моделювання; енергія зв'язування; вільна енергія Гіббса; молекулярна спектрофотометрія.

*Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.271537

Вступ

Здатність ортосилікатної кислоти до полімеризації та деполімеризації в залежності від умов середовища робить її однією з найпоширеніших використовуваних неорганічних сполук як в розчинному, так і в полімеризованому вигляді [1–4]. Її унікальні можливості до полімеризації у водних розчинах можуть бути використані для утворення неорганічного флокулянта в процесах водопідготовки [5]. У науковій літературі відсутні дані по модифікації гідроксихлоридів алюмінію за допомогою саме мономерів ортосилікатної кислоти, їх структури, стабільності та ефективності процесів коагуляції.

Метою роботи було встановлення структури комплексів низькоосновного оксихлориду алюмінію з ортосилікатними кислотами у водному розчині та розрахунки енергетики відповідних реакцій утворення.

Методологія обчислень та експериментальних досліджень

Квантово-хімічне моделювання виконували з використанням програмних пакетів Gaussian 09 [6] для оптимізації комплексів та лігандів, AIM2000 [7] для розрахунку розподілу електронної густини $\rho(r)$, з подальшим розрахунком критичних точок (3; -1) та енергій зв'язування.

Оптимізація комплексів та лігандів виконували з використанням гібридного DFT функціоналу B3LYP [8–10]. Всі атоми в системах описували за допомогою базисного набору 6-311++G(d,p) [11], який широко використовується для розрахунків комплексних та кластерних систем на основі Силіцію або Алюмінію [12–15]. Додатково враховувався вплив водного розчинника за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [16; 17]. Для розрахунків енергетичних ефектів утворення комплексів використовували такі енергії: повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до вільної енергії Гібса (E_G) та повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до нульових коливань (E_{zpe}).

Розрахунки розподілу електронної густини $\rho(r)$ проводили за допомогою методу QTAIM [18]. Потім визначали критичні точки типу (3; -1), для яких за допомогою рівняння Еспінози розраховували міжмолекулярну енергію зв'язування [19]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія зв'язування, $v(r)$ – густина

потенціальної енергії у відповідній критичній точці (3; -1). Цей метод часто використовують для розрахунків міжмолекулярних енергій зв'язування у комплексних сполуках [20–23].

Всі оптимізовані системи не мали негативних коливальних частот. Розрахунки виконували для стандартної температури. Описана вище методика успішно була використана для розрахунків систем з ортосилікатною кислотою в наших попередніх роботах [24; 25].

Коагуляційні дослідження виконували з використанням низькоосновного оксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок» ТОВ «Хімефект» з ортосилікатною кислотою. Визначення ортосилікатної кислоти проводили методом молекулярної спектроскопії з фторосилікату натрію та утворенням жовтого кремнемолібденового комплексу за методиками [26; 27].

Результати та обговорення

Низькоосновний оксихлорид алюмінію (НОХА) $AlCl_2OH$ у водному розчині знаходиться у вигляді аквакомплексу $[Al(H_2O)_5OH]Cl_2$, де іони Хлору знаходяться у зовнішній координаційній сфері (рис. 1) [28]. Саме ця початкова форма комплексу була обрана для квантово-хімічного моделювання комплексів НОХА з ортосилікатними кислотами (ОСК).

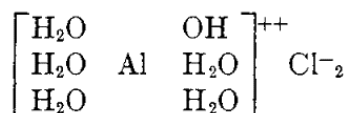


Fig. 1 Coordination sphere of low-basic aluminum oxychloride $[Al(H_2O)_5OH]Cl_2$ [28]

Рис. 1 Координаційна сфера низькоосновного оксихлориду алюмінію $[Al(H_2O)_5OH]Cl_2$ [28]

