

УДК 546.655.4

В.Г. Верещак ^a, М.І. Скиба ^a, О.С. Баскевич ^a, Н.М. Жолобак ^b**ОДЕРЖАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАНСУЛЬФОНАТУ ЦЕРІЮ(III)**^a ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^b Інститут мікробіології і вірусології НАН України ім. Д.К. Заболотного, м. Київ, Україна

За результатами фізико-хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, дериватографічного аналізу та диференційної скануючої калориметрії встановлено, що в результаті взаємодії церій(III) карбонату з метансульфоновою кислотою утворюється церій(III) метансульфонат складу $\text{Ce}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Термоліз комплексних сполук $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протікає за складним хімічним механізмом і закінчується при температурі 540–550°C з утворенням нанокристалічних порошоків церій(IV) оксиду кубічної структури з розмірами первинних часток 20–30 нм, розмірами агрегатів 50–200 нм та питомою поверхнею 62–68 м²/г. Запропоновано ймовірний механізм термічного розкладання церій(III) метансульфонату, який змінюється зі зміною температурних умов процесу термічного розкладання. При низьких температурах процес термолізу $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ відбувається за механізмом поверхневого окиснення з утворенням церій оксиду. При температурах, вищих 450°C, він переходить в режим горіння зі значним тепловим ефектом та формуванням нанорозмірних порошоків церій(IV) оксиду відповідної морфологічної структури. Встановлено, що водні розчини церій(III) метансульфонату за умов *in vitro* подавляють активність патогенних організмів.

Ключові слова: метансульфонова кислота, розчин, церій(III) метансульфонат, церій оксид, порошок, нанокристалічний, протівірусні властивості.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-138-5-30-36

Вступ

Церій і його оксидні сполуки є перспективними вихідними матеріалами, які знаходять широке застосування в сучасному матеріалознавстві, альтернативній енергетиці, радіоелектроніці хімії, хімічній технології та машинобудуванні. В першу чергу це стосується оксиду церію, який активно впроваджується в технології твердооксидних паливних елементів [1], високотемпературних захисних матеріалів [2], каталітичних матеріалів [3–5].

Особливий інтерес система церій(III/IV) та його сполуки становлять для медичної та біологічної практики в зв'язку з особливостями його впливу на об'єкти живої природи та організм людини [6]. В останнє десятиліття здійснюються роботи у напрямку одержання церій(III/IV) оксиду в нанодисперсному стані [7], що пов'язано з перспективами його застосування в біомедичній практиці [7,8] як перспективного ан-

тиоксиданту, імуномодулятора, тощо.

Очевидно, що порошки оксиду церію для різних напрямів застосування повинні мати відповідні фізико-хімічні характеристики (хімічний і фазовий склад, дисперсні характеристики, питома поверхня), що і стимулює розвиток методів синтезу цих матеріалів.

Використання порошоків оксиду церію в нанодисперсному стані для різноманітних застосувань є основним чинником значного підвищення їх функціональних, технологічних і експлуатаційних характеристик.

Традиційним напрямом одержання нанорозмірних порошоків оксиду церію є застосування неорганічних солей церію з наступним їх гідролізом, термогідролізом або звичайним термічним розкладанням в окиснювальній атмосфері [6,7]. Перспективним напрямом хімії і технології церійевмісних матеріалів, в тому числі, і для одержання нанорозмірних порошоків CeO_2 ,

є застосування органічних прекурсорів церію(III/IV) [8,9].

Малодослідженими але перспективними органічними сполуками для одержання нанорозмірних порошків простих і складних оксидів різного функціонального призначення є солі метансульфонової кислоти ($M_x(CH_3SO_3)_y$) [10].

Солі метансульфонової кислоти привернули до себе увагу хіміків після промислового освоєння технології одержання метансульфонової кислоти. В 60–70 роках минулого століття були одержані метансульфонати більшості елементів і досліджені їх первинні фізико-хімічні властивості та запропоновані можливі галузі застосування.

