

Жидкофазный синтез фосфатов магния в присутствии галловой кислоты

О.Н. Мусская, В.К. Крутько, И.Е. Глазов, Е.Н. Крутько, А.И. Кулак

ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1

musskaja@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.942

Аннотация: В водных растворах хлорида магния и дигидрофосфата натрия при мольных соотношениях Mg/P 1,0-1,5 и величине pH 5-7 в присутствии галловой кислоты получены кристаллогидраты гидрофосфата (ньюберита – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) и ортофосфата ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) магния, которые после прогрева при 800°C переходят в пирофосфаты ($Mg_2P_2O_7$). Методами рентгенофазового и термического анализов, а также ИК-спектроскопии показано, что наличие органической добавки при жидкофазном синтезе фосфатов магния не приводит к заметному изменению фазового состава продуктов реакции. Выявлено, что галловая кислота оказывает влияние на формирование структуры кристаллогидратов в зависимости от мольного соотношения Mg/P . Установлено, что при длительном созревании осадков (в течение 6 месяцев) происходит уменьшение размеров элементарной ячейки фосфатов магния. Полученные магнийфосфатные порошки, модифицированные галловой кислотой, проявляют редокс-активность и перспективны для использования в составе биоматериалов в качестве резорбируемых компонентов с антиоксидантными свойствами.

Ключевые слова: фосфаты магния, ньюберит, пирофосфат магния, галловая кислота, жидкофазный синтез, редокс-активность, полифенольные соединения.

1. Введение

Фосфаты кальция и магния находят широкое применение при разработке цементов [1, 2], керамики [3, 4] и других биоматериалов [5-7] для регенерации костной ткани. Известно, что основным неорганическим компонентом твердых тканей организма является фосфат кальция – гидроксипатит (ГА), который может увеличивать локально концентрацию ионов кальция, активируя пролиферацию остеобластов и способствуя росту и дифференцировке мезенхимальных стволовых клеток [8]. Однако материалы на основе ГА характеризуются низкой растворимостью в физиологических условиях [9]. По этой причине для обеспечения активной регенерации костной ткани данные соединения должны находиться в аморфизированной форме либо в составе материалов на их основе должны присутствовать компоненты, способствующие контролируемой резорбции. В связи с этим фосфаты магния, похожие по своей структуре, но более растворимые соли по сравнению с аналогичными соединениями кальция, активно используются при разработке остеопластических резорбируемых материалов [10].

Физико-химические свойства солей кальция и магния могут заметно различаться в зависимости от условий получения (природы исходных соединений, pH , температуры, наличия добавок и др.). Особый интерес

представляет синтез фосфатов в присутствии модифицирующих компонентов. Ранее нами [11] было выявлено влияние галловой кислоты – 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты, обладающей широким спектром биоактивных свойств (противораковых, противомикробных, противовирусных), на формирование фосфатов кальция в водной среде. Жидкофазный синтез в присутствии полифенольного соединения сопровождается хелатированием ионов металла, что способствует получению солей с более высоким мольным соотношением Ca/P при высокотемпературной обработке гидратированных фосфатов кальция.

Целью данной работы являлось изучение влияния галловой кислоты на физико-химические свойства фосфатов магния, полученных жидкофазным синтезом при варьированном мольном соотношении Mg/P .

2. Методика эксперимента

Фосфаты магния получали жидкофазным синтезом путем взаимодействия хлорида магния концентрацией 0,1 моль/л и дигидрофосфата натрия концентрацией 0,1 моль/л при pH 5-7 и мольных соотношениях Mg/P 1,0 и 1,5. Галловую кислоту растворяли в водном растворе хлорида магния до концентрации 0,05 либо 1,0% в реакционной смеси. Полученную суспензию после быстрого прикапывания раствора дигидрофосфата натрия перемешивали в течение 30 мин, затем отфильтровывали сразу либо после выдерживания в течение 180 сут, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 20°C. Дополнительно высушенные образцы прогревали при 800°C в течение 5 часов в лабораторной электропечи SNOL 6,7/1300.