З літературних даних відомо, що за різного рівня рН утворюються різні аніонні форми ортосилікатної кислоти, зокрема у мономерному стані – рис. 2 [29; 30]. Тому рівень кислотності рН обирався за такими критеріями: по-перше, можливість протікання коагуляції НОХА з різними формами ортосилікатної кислоти; по-друге, можливість утворення ортосилікатних кислот у молекулярному вигляді. Наприклад, за рН більше 8 мономерна форма ОСК починає утворювати аніони $SiO(OH)_3^-$. З рис. 2 також видно, що мономерна форма ортосилікатної кислоти за рН = 7–7.5 знаходиться у формі $Si(OH)_4$. Тому для проведення наших досліджень була обрана саме рН = 7.5.

Під час змішування концентрованого розчину НОХА з ОСК відбувалося падіння

концентрації мономера ОСК за pH 7.5 (рис. 3).

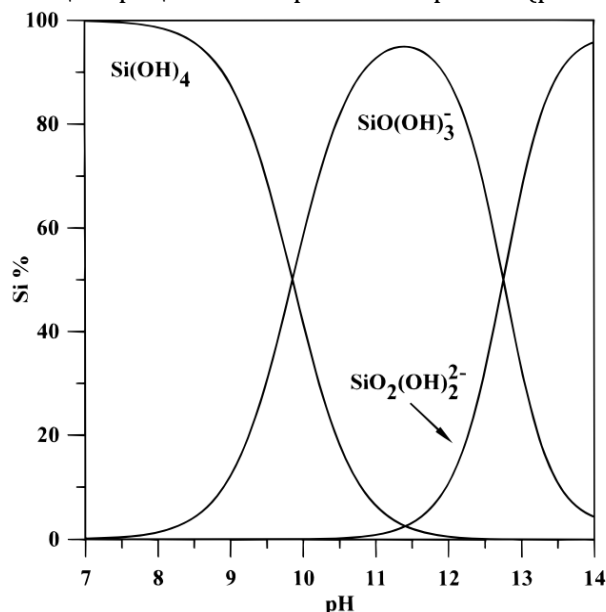


Fig. 2. Distribution of various forms of monomeric orthosilicic acid depending on the pH level, at 25 °C [29]

Рис. 2. Розподіл різних форм мономерної ОСК в залежності від рівня pH, при 25 °C [29]

До того ж поглинання димерної та тримерної форм майже не спостерігалось. Було показано, що за цих умов поглинається саме мономерна форма ОСК. В залежності від початкової концентрації в перші 40–60 секунд зменшення кількості мономерної форми ОСК відбувається швидко, потім ця залежність стає більш пологою (рис. 3). Чим вища початкова концентрація НОХА, тим швидше відбувалось поглинання мономерної форми ОСК. Тобто НОХА з мономерною формою ОСК вочевидь утворює комплексну сполуку. За цього ж значення pH нами були проведені коагуляційні дослідження отриманого комплексу.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків були обчислені комплекси НОХА з ОСК у мономерній, димерній та тримерній формах. Параметри повних електронних енергій з корекційною поправкою до вільної енергії Гіббса, ефективні заряди на атомах Al та Si, а також енергії зв'язування Al з ОСК та OH-групою наведені в табл.1.

