

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 544.3+544.18

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.007

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КВЕРЦЕТИНА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сергей Геннадьевич Мамылов^{1†}, Игорь Олегович Ломовский², Олег Иванович Ломовский³

^{1, 2, 3} Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Россия

¹ mamylov@solid.nsc.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2858-0441>

² lomovsky@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-033X>

³ lomov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7043-1357>

Аннотация. Диссоциативные свойства кверцетина интенсивно исследуются как экспериментальными, так и модельными методами. Интерес обусловлен различными причинами. С одной стороны, исходный флавоноид слабо растворим в воде (на уровне 10^{-3} М). Перевод его в растворимую форму подразумевает взаимодействие с контрагентом, либо в среде растворителя, либо с выделением воды как продукта реакции. С другой стороны, актуальным остается вопрос максимального числа реагирующих групп: структурная формула кверцетина демонстрирует пять гидроксильных групп, способных вступать в реакции. Проведены квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина по пяти имеющимся в структуре гидроксильным группам и сравнение полученных констант с некоторыми обнаруженными экспериментально. Предложены маршруты диссоциации по возможным положениям (сайтам) гидроксильных групп в структурной формуле молекулы кверцетина. Квантово-химическое моделирование термодинамических параметров проводилось в программном пакете Гауссиан-09 (B3LYP/6-31+G**, влияние среды растворителя – модель РСМ, SMD). Полученные результаты показывают, что более вероятными к диссоциации на начальном этапе (первая ступень) являются гидроксильные группы в положениях 5 и 7 структурной формулы кверцетина, что согласуется с литературными данными. Вторичная диссоциация гидроксигрупп вероятна из положений 5, 7 и 4' структурной формулы.

Ключевые слова: кверцетин, квантово-химическое моделирование констант диссоциации, маршруты диссоциации.

Благодарности: Работа выполнена в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500067-9. Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Для цитирования: Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Константы диссоциации кверцетина. Квантово-химическое моделирование // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 331–336. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.007.

Original article

DISSOCIATION CONSTANTS OF QUERCETIN. QUANTUM CHEMICAL MODELING

Sergey G. Mamylov^{1†}, Igor O. Lomovsky², Oleg I. Lomovsky³

^{1, 2, 3} Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

¹ mamylov@solid.nsc.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2858-0441>

² lomovsky@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-033X>

³ lomov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7043-1357>

Abstract. The dissociative properties of quercetin are intensively investigated by both experimental and model methods. Interest is due to various reasons. On the one hand, the starting flavonoid is slightly soluble in water (at a level of 10^{-3} M). Converting it to soluble form implies interaction with the counterparty, either in the solvent me-

dium, or with the release of water as a reaction product. On the other hand, the question of the maximum number of reacting groups remains relevant: the structural formula of quercetin demonstrates five hydroxyl groups capable of reacting. Quantum chemical modeling of quercetin dissociation constants for five hydroxyl groups present in the structure and comparison of the obtained constants with some experimentally detected ones were carried out. Dissociation routes by possible positions (sites) of hydroxyl groups in the structural formula of the quercetin molecule are proposed. Quantum chemical modeling of thermodynamic parameters was carried out in the Gaussian-09 software package (B3LYP/6-31+G**, influence of the solvent medium – PCM model, SMD). The results show that hydroxyl groups at positions 7 and 5 of the structural formula quercetin are more likely to dissociate at the initial stage (first step). The above thesis is quite consistent with the literature. Secondary dissociation of hydroxyl groups is probable from positions 5,7 and 4' of the structural formula.

Keywords: quercetin, quantum chemical modeling of dissociation constants, dissociation routes.

Acknowledgements: The work was supported by Project of ISSCM SB RAS No. 121032500067-9. The work was conducted using the resources of the General-Purpose Computing Center «Siberian Supercomputer Center», Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS.

For citation: Mamylov, S. G., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I. (2024). Dissociation constants of quercetin. Quantum chemical modeling. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 331–336. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.007.

Введение

Природный флавоноид кверцетин обладает биологической активностью, но его применение ограничено низкой растворимостью в воде. Результативный метод повышения растворимости природных флавоноидов основан на взаимодействии со щелочами как в жидкой, так и в твердой фазе. В этом взаимодействии либо реагентом, либо продуктом реакции выступает вода. Поэтому вопрос гидролитического поведения кверцетина является актуальным.