Аналіз літератури показав, що найбільше застосування метансульфонати та їх комплексні сполуки знаходять в прикладній електрохімії. В огляді [11] розглянуті всі аспекти застосування метансульфонатів в прикладній електрохімії. Показано високу ефективність застосування метансульфонатів для катодного осадження металів та анодного одержання оксидних пліткових покриттів.

Перспективність одержання та застосування метансульфонатних комплексів цирконію(IV), як вихідних прекурсорів для отримання нанорозмірних порошків оксидів цирконію раніше показана нами в роботах [12–14].

На жаль, літературні дані по прямому застосуванню метансульфонатних комплексів церію, як прекурсорів для одержання функціональних оксидних матеріалів практично відсутні.

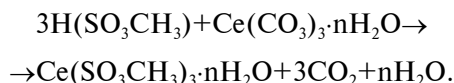
Мета даної роботи полягала в дослідженні процесу одержання церій(III) метансульфонату, вивченні його основних фізико-хімічних властивостей, застосуванні його як прекурсорю для одержання нанорозмірних порошків церій(IV) оксиду та дослідженні впливу на об'єкти живої природи.

Матеріали та методи дослідження

Як вихідні матеріали використовували: кислоту метансульфонову CH_3SO_3H (МСК) виробництва фірми BASF, церій(III) карбонат кваліфікації “х.ч.” фірми «XiGuanYa» (Китай), воду дистильовану.

Вихідні зразки одержували шляхом взаємодії метансульфонової кислоти з основним карбонатом церію ($CeCO_3 \cdot nH_2O$) або оксидом

церію:



Карбонат церію при постійному перемішуванні поступово додавали в підігрітий до 30–60°C розчин МСК. Процес здійснювали до повного розчинення розрахованої наважки, а охолоджений розчин піддавали фільтрації. Тверду сіль метансульфонатного комплексу церію(III) одержували шляхом вакуумної кристалізації при повному видаленні розчинника.

Ідентифікація складу та вивчення властивостей солі церію, що утворюється при взаємодії метансульфонової кислоти з карбонатом церію(III), виконували методами фізико-хімічного аналізу. Кількість вуглецю, водню та сірки визначали за допомогою автоматичного мікроаналізатора «CHN»; PE 2400 («Perkin Ermler», США). Кількість металу визначали ваговим методом у вигляді CeO_2 . Крім того, при визначенні церій(III) метансульфонату враховували дані ІЧ-спектроскопії, дериватографічного аналізу та диференційної скануючої калориметрії. Структуру продуктів синтезу визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3. Дослідження процесу термічного розкладу одержаних сполук здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 системи Ф. Паулік, Дж. Паулік і А. Ердей та методом скануючої диференційної калориметрії (Netsazsycy STA 449F1) в атмосфері аргону, швидкість нагрівання 1⁰/хв. Структуру і розмір частинок одержаних порошків досліджували методами просвічувальної електронної мікроскопії на електронному мікроскопі JEM-2800 фірми JOEL (Японія). Величину питомої поверхні встановлювали методом БЕТ (Quantachrome 4200e) за низькотемпературною адсорбцією азоту. Біологічну активність розчинів метансульфонату церію визначали за методикою [15].

Результати досліджень та їх обговорення

Результати фізико-хімічного аналізу церій(IV) оксиметансульфонату наведені в табл. 1.