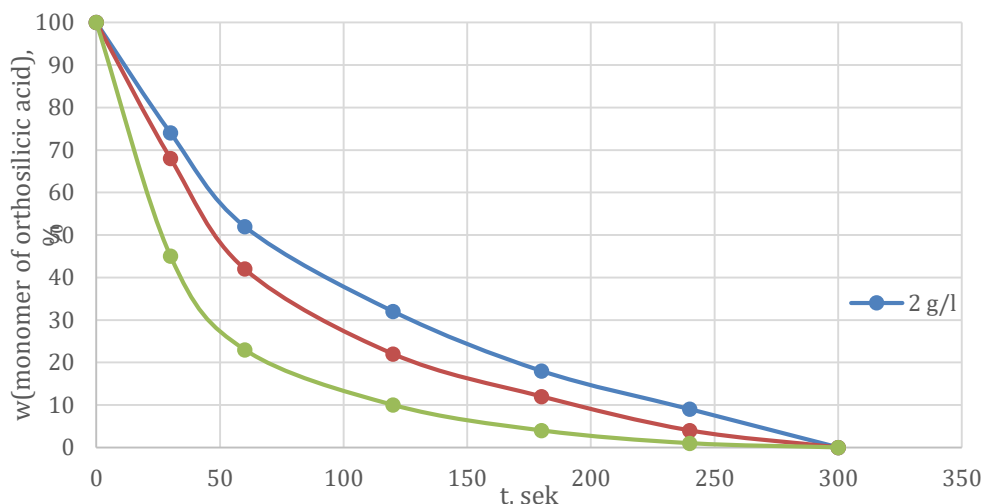


Fig. 3. Absorption of the monomeric form of orthosilicic acid with low-basic aluminum oxychloride at pH 7.5

Рис. 3. Поглинання мономерної форми ОСК низькоосновним оксихлоридом алюмінію при pH 7.5

Table 1
Energy parameters of ligands and complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicic acids
Таблиця 1

Енергетичні параметри лігандів та комплексів ОСК з НОХА

Ligands and complexes	$-E_G$, kJ/mol	$q(\text{Al}^{3+})$	$q(\text{Si})_1$	$q(\text{Si})_2$	$q(\text{Si})_3$	$-E_b(\text{Al}^{3+}-\text{L})$ kJ/mol	$-E_b(\text{Al}^{3+}-\text{OH})$ kJ/mol
monomer $\text{Si}(\text{OH})_4$	593.1188	—	1.435	—	—	—	—
dimer $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	1109.7817	—	1.463	1.551	—	—	—
trimer $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OH})_8$	1626.4445	—	1.519	1.717	1.535	—	—
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	700.4106	3.180	—	—	—	—	236.22
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5-\text{OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$	1217.0843	3.579	1.458	—	—	216.86	—
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5-\text{OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2+}$	1733.7412	2.584	1.463	1.338	—	219.75	—
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5-\text{OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^{2+}$	2250.4075	3.564	1.244	1.609	1.516	215.08	—

$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{-OSi}(\text{OH})_3]^+$	1216.6583	3.052	1.461	—	—	195.15	213.62
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{-OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^+$	1733.3231	2.997	1.518	1.565	—	196.45	217.24
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{-OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^+$	2249.9925	3.200	1.848	1.627	1.534	196.81	209.20

Були запропоновані декілька механізмів реакцій утворення НОХА з ОСК у водному розчині (на прикладі мономерної форми ОСК, рис. 4). За механізмом I відбувається

відщеплення молекули води з утворенням комплексу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$, а за механізмом II – відщеплення гідроксонію з утворенням $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{-OSi}(\text{OH})_3]^+$.