Редокс-активность фосфатов магния, модифицированных галловой кислотой, оценивали с помощью метода Фолина-Чокальтеу [12]. Образцы выдерживали в растворе, содержащем реактив Фолина-Чокальтеу, в течение 2 ч, после чего измеряли поглощение галловой кислоты в надосадочной жидкости при 760 нм. Раствор для оценки редокс-активности готовили путем смешивания 10-кратно разбавленного реактива Фолина-Чокальтеу, раствора карбоната натрия (75 г/л) и дистиллированной воды в объемном соотношении компонентов 2,5:2,0:1,0 соответственно. Масса навески образца составляла 0,05 г, а объем раствора, содержащего реактив Фолина-Чокальтеу, – 5,5 мл. Редокс-активность порошков соотносили с количеством высвобожденных производных галловой кислоты, которое выражали в мг-эквивалент галловой кислоты / л (мг-экв/л) в соответствии с калибровочной кривой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) с излучением $Cu_{K\alpha}$ = 1,5405 Å. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Tenzor-

27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400-4000 см⁻¹; образцы прессовали в таблетки с бромидом калия. Термогравиметрию (ТГ), дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов, высушенных при комнатной температуре, проводили в воздушном потоке на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX (Германия) при скорости нагрева 10,0°C/мин; масса образца 30-41 мг. Спектры поглощения галловой кислоты измеряли на спектрофотометре Agilent 8454 UV-Vis (США).

3. Обсуждение результатов

Фосфаты магния, синтезированные жидкофазным методом из водных растворов солей, представляют собой продукты белого цвета. По данным РФА при мольном соотношении Mg/P 1,0 образуется гидрофосфат магния, соответствующий ньюбериту $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (см. рис. 1). Повышение содержания ионов магния (Mg/P 1,5) в реакционной системе способствует формированию небольшого количества (до 10%) среднего фосфата магния $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ с основным рефлексом при 11°. Следует отметить, что для получения преимущественно среднего фосфата магния (Mg/P 1,5) требуется использовать менее кислые растворимые фосфаты (например, гидрофосфат натрия либо дигидрофосфат калия) либо повышать величину pH реакционной системы до 8 путем добавления соответствующей щелочи. Однако наличие большого количества ионов калия, как и аммония [13], может приводить к их встраиванию в структуру фосфата.

В присутствии галловой кислоты наблюдается окрашивание осадков в желто-коричневый цвет различной интенсивности в зависимости от содержания полифенольного соединения. Наличие органической добавки не оказывает влияние на фазовый состав продуктов реакции независимо от мольного соотношения Mg/P (см. рис. 1). Однако рефлекс, соответствующий ньюбериту, как правило, незначительно смещен в область малых углов 2θ , что согласно условию Вульфа-Брэгга свидетельствует об увеличении размеров элементарной ячейки. Характерно, что более длительное созревание осадков до 6 мес, наоборот, приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки фосфата магния. Кроме того, в присутствии галловой кислоты на рентгенограммах отмечается повышение интенсивности рефлексов ньюберита при мольных соотношениях Mg/P 1,0 и 1,5, что свидетельствует о влиянии полифенольного соединения на кристалличность формирующегося осадка. Прогрев при 800°C образцов независимо от исходного мольного соотношения Mg/P приводит к образованию пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$

с основным рефлексом при 30° (см. рис. 2).

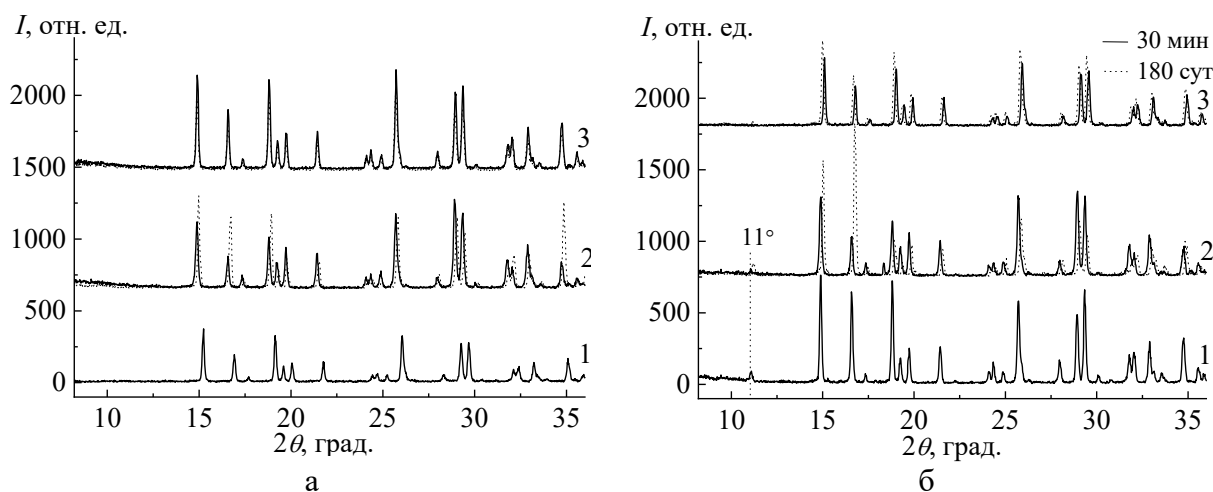


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) с варьируемым временем созревания осадка, после высушивания при 20°C : 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