Згідно з даними елементного аналізу хімічна формула одержаної сполуки може бути надана як церій(III) тетрагідрометансульфонат $Ce(CH_3SO_3)_3 \cdot nH_2O$, де кількість молекул гідра-

Таблиця 1

Результати фізико-хімічного аналізу церій(IV) метансульфонату

Хімічний елемент	Ce	C	H	S	O
Експериментальні дані для церій(IV) метансульфонату	12,9	4,46	4,46-	13,15	63,5

таційної води може змінюватись від $n=2$ до 6. Синтезований нами церій(III) гідрометансульфонат є білою гігроскопічною дрібно кристалічною речовиною, питома вага якої за даними пікнометричних досліджень дорівнює $2,8 \text{ г/см}^3$. Сполука добре розчиняється у воді, частково в етиловому та ізопропиловому спиртах, легко наноситься та має гарну адгезію до металевих і діелектричних (оксидно-керамічних) поверхонь. За даними фізико-хімічного аналізу хімічна формула одержаного церію метансульфонату може бути записана наступним чином $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для встановлення основних характеристик і підтвердження хімічного складу та визначення фізико-хімічних характеристик одержаної сполуки були здійснені рентгеноструктурні, ІЧ-спектроскопічні та термічні дослідження одержаних зразків. З порівняння ІЧ-спектрів метансульфонової кислоти, одержаної солі та метансульфонату сурми(III) встановлено, що одержана сполука церій(III) метансульфонату має смуги коливань, характерні для МСК [16], та для $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ [17], відповідно.

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії (рис. 1) $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, однією з найбільш інтенсив-

них смуг є смуга при 3461 см^{-1} , яка відноситься до коливань гідратаційних, абсорбованих або міжкристалічних молекул води.

В спектрі спостерігається також смуга деформаційних коливань метильної (CH_3) групи з частотами $1482, 1452 \text{ см}^{-1}$. Поряд з частотами коливань води в ІЧ спектрах синтезованого продукту виявлені також смуги з частотами $1613, 1422$ та 1336 см^{-1} , які відносяться до антисиметричних коливань в групі SO_2 .

Смугу поглинання при 798 см^{-1} вірогідно віднести до коливань метильної групи відносно атома сірки. Смуги в низькочастотній ділянці $582, 533, 509 \text{ см}^{-1}$ характерні для зв'язку $\text{Ce}-\text{O}$.

Таким чином, наявність в одержаній сполуці церію і основних груп характерних для солей метансульфонової кислоти дозволяє стверджувати, що одержаний продукт є хімічною сполукою з брутто формулою $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оскільки утворена сіль церій(III) метансульфонату є термічно нестійкою, для аналізу процесів, що протікають при її термічному розкладанні, застосували дериватографічний метод та метод диференційної скануючої калориметрії.