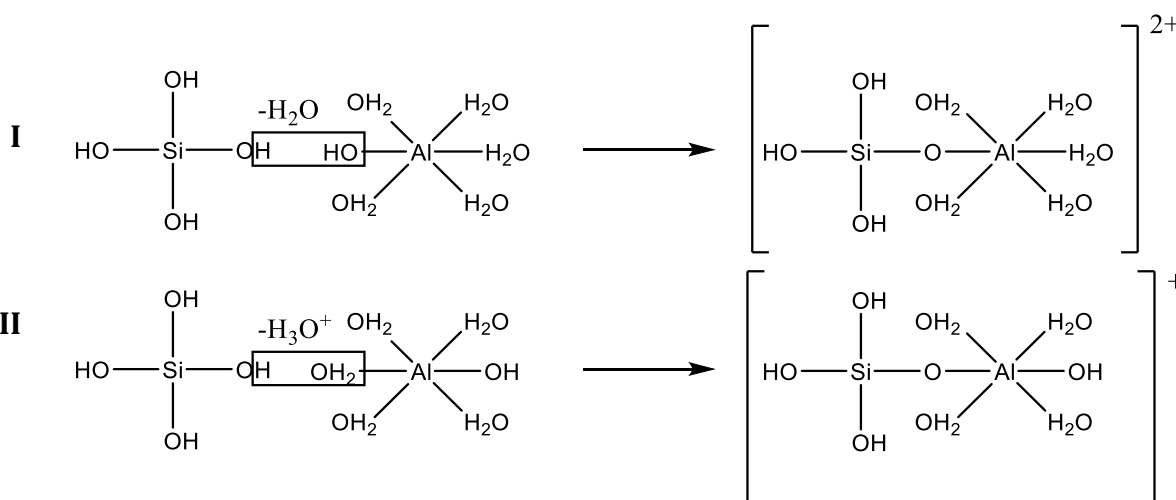


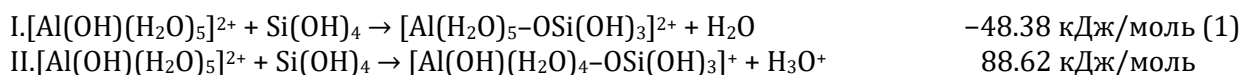
Fig. 4. Reactions of the formation of complexes by various mechanisms of orthosilicic acid with low-basic aluminum oxochloride: I – with splitting of water; II – with splitting of hydroxonium

Рис. 4. Реакції утворення комплексів за різними механізмами ОСК з НОХА: I – з відщепленням води; II – з відщепленням гідроксонію

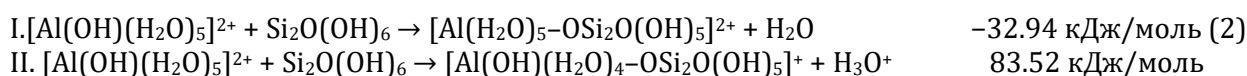
За цими даними були розраховані енергії Гібса (ΔE_G) реакцій утворення комплексів НОХА (внутрішньої координаційної сфери) з

ОСК у мономерній, димерній та тримерній формах, згідно з механізмами на рис. 4:

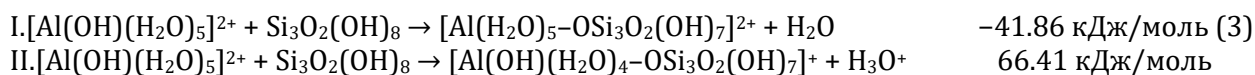
1) Для мономерної форми ОСК:



2) Для димерної форми ОСК:



3) Для тримерної форми ОСК:



За стандартних умов реакції за механізмом (II) не протікають самовільно, але добре протікають за механізмом (I). Видно, що з мономерною формою ОСК, тобто $\text{Si}(\text{OH})_4$, реакція протікає енергетично вигідніше, ніж з димерною чи тримерною формами ОСК, оскільки має найнижче значення $\Delta E_G = -48.38$ кДж/моль (1). Таким чином, у водному розчині $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ краще зв'яже саме мономерну форму кислоти з утворенням $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$ (рис. 5, А), що співпадає з нашими даними експериментальних досліджень.

Також існування комплексу у водному розчині $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$ підтверджується в роботах [29; 31]. Були проведені розрахунки енергії утворення ($\Delta E_{\text{зпе}}$) комплексів для реакцій (1), (2), (3), які склали -59.04, -48.39, -60.85 кДж/моль відповідно. Було встановлено, що у всіх досліджуваних комплексах утворюються внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (ВЗ). Комплекс $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$ (рис. 5, А) утворює ВЗ з енергією зв'язування -22.83 кДж/моль (1.666 Å). Комплекс - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2+}$ (рис. 5, В) утворює ВЗ з