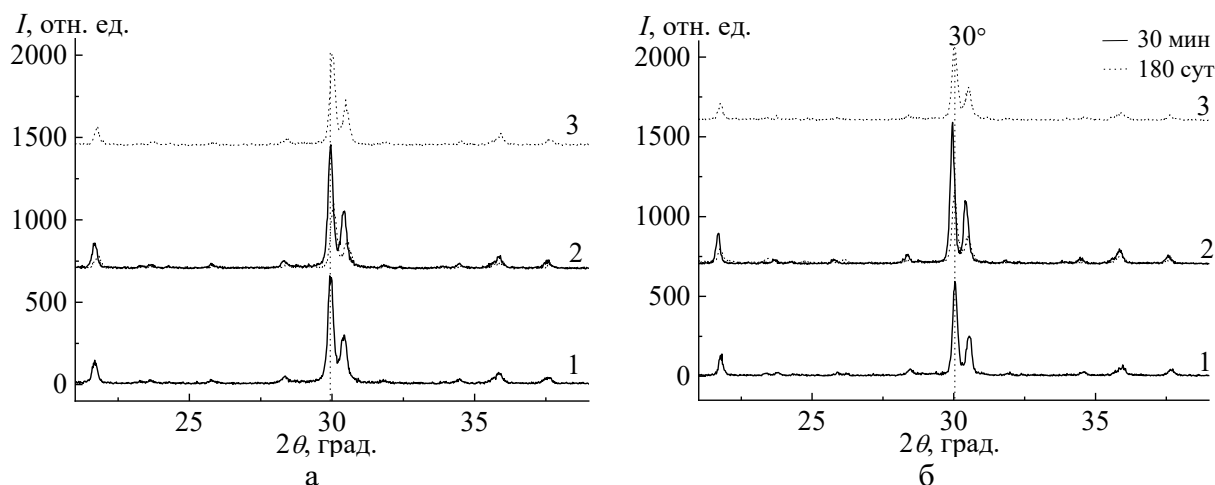


Рис. 2. Рентгенограммы фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) с варьируемым временем созревания осадка, после прогрева при 800°C : 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

По данным ИК-спектроскопии (см. рис. 3) образуются гидратированные соли, что подтверждается наличием широкой структурированной полосы валентных колебаний ОН-групп при $2700\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. В присутствии галловой кислоты полосы поглощения, как правило, характеризуются меньшей интенсивностью, что нами [11] было показано для аналогичных солей кальция. В случае содержания органической добавки в количестве 1% на ИК-спектрах фосфатов магния, полученных при соотношении Mg/P 1,0, отмечается появление колебательной моды при 3613 см^{-1} , а также смещение полосы при 3488 см^{-1} в длинноволновую область (3446 см^{-1}). После прогрева при 800°C на ИК-

спектрах (см. рис. 4) исчезает широкая полоса валентных колебаний ОН-групп, что согласуется с результатами РФА о дегидратации образцов.