Термічне розкладання одержаного зразка

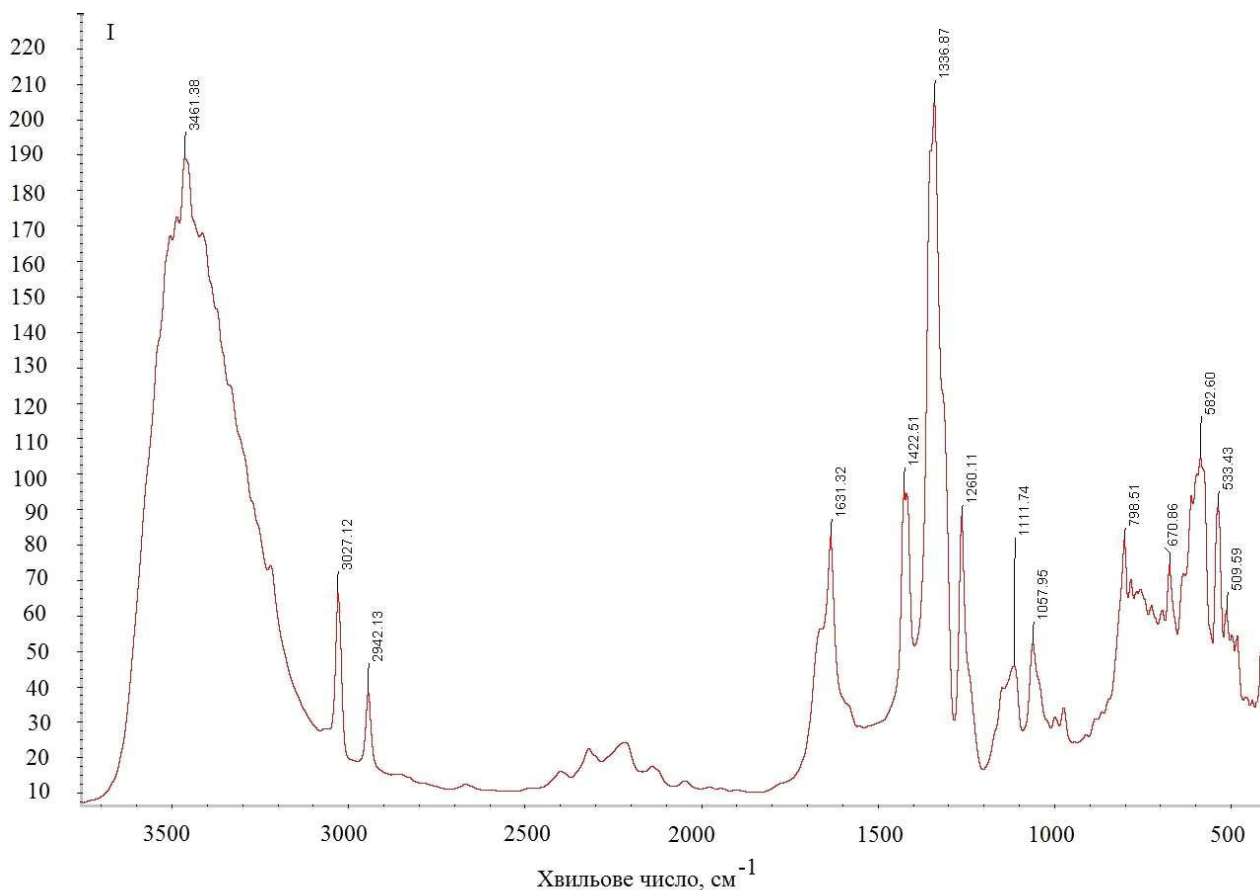
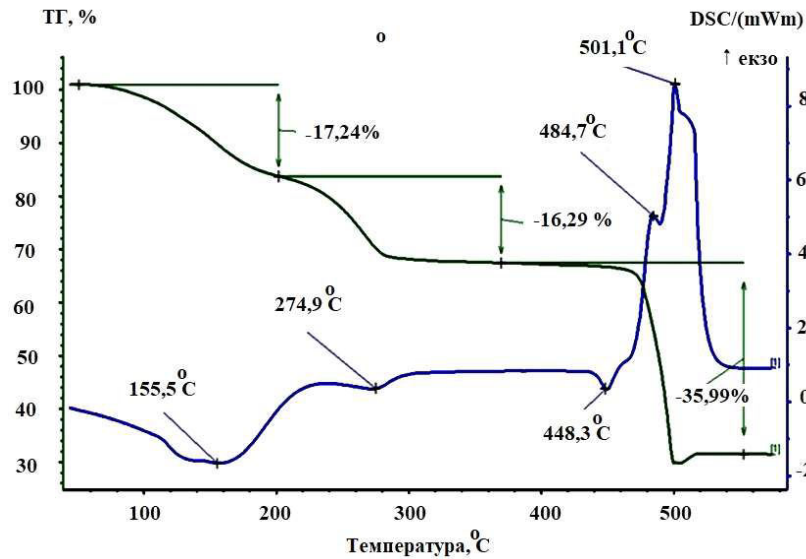


Рис. 1. ІЧ-спектр церій метансульфонату

Рис. 2. DTA і DTG криві термічного розкладання $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