енергією зв'язування -43.08 кДж/моль (1.777 Å), а $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^{2+}$ (рис. 5, С) утворює ВЗ з енергією зв'язування -62.85 кДж/моль (1.660 Å). Крім того, у останнього комплексу (рис. 5, С) також присутній ВЗ у ліганді між сусідніми ОН-групами кислоти (-21.35 Å). Слід зазначити, що близькість значень ΔE_G корелює зі значеннями енергій

зв'язування ВЗ у досліджуваних комплексах. Цей факт можна спостерігати на прикладі комплексів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$ та $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^{2+}$ у яких енергії зв'язування ВЗ та ΔE_G мають близькі один до одного значення, а $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2+}$ відрізняється за енергетичними показниками від двох попередніх.

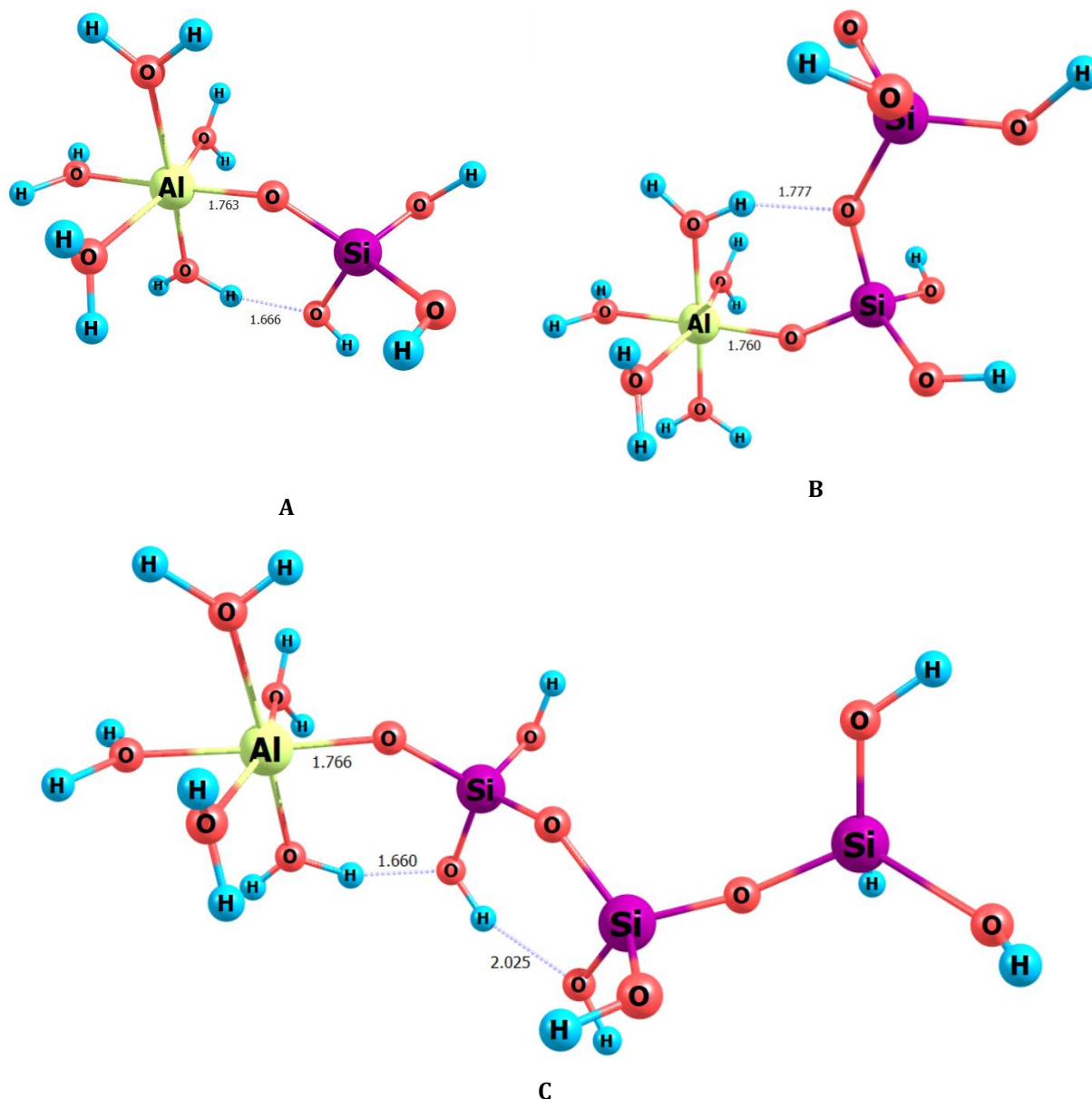


Fig. 5. Model structures of complexes: A - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$; B - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2+}$; C - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^{2+}$

Рис. 5. Модельні структури комплексів: А - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$; В - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2+}$; С - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^{2+}$