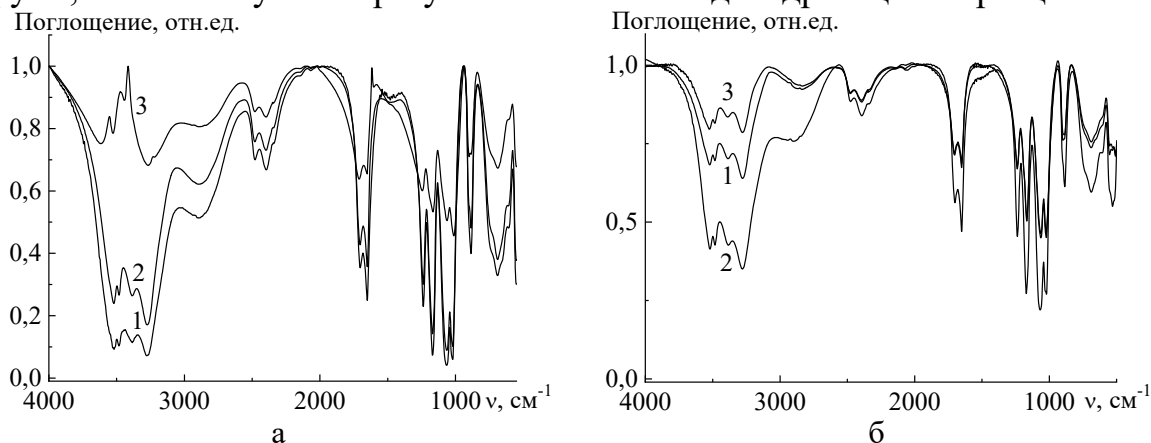


Рис. 3. ИК-спектры фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) при времени созревания осадка 30 мин, после высушивания при 20°C: 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

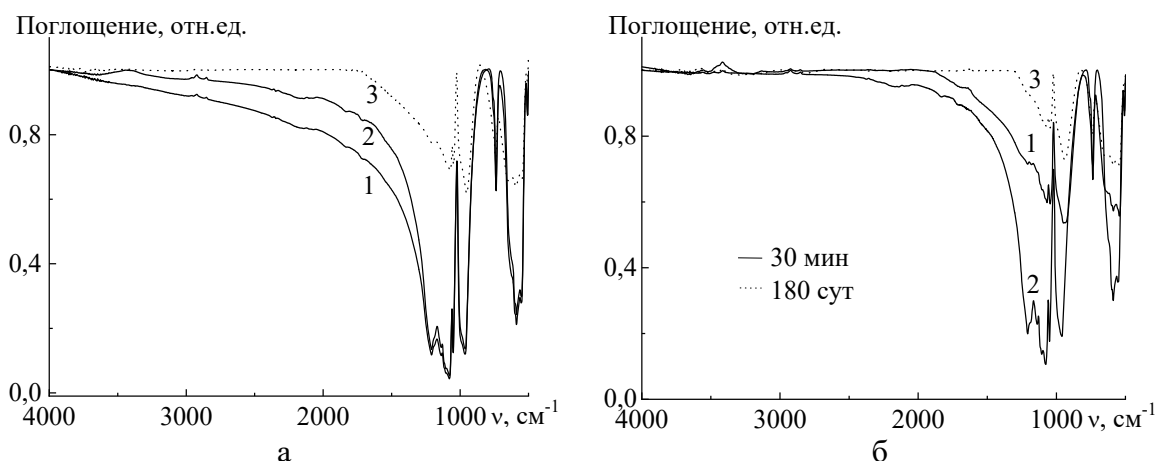


Рис. 4. ИК-спектры фосфатов магния, синтезированных при мольном соотношении Mg/P 1,0 (а) и 1,5 (б) с варьируемым временем созревания осадка, после прогрева при 800°C: 1 – исходный; 2 – с 0,1% галловой кислоты; 3 – с 1,0% галловой кислоты.

На кривых ТГ (см. рис. 5) видно, что при прогреве фосфатов магния в температурном интервале 105-300°C происходит заметное уменьшение их массы (до 33%).

Характерно, что в этой области (ниже 300°C) на кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты, соответствующие дегидратации образцов, что согласуется с данными РФА и ИК-спектроскопии о формировании кристаллогидратных солей при жидкофазном синтезе. Следует отметить, что в присутствии средних фосфатов (Mg/P 1,5) образцы содержат также свободную воду, удаление которой соответствует слабому эндоэффекту при 75°C (см. рис. 5 в).