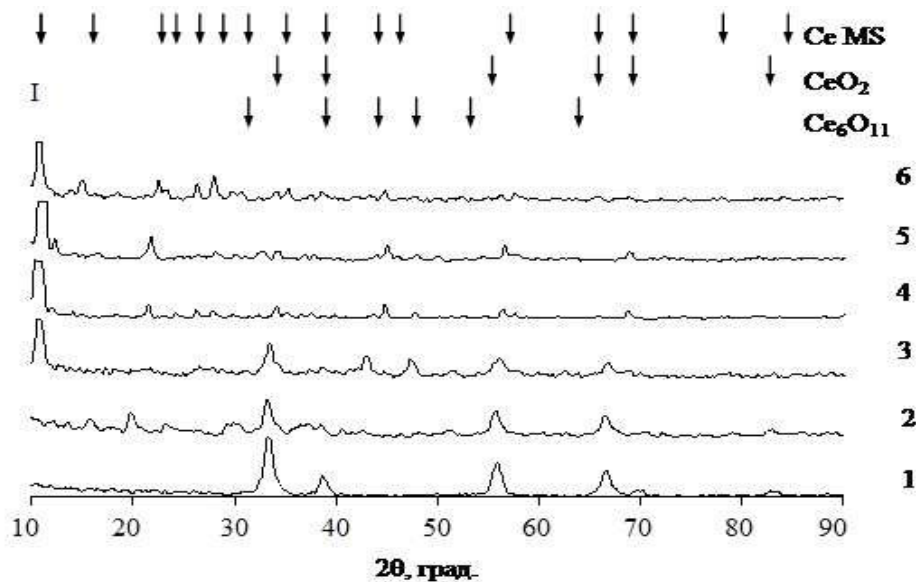
протікає в декілька стадій, що фіксується на кривих DTA і DTG (рис. 2).

В інтервалі температур 100–200°C метансульфонат церію втрачає вільну та кристалічну воду. В інтервалі температур 200–290°C спостерігається зменшення маси зразка за рахунок виділення метансульфонові кислоти та утворення основної солі метансульфонату церію $\text{CeO}_x(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{(3-x)}$. Подальше розкладання проміжної сполуки оксометансульфонату церію протікає в інтервалі 448–500°C, що характерно для більшості солей метансульфонові кислоти.

Детальний механізм розкладання неясний,

оскільки термічне розкладання метансульфонатів часто є складним процесом, що включає утворення різних продуктів розкладання (оксиди сірки і вуглецю, метан, формальдегід) [17]. За даними рентгеноструктурного аналізу можна стверджувати, що в процесі розкладання оксометансульфонату церію утворюється церій(III/IV) оксид, який при температурі 510°C окиснюється до церій(IV) оксиду. При температурі 830°C розпочинається зворотний процес втрати кисню та переходу $\text{Ce}(\text{IV})$ в $\text{Ce}(\text{III})$.

На рис. 3 (крива 1) наведена дифрактограма продукту взаємодії МСК з карбонатом церію.

Рис. 3. Дифрактограми продуктів розкладання церій метансульфонату при різних температурах, °C: 1 – 750; 2 – 450; 3 – 390; 4 – 300; 5 – 190; 6 – вихідний зразок $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

З наведеної дифрактограми видно, що $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляє собою кристалічну структуру з величинами міжплощинних відстаней, характерних для таких неорганічних солей церію, як його хлорид або нітрат. При термічному розкладанні, як видно з дифрактограм, утворення церій(IV) оксиду спостерігається вже при температурах нижче 450°C , що обумовлено механізмом протікання реакції термоокиснення вихідної солі. Утворення оксидів CeO_2 при температурах нижче 450°C обумовлено механізмом гетерогенного процесу термічного розкладання $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який залежить від будови кристалічної структури вихідної солі та швидкості підводу тепла для активації відповідних хімічних процесів. При знижених температурах процес термолізу $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ перебігає за механізмом поверхневого окиснення з утворенням оксиду церію. При температурах вищих 450°C він переходить в режим горіння із значним тепловим ефектом і формуванням нанорозмірних порошоків оксиду церію(IV) відповідної морфологічної структури (рис. 4).