Для комплексів НОХА-ОСК за реакціями (1), (2) та (3) енергетичний ефект утворення комплексів НОХА-ОСК складає -48.38 , -32.94 та -41.86 кДж/моль, а ефективний заряд Алюмінію на цих комплексах складає 3.579 , 2.584 та 3.564 відповідно. Слід відмітити, що структура ОСК не впливає на міжатомну

відстань Al-O та енергію зв'язування між ними у комплексах НОХА-ОСК.

Висновки

За допомогою квантово-хімічних методів дослідження було встановлено структуру, електронну будову та енергетику зв'язків для комплексів загального складу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-L}]^{2+}$ та

$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4\text{-L}]^+$, де L – мономерна, димерна або тримерна форми ортосилікатної кислоти. Були запропоновані механізми утворення таких комплексів як $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}(\text{OH})_3]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_2\text{O}(\text{OH})_5]^{2+}$ та $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{-OSi}_3\text{O}_2(\text{OH})_7]^{2+}$, та розрахована їх енергетика утворення. Теоретично показано та

експериментально підтверджено, що комплекс $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ за рН 7.5 краще взаємодіє з мономерною формою ортосилікатної кислоти. Структура ОСК не впливає на міжатомну відстань Al–O та енергію зв'язування між ними у комплексах НОХА-ОСК.