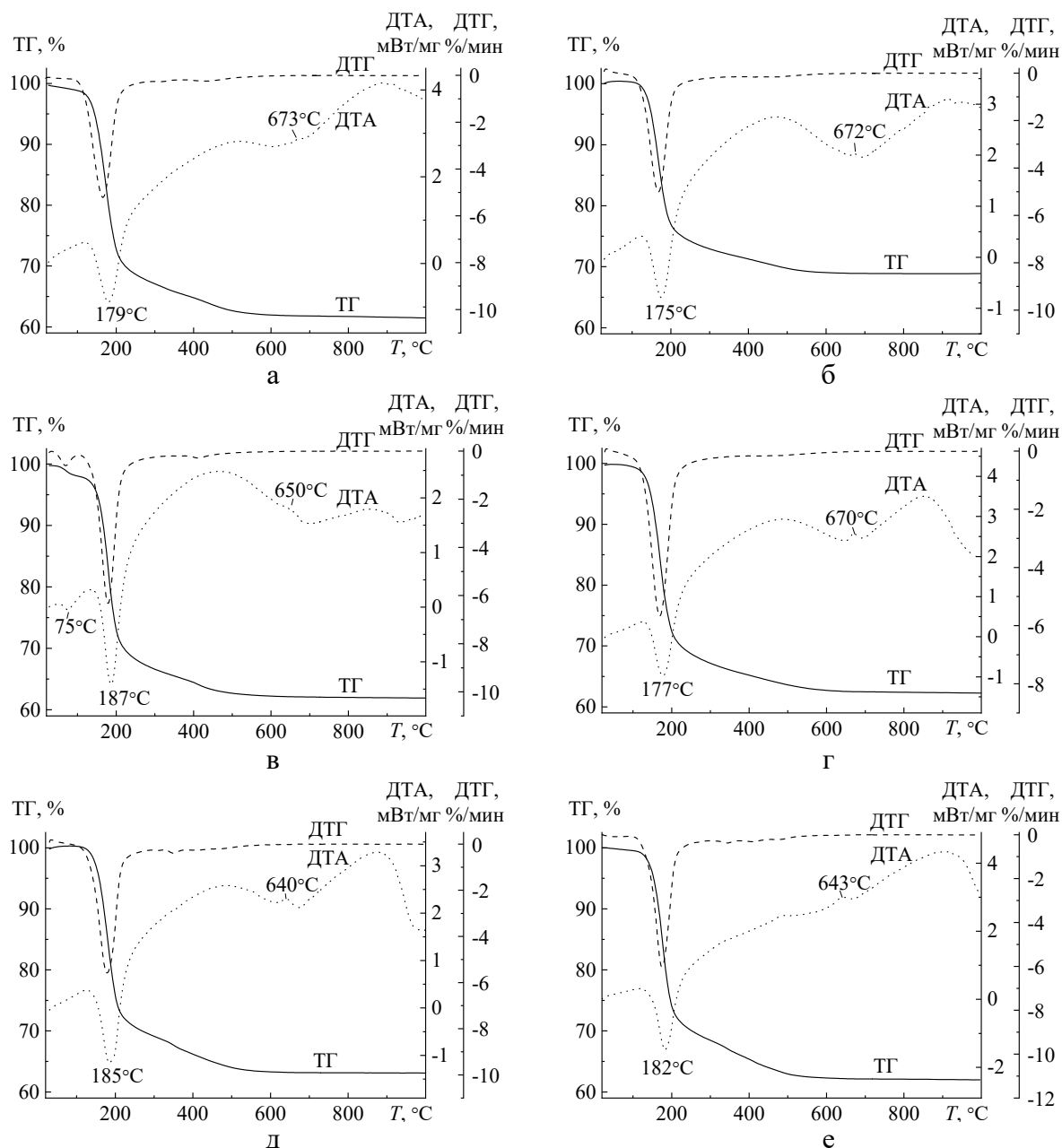


Рис. 5. ТГ, ДТА и ДТГ кривые фосфатов магния, синтезированных при различном мольном соотношении Mg/P : а – Mg/P 1,0; б – Mg/P 1,0, с 0,1% галловой кислоты; в – Mg/P 1,5; г – Mg/P 1,5, с 0,1% галловой кислоты; д – Mg/P 1,5, с 1,0% галловой кислоты; е – Mg/P 1,5, с 1,0% галловой кислоты, созревание в течение 6 мес.

Характерно, что наличие галловой кислоты в реакционной системе, особенно при длительном созревании осадка (6 мес), способствует протеканию дегидратации при более низких температурах, что проявляется в снижении температуры эндоэффектов на 2-10°C. Вероятно, хелатирование ионов магния галловой кислотой в процессе синтеза фосфатов приводит к ослаблению связей катионов с молекулами воды в кристаллической решетке. Практически полное удаление воды происходит

при 500°C. Последующий прогрев до 1000°C сопровождается незначительной потерей массы образцов и может быть связан с переходом кислых солей в пирофосфаты (согласно данным РФА), что подтверждается наличием экзоэффектов на ДТА кривых при 672-673°C. В случае средних фосфатов магния (Mg/P 1,5) в присутствии 1% галловой кислоты эти эффекты смещены в низкотемпературную область на 30°C.