Встановлено (рис. 4), що при прямому термолізі церій(III) метансульфонату формуються нанодисперсні порошки діоксиду церію з розмірами первинних частинок 20–50 нм, які під дією дисперсійних сил агломеруються в агрегати з розмірами 200–600 нм. Питома поверхня порошоків, визначена за методикою БЕТ, становить $62 \text{ м}^2/\text{г}$.

За методикою [15] була досліджена цитотоксичність та антивірусна дія метансульфоно-

вої кислоти та церію метансульфату на модельній системі проти РНК-вмісного вірусу (ВВС). Узагальнені результати наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Показники токсичності та антивірусної активності препаратів метансульфонової кислоти та церій метансульфату за умов *in vitro* проти РНК-вмісного вірусу (ВВС)

Зразок	Концентрація, мМ			IC ₅₀	IC ₉₀
	CC ₅₀	EC ₅₀	EC ₉₀		
МСК	250	4,0	11,5	62,5	22
$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	150,0	0,2	1,0	750	150
Ce*	88,7	0,12	0,6		

Примітка: * – концентрація церію у складі розчину церій метансульфату в мМ.

Висновки

1. Встановлено, що метансульфонатні комплекси церію(III) є ефективними прекурсорами для одержання нанодисперсних оксидів церію(IV).

2. Термоліз $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протікає за складним хімічним механізмом і закінчується при температурі $540\text{--}550^\circ\text{C}$ з утворенням нанокристалічних порошоків церій(IV) оксиду кубічної структури із розмірами первинних частинок 20–30 нм, розмірами агрегатів 50–200 нм та питомою поверхнею $62\text{--}68 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Встановлено, що водні розчини церій(III) метансульфонату за умов *in vitro* подавляють активність патогенних мікроорганізмів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stambouli A.B., Traversa E.* Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2002. – Vol.6. – P.433-455.
2. *Synthesis of nanocrystalline ceria particles for high temperature oxidation resistant coating / Patil S., Kuiry S., Seal S, Vanfleet R.* // *J. Nanopart. Res.* – 2002. – Vol.4. – P.433-438.
3. *Trovarelli A.* Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials // *Catal. Rev.* – 1996. – Vol.38. – P.439-520.
4. *Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M.* Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis // *Catal. Today.* – 1999. Vol.50. – P.285-298.
5. *Hierarchically mesostructured doped CeO_2 with potential for solar-cell use / Corma A., Atienzar P., Garcia H., Chan-Ching J.Y.* // *Nat. Mater.* – 2004. – Vol.3. – P.394-397.

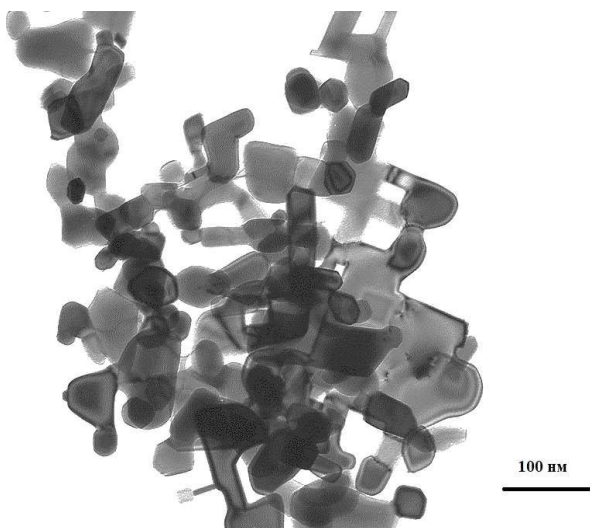


Рис. 4. Знімки просвічувальної електронної мікроскопії порошоків діоксиду церію, що одержані термічним розкладанням $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6. Влияние способа приготовления CeO_2 на его свойства / Данилова И.Г., Славинская, Е.М. Зайковский В.И. и др. // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51. – № 1. – С.152-158.