References

- [1] Igarashi, M., Matsumoto, T., Yagihashi, F., Yamashita, H., Ohhara, T., Hanashima, T., Nakao, F., Moyoshi, T., Sato, K., Shimada, S. (2017). Non-aqueous selective synthesis of orthosilicic acid and its oligomers. *Nature communications*, 8(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00168-5>
- [2] Potapov, V. V., Cerdan, A. A., Gorev, D. S. (2022). Silicic Acid Polymerization and SiO₂ Nanoparticle Growth in Hydrothermal Solution. *Polymers*, 14(19), 4044. <https://doi.org/10.3390/polym14194044>
- [3] Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, 56–60. <https://www.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-56-60>
- [4] Li, S., Kang, Y. (2022). Impacts of key preparation factors on polymerization and flocculation performance of polyferric silicate sulfate (PFSiS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 635, 128109. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128109>
- [5] Shestopalov, O. V., Getta, O. S., Rykusova, N. I. (2019). [Modern methods of wastewater treatment of the food industry]. *Scientific and practical journal, Environmental Sciences*, 2(25) 20–27. (In Ukrainian) <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-2-25-4>
- [6] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, A. D. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian, Inc., Wallingford*.
- [7] König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.
- [8] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 98(7), 5648–5656. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [9] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [10] Kravchenko, A. A., Demianenko, E. M., Grebenyuk, A. G., Terets, M. I., Portna, M. G., Lobanov, V. V. (2021). Quantum chemical study on the interaction of arginine with silica surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 12(4), 358–364. <https://doi.org/10.15407/hftp12.04.358>
- [11] Wiberg, K. B. (2004). Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *Journal of computational chemistry*, 25(11), 1342–1346. <https://doi.org/10.1002/jcc.20058>
- [12] Demianenko, E., Ilchenko, M., Grebenyuk, A., Lobanov, V. (2011). A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chemical Physics Letters*, 515(4–6), 274–277. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.038>
- [13] Nimoth, J. P., Müller, T. (2021). The influence of ring strain on the formation of Si–H–Si stabilised oligosilylsilyl cations. *Dalton Transactions*, 50(45), 16509–16513. <https://doi.org/10.1039/D1DT03375A>
- [14] Afshari, T., Mohsennia, M. (2019). Effect of the Si, Al and B doping on the sensing behaviour of carbon nanotubes toward ethylene oxide: a computational study. *Molecular Simulation*, 45(16), 1384–1394. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1635693>
- [15] Willcox, D. R., De Rosa, D. M., Howley, J., Levy, A., Steven, A., Nichol, G. S., Morrison, C. A., Cowley, M. J., Thomas, S. P. (2021). Aluminium-Catalyzed C(sp)–H Borylation of Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(38), 20672–20677. <https://doi.org/10.1002/anie.202106216>
- [16] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W)
- [17] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [18] Wick, C. R., Clark, T. (2018). On bond-critical points in QTAIM and weak interactions. *Journal of Molecular Modeling*, 24(6), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3684-x>
- [19] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3/4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
- [20] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A. (2020). Formation of the π-complexes of copper atoms with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous medium. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(2), 153–116. <http://dx.doi.org/10.15421/082016>
- [21] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of (dπ–ππ)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>
- [22] Bine, F. K., Tasheh, S. N., Nkungli, N. K. (2020). Corrosion Inhibition of Aluminium in Gas and Acid Media by Some Chalcone-Based N-(3-Aminopropyl) Imidazoles: TD-DFT-Based FMO, Conceptual DFT, QTAIM and EDA Studies. *Computational Chemistry*, 9(1), 37–63. <https://doi.org/10.4236/cc.2021.91003>
- [23] Álvarez-Miguel, L., Burgoa, J. D., Mosquera, M. E., Hamilton, A., Whiteoak, C. J. (2021). Catalytic Formation of Cyclic Carbonates using Gallium Aminotrisphenolate Compounds and Comparison to their Aluminium Congeners: A Combined Experimental and Computational Study. *ChemCatChem*, 13(19), 4099–4110. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100910>

- [24] Mandryka, A. G., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., Osokin, Y. S. (2022). Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(2), 159–165. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938>
- [25] Mandryka, A. G., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., Osokin, Y. S. (2022). Quantum-chemical modeling of reactions involving low-base aluminum oxychloride with orthosilicate acid. *Priority areas of research in scientific and educational activities: Problems and prospects*, 273–275. (in Ukrainian) <https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/39056/1/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%202022.pdf#page=273>
- [26] Kambalina, M., Mazurova, I., Skvortsova, L., Guseva, N., An, V. (2014). Study of aqueous chemical forms of silicon in organic-rich waters. *Procedia Chemistry*, 10, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.008>
- [27] Strickland, J. D. H. (1952). The preparation and properties of silicomolybdic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74(4), 862–867. <https://doi.org/10.1021/ja01124a002>
- [28] Thomas, A. W., & Whitehead, T. H. (2002). Ion interchanges in aluminum oxychloride hydrosols. *The Journal of Physical Chemistry*, 35(1), 27–47. <https://doi.org/10.1021/j150319a002>
- [29] Gout, R., Pokrovski, G. S., Schott, J., Zwick, A. (2000). Raman spectroscopic study of aluminum silicate complexes at 20 C in basic solutions. *Journal of solution chemistry*, 29(12), 1173–1186. <https://doi.org/10.1023/A:1026428027101>
- [30] Applin, K. R. (1987). The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(8), 2147–2151. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90263-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90263-8)
- [31] Swaddle, T. W. (2001). Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 665–686. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00362-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00362-9)