Магнийфосфатные порошки, модифицированные галловой кислотой, проявляют редокс-активность (32-43 мг-экв/л), сопоставимую с литературными данными для образцов титана, на поверхность которого были привиты полифенольные соединения [12]. Наличие редокс-активности в синтезированных фосфатах магния позволяет прогнозировать появление антиоксидантных свойств в магнийфосфатных материалах, содержащих полифенольные соединения.

4. Заключение

Жидкофазным синтезом в присутствии галловой кислоты получены фосфаты магния, характеризующиеся редокс-активностью. Наличие полифенольного соединения в реакционной системе сопровождается изменением структуры образующихся кристаллогидратов фосфатов магния в зависимости от мольного соотношения Mg/P . Таким образом, использование галловой кислоты позволяет регулировать физико-химические свойства фосфатов магния, осажденных в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке договора БРФФИ № X22КИТГ-010.

Библиографический список:

1. **Zhang, J.** Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties / J. Zhang, W. Liu, V. Schnitzler et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – V. 10. – I. 3. – P. 1035-1049. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001.
2. **Ostrowski, N.** Magnesium phosphate cement systems for hard tissue applications: a review / N. Ostrowski, A. Roy, P.N. Kumta // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. – 2016. – V. 2. – I. 7. – P. 1067-1083. DOI: 10.1021/acsbomaterials.6b00056.
3. **Bose, S.** Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review / S. Bose, S. Tarafder // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – V. 8. – I. 4. – P. 1401-1421. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.017.
4. **Gefel, E.** Degradation of 3D-printed magnesium phosphate ceramics *in vitro* and a prognosis on their bone regeneration potential / E. Gefel, C. Moseke, A.-M. Schmitt et al. // *Bioactive Materials*. – 2023. – V. 19. – P. 376-391. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.05.014.
5. **Jeong, J.** Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration / J. Jeong, J.H. Kim, J.H. Shim et al. // *Biomaterials Research*. – 2019. – V. 23. Art. № 4. – 11 p. DOI: 10.1186/s40824-018-0149-3.
6. **DileepKumar, V.G.** Silk worm protein-hydroxyapatite blend films for tissue engineering applications / V.G. DileepKumar, M.S. Santosh, V.K. Krut'ko et al. // *Fibers and Polymers*. – 2022. – V. 23. – I. 8. – P. 2082-2089. DOI: 10.1007/s12221-022-4706-y.
7. **Богданова, Е.А.** Разработка композиционных смесей на основе гидроксиапатита и биогенных элементов для формирования биоактивных покрытий / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 771-780. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.771.
8. **Shi, H.** Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: a brief and comprehensive introduction /

- H. Shi, Z. Zhou, W. Li, et al. // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – I. 2. – Art. № 149. – 18 p. DOI: 10.3390/cryst11020149.
9. Fiume, E. Hydroxyapatite for biomedical applications: a short overview / E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar et al. // *Ceramics*. – 2021. – V. 4. – I. 4. – P. 542-563. DOI: 10.3390/ceramics4040039.
10. Kazakova, G. Resorbable Mg^{2+} -containing phosphates for bone tissue repair / G. Kazakova, T. Safronova, D. Golubchikov et al. // *Materials*. – 2021. – V. 14. – I. 17. – Art. № 4857. – 16 p. DOI: 10.3390/ma14174857.
11. Мусская, О.Н. Жидкофазный синтез фосфатов кальция в присутствии галловой кислоты / О.Н.Мусская, В.К. Крутько, И.Е. Глазов, А.И. Кулак // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 1000-1008. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1000.
12. Ferraris, S. Grafting of gallic acid to metallic surfaces / S. Ferraris, M. Cazzola, G. Ubertalli et al. // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 511. – Art. № 145615. – 7 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145615.
13. Мусская, О.Н. Синтез фосфатов магния в полимерной матрице/ О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 860-867. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.860.