7. Иванов В.К. Функциональные наноматериалы на основе диоксида церия и элементов подгруппы титана: синтез, исследование структуры и размерных эффектов: дис. ... д-ра хим. наук. – М.: ИОНХ РАН, 2011. – 292 с.

8. Yoldas B.E. Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds // J. Mat. Sci. – 1977. – Vol.12. – P.1203-1208.

9. Xu C., Qu X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications // NPG Asia Mater. – 2014. – Vol.6. – Art. No. e90.

10. Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages / Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. // Green Chem. – 1999. – Vol.1. – P.127-140.

11. Walsh F.C., Ponce de Leon C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid // Surf. Coat. Technol. – 2014. – Vol.259. – P.676-697.

12. Crystal structure, thermal decomposition mechanism and catalytic performance of hexaquaaluminum methanesulfonate / Wang R., Li R., Jiang H., Gong H., Bi Y. // J. Coord. Chem. – 2017. – Vol.70. – P.1327-1338.

13. Vereschak V.G. Obtaining, studying the properties, and application of zirconium(IV) oxymethanesulfonate // East. Eur. J. Enterprise Technol. – 2018. – Vol.6. – No. 6(96). – P.14-19.

14. Верещак В.Г., Баскевич О.С., Бродніковський Є.М. Одержання стабілізованого діоксиду цирконію із гетерометалічних метансульфонатних комплексів цирконію(IV) // Питання хімії та хім. технол. – 2018. – № 6. – С.5-11.

15. Saotome K., Morita H., Umeda M. Cytotoxicity test with simplified crystal violet staining method using microtitre plates and its application to injection drugs // Toxicol. in Vitro. – 1989. – Vol.3. – No. 4. – P.317-321.

16. Givan A., Loewenschuss A., Nielsen C.J. Infrared spectrum and ab initio calculations of matrix isolated methanesulfonic acid species and its 1:1 water complex // J. Mol. Struct. – 2005. – Vol.748. – P.77-90.

17. Kapoor R., Wadhawan P., Kapoor P. Preparation, properties, and characterization of methanesulfonate complexes of arsenic(III), antimony(III), and bismuth(III) // Can. J. Chem. – 1987. – Vol.65. – P.1195-1199.

Надійшла до редакції 29.09.2020

PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION OF CERIUM(III) METHANESULFONATE

V.G. Vereschak ^a, M.I. Skiba ^a, O.S. Baskevich ^a, N.M. Zholobak ^b

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: vereschak@bigmir.net

Based on the results of physicochemical analysis, IR-spectroscopy, derivatographic analysis and differential scanning calorimetry, it was established that the interaction of cerium(III) carbonate with methanesulfonic acid yields cerium(III) methanesulfonate $\text{Ce}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Thermolysis of complex compound $\text{Ce}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ proceeds via a complex chemical mechanism and is completed at the temperature of 540–550°C producing nanocrystalline powders of cerium(IV) oxide having cubic structure with primary particle sizes of 20–30 nm, aggregate sizes of 50–200 nm and specific surface area of 62–68 m² g⁻¹. A probable mechanism of thermal decomposition of cerium(III) methanesulfonate is proposed, which depends on the temperature conditions of the thermal decomposition process. At low temperatures, the thermolysis of $\text{Ce}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ proceeds by the mechanism of surface oxidation with the formation of cerium oxide. At temperatures above 450°C, thermolysis is transformed into combustion with a significant heat effect and the formation of nanosized powders of cerium(IV) oxide of the corresponding morphological structure. It was found that the solutions of cerium(III) methanesulfonate show antiviral activity *in vitro*.