В состав молекулы кверцетина входит пять гидроксильных групп. При этом возможна последовательная диссоциация всех пяти гидроксильных групп по мере роста щелочности среды.

Ранее [1] рассмотрены две первые константы диссоциации кверцетина, определенные потенциометрическим методом (титрованием) в водно-спиртовом растворе. Вопросу квантово-химического моделирования констант диссоциации кверцетина посвящено заметное количество работ [2-4].

Представляется полезным провести квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина и, в последующем, провести сравнительный анализ полученных констант с приведенными в [1]. Это позволит предложить маршруты диссоциации по возможным положениям (сайтам) гидроксильных групп в структурной формуле молекулы кверцетина.

Вопросу экспериментального определения констант диссоциации кверцетина в водной или водосодержащей среде рассмотрены в ряде работ [напр., 4-6]. В литературе чаще обсуждаются

диссоциация только по первой ступени. Нам ранее было показано определение двух констант диссоциации в водно-спиртовой среде в нейтральной атмосфере [1]: $pK_1=8,64\pm 0,09$ и $pK_2=11,09\pm 0,09$. При этом отмечалось, что константы диссоциации более высокого порядка, скорее всего, невозможно определить в водосодержащей среде.

Перспективный метод определения всех последовательных констант диссоциации кверцетина – квантово-химическое моделирование.

Цель настоящей работы – квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина, описывающее диссоциацию в водных растворах.

Методология

Квантово-химическому моделированию термодинамического параметра «константа диссоциации» слабых кислот, в т.ч., кверцетина, посвящен ряд работ [напр., 7-11]. В качестве метода контроля моделирования проводится сравнение расчетных и экспериментальных значений константы диссоциации. Достаточно удовлетворительные величины констант отмечены при расчете в пакете Гауссиан, методом DFT с применением гибридного функционала B3LYP и базисов 6-31G. После проведения сравнительных расчетов, квантово-химическое моделирование термодинамических параметров кверцетина и его анионов проводилось в программном пакете Гауссиан-09 (G09) [12], модель расчета B3LYP. Использовался базисный набор 6-31+G**, диффузная компонента базиса учитывает заряд анионов. Наличие водной сре-

ды учитывалось моделью PCM SMD. В расчетной схеме заметную роль играет энергия Гиббса гидратированного протона $G_{\text{hyd}}(\text{H}^+)$. Согласно [9], принято значение $G_{\text{hyd}}(\text{H}^+) = -1139,56$ кДж/моль.

Диссоциацию кислоты НА на гидратированный протон H^+ и анион A^- можно описать как:



Равновесные концентрации форм кислоты описывается константой диссоциации:

$$K_d = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \quad (2)$$

Энергия Гиббса процесса, продуктов и реагентов при диссоциации в водной среде (индекс hyd),

$$\Delta G_{\text{hyd}} = G_{\text{hyd}}(\text{A}^-) + G_{\text{hyd}}(\text{H}^+) - G_{\text{hyd}}(\text{HA}) \quad (3)$$

С другой стороны,

$$\Delta G_{\text{hyd}} = -RT \cdot \ln K_d \quad (4)$$

Рассчитывались величины $G_{\text{hyd}}(\text{A}^-)$ и $G_{\text{hyd}}(\text{HA})$. При рассмотрении каждой отдельной стадии диссоциации «одна молекула продукта из одной молекулы реагента» корректирующая поправка смены стандартных условий от 1 атм на 1 моль/л не требуется. Определенная по (4) константа диссоциации K_d представлена в форме $\text{p}K = -\lg(K_d)$.

Результаты и обсуждение

Объект исследования флавоноид кверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоон (рис.1), брутто-формула $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$.

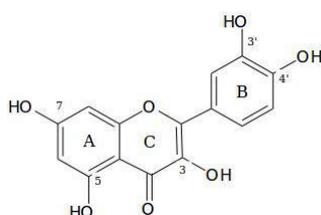


Рис.1. Структурная формула кверцетина

Fig.1. Structural formula of quercetin

Схема расчета констант диссоциации должна учитывать не только диссоциацию по приведенным пяти положениям (маршрутам), но и по всем возможным пяти стадиям отщепления (диссоциации) протона от гидроксильных групп.