References:

1. Zhang J., Liu W., Schnitzler V. et al. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties, *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, issue 3, pp. 1035-1049. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001.
2. Ostrowski N., Roy A., Kumta P.N. Magnesium phosphate cement systems for hard tissue applications: a review, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2016, vol. 2, issue 7, pp. 1067-1083. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00056.
3. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review, *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, issue 4, pp. 1401-1421. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.017.
4. Gefel E., Moseke C., Schmitt A.-M. et al. Degradation of 3D-printed magnesium phosphate ceramics *in vitro* and a prognosis on their bone regeneration potential, *Bioactive Materials*, 2023, vol. 19, pp. 376-391. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.05.014.
5. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H. et al. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration, *Biomaterials Research*, 2019, vol. 23, art. no. 4, 11 p. DOI: 10.1186/s40824-018-0149-3.
6. DileepKumar V.G., Santosh M.S., Krut'ko V.K. et al. Silkworm protein-hydroxyapatite blend films for tissue engineering applications, *Fibers and Polymers*, 2022, vol. 23, issue 8, pp. 2082-2089. DOI: 10.1007/s12221-022-4706-y.
7. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh smesey na osnove gidroksiapatita i biogennykh elementov dlya formirovaniya bioaktivnykh pokrytiy [Development of composite mixtures based on hydroxyapatite and biogenic elements for the formation of bioactive coatings], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 771-780. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.771. (In Russian).
8. Shi H., Zhou Z., Li W. et al. Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: a brief and comprehensive introduction, *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 2, art. no. 149, 18 p. DOI: 10.3390/cryst11020149.
9. Fiume E., Magnaterra G., Rahdar A. et al. Hydroxyapatite for biomedical applications: a short overview, *Ceramics*, 2021, vol. 4, issue 4, pp. 542-563. DOI: 10.3390/ceramics4040039.
10. Kazakova G., Safronova T., Golubchikov D. et al. Resorbable Mg^{2+} -containing phosphates for bone tissue repair, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 17, art. no. 4857, 16 p. DOI: 10.3390/ma14174857.
11. Mussskaya O.N., Krut'ko V.K., Glazov I.E., Kulak A.I. Zhidkofaznyy sintez fosfatov kal'tsiya v prisutstvii gallovoy kisloty [Liquid-phase synthesis of calcium phosphates in the presence of gallic acid], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 1000-1008. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.1000. (In Russian).
12. Ferraris S., Cazzola M., Ubertalli G. et al. Grafting of gallic acid to metallic surfaces, *Applied Surface Science*, 2020, vol. 511, art. no. 145615, 7 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145615.
13. Mussskaya O.N., Krut'ko V.K., Kulak A.I. Sintez fosfatov magniya v polimernoy matritse [Synthesis of magnesium phosphates in a polymeric matrix], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 860-867. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.860. (In Russian).

Liquid-phase synthesis of magnesium phosphates in the presence of gallic acid

O.N. Musskaya, V.K. Krut'ko, I.E. Glazov, E.N. Krutsko, A.I. Kulak

Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.942

Abstract: In aqueous solutions of magnesium chloride and sodium dihydrogen phosphate at Mg/P molar ratios of 1,0-1,5 and pH of 5-7 in the presence of gallic acid, crystalline hydrates of magnesium hydrophosphate (newberyite – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) and orthophosphate ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$) were obtained, which after heating at $800^\circ C$ transformed into pyrophosphates ($Mg_2P_2O_7$). X-ray phase and thermal analysis methods, as well as infrared spectroscopy, showed that the presence of an organic additive in the liquid-phase synthesis of magnesium phosphates does not lead to a noticeable change in the phase composition of the reaction products. It was revealed that gallic acid affects the formation of the structure of crystalline hydrates depending on the Mg/P molar ratio. It was found that with prolonged maturation of the sediments (over 6 months), the size of the unit cell of magnesium phosphates decreases. The obtained magnesium phosphate powders modified with gallic acid exhibit redox activity and are promising for use in biomaterials as resorbable components with antioxidant properties.

Keywords: *magnesium phosphates, newberite, magnesium pyrophosphate, gallic acid, liquid phase synthesis, redox activity, polyphenolic compounds.*

Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, в.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Глазов Илья Евгеньевич – к.х.н., с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Крутько Евгений Николаевич – с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Кулак Анатолий Иосифович – д.х.н., профессор, академик, директор государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Olga N. Musskaya – Ph. D., Docent, Leading Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Docent, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Ilya E. Glazov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Eugene N. Krutsko – Senior Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Anatoly I. Kulak – Academician, Dr. Sc., Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus

Поступила в редакцию/received: 04.09.2024; после рецензирования/revised: 01.10.2024; принята/accepted 07.10.2024.