Keywords: methanesulfonic acid; solution; cerium(III) methanesulfonate; cerium oxide, powder; nanocrystalline; antiviral properties.

REFERENCE

1. Stambouli AB, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew Sustain Energy Rev.* 2002; 6: 433-455. doi: 10.1016/S1364-0321(02)00014-X.
2. Patil S, Kuiry S, Seal S, Vanfleet R. Synthesis of nanocrystalline ceria particles for high temperature oxidation resistant coating. *J Nanopart Res.* 2002; 4: 433-438. doi: 10.1023/A:1021696107498.
3. Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catal Rev.* 1996; 38: 439-520. doi: 10.1080/01614949608006464.
4. Kaspar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catal Today.* 1999; 50: 285-298. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00510-0.
5. Corma A, Atienzar P, Garcia H, Chane-Ching JY. Hierarchically mesostructured doped CeO₂ with potential for solar-cell use. *Nat Mater.* 2004; 3: 394-397. doi: 10.1038/nmat1129.

6. Danilova IG, Slavinskaya EM, Zaikovskii VI, Ivanova AS, Boronin AI, Gulyaev RV, et al. Effect of preparation procedure on the properties of CeO₂. *Kinet Catal*. 2010; 51: 143-148. doi: 10.1134/S0023158410010246.
7. Ivanov VK. *Funktionalnye nanomaterialy na osnove dioksida tseriya i elementov podgruppy titana: sintez, issledovaniie struktury i razmernykh effektov* [Functional nanomaterials based on zirconium dioxide and elements of titanium group: synthesis, study of structure and size effects]. [dissertation]. Moscow (Russia): IONH RAN; 2011. 292 p. (in Russian).
8. Yoldas BE. Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J Mat Sci*. 1977; 12: 1203-1208. doi: 10.1007/PL00020396.
9. Xu C, Qu X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Mater*. 2014; 6: e90. doi: 10.1038/am.2013.88.
10. Gernon MD, Wu M, Buszta T, Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages. *Green Chem*. 1999; 1: 127-140. doi: 10.1039/a900157c.
11. Walsh FC, Ponce de Leon C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surf Coat Technol*. 2014; 259: 676-697. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.010.
12. Wang R, Li R, Jiang H, Gong H, Bi Y. Crystal structure, thermal decomposition mechanism and catalytic performance of hexaaquaaluminum methanesulfonate. *J Coord Chem*. 2017; 70: 1327-1338. doi: 10.1080/00958972.2017.1287907.
13. Vereschak V. Obtaining, studying the properties, and application of zirconium(IV) oxymethanesulfonate. *East Eur J Enterprise Technol*. 2018; 6: 14-19. doi: 10.15587/1729-4061.2018.150771.
14. Vereschak VG, Baskevich AS, Brodnikoskyi EM. Oderzhannyia stabilizovanogo dioksydu tsyrkonyiu iz geterometalichnykh kompleksiv tsyrkonyiu(IV) [Production of stabilized zirconia from heterometallic methanesulfonate complexes of zirconium (IV)]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (6): 5-11. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-5-11.
15. Saotome K, Morita H, Umeda M. Cytotoxicity test with simplified crystal violet staining method using microtitre plates and its application to injection drugs. *Toxicol in Vitro*. 1989; 3(4): 317-321. doi: 10.1016/0887-2333(89)90039-8.
16. Givan A, Loewenschuss A, Nielsen CJ. Infrared spectrum and ab initio calculations of matrix isolated methanesulfonic acid species and its 1:1 water complex. *J Mol Struct*. 2005; 748: 77-90. doi: 10.1016/j.molstruc.2005.03.015.
17. Kapoor R, Wadhawan P, Kapoor P. Preparation, properties, and characterization of methanesulfonate complexes of arsenic(III), antimony(III), and bismuth(III). *Can J Chem*. 1987; 65: 1195-1199. doi: 10.1139/v87-200.