Приведем условные обозначения возможных комбинаций ионов кверцетина:

- qrc – молекулярная форма (одна);
- qrc3a, qrc3sa, qrc4sa, qrc5a, qrc7a – однозарядные ионы кверцетина (qrc), после символа

a (anion) не указана величина заряда (что равносильно 1); диссоциация по положениям 3' и 4' обозначена как 3s и 4s; 5 возможных вариантов;

– соответственно, qrc33sa2 – двухзарядные (10 вариантов); qrc33s4sa3 – трехзарядные (10 вариантов), qrc33s4s5a4 – четырех (5 вариантов) и qrc33s4s57a5 – пятизарядный (один) ион(ы) кверцетина; обозначение во всех случаях начинается с меньшего индекса.

В таблице 1 приведены полученные в результате моделирования значения энергии Гиббса.

Таблица 1. Энергия Гиббса молекулярной и анионных форм кверцетина

Table 1. Gibbs energy of molecular and anionic forms of quercetin

Форма	Энергия Хартри
qrc	-1104,102210
qrc3a	-1103,640333
qrc3sa	-1103,641655
qrc4sa	-1103,647411
qrc5a	-1103,649029
qrc7a	-1103,650662
qrc33sa2	-1103,175585
qrc34sa2	-1103,179980
qrc35a2	-1103,181668
qrc37a2	-1103,183134
qrc3s4sa2	-1103,177834
qrc3s5a2	-1103,189792
qrc3s7a2	-1103,188078
qrc4s5a2	-1103,191924
qrc4s7a2	-1103,192821
qrc57a2	-1103,187846
qrc33s4sa3	-1102,706834
qrc33s5a3	-1102,717640
qrc33s7a3	-1102,719699
qrc34s5a3	-1102,719099
qrc34s7a3	-1102,721911
qrc357a3	-1102,718925
qrc3s4s5a3	-1102,720893
qrc3s4s7a3	-1102,721682
qrc3s57a3	-1102,726311
qrc4s57a3	-1102,728549
qrc33s4s5a4	-1101,774520
qrc33s4s7a4	-1102,245129
qrc33s57a4	-1102,250548
qrc34s57a4	-1102,255256
qrc3s4s57a4	-1102,256373
qrc33s4s57a5	-1101,774520

При анализе полученного массива результатов введены критерии отбора, позволяющие разумно ограничить этот массив:

– согласно [1], константы диссоциации pK_1 и pK_2 обнаружены при водном титровании. Из этого следует, что значения этих констант менее двенадцати: исключены два маршрута образования ионов $qrc3a$ и $qrc3sa$;

– вторая константа диссоциации примерно равна (в единицах pK) первой. В рамках протекания этого маршрута вторая стадия диссоциации будет неотличима от первой. Кроме того, вторая константа диссоциации этого маршрута по другим сайтам составляет величину 15-16: исключен третий маршрут образования иона $qrc4sa$;

– константы диссоциации в ходе дальнейшей диссоциации могут только возрастать по величине pK ;

– выбирается цепочка диссоциации, способная довести до конечного пятизарядного иона (гипотетически), и удовлетворяющая предыдущему критерию на всем протяжении;

– из возможных параллельных маршрутов выбираются пути с минимальным значением pK . Близкими и параллельными маршрутами могут быть те, значения pK которых разнятся не более чем на единицу.

Схема стадий диссоциации и рассчитанные величины pK приведены в таблице 2.

Таблица 2. Стадии диссоциации кверцетина

Table 2. Stages of quercetin dissociation

Молек. форма	pK_1	Анион1	pK_2	Анион2	pK_3	Анион3	pK_4	Анион4	pK_5	Анион5
qrc	12,80 ->	qrc3a								
	12,20 ->	qrc3sa								
	9,55 ->	qrc4sa	9,86 ->	qrc4s5a2						
	8,80 ->	qrc5a	11,59 ->	qrc3s5a2	13,54 ->	qrc3s57a3	19,19 ->	qrc33s57a4	19,31 ->	qrc33s4s57a5
			10,61 ->	qrc4s5a2	13,49 ->		16,51 ->	qrc3s4s57a4	21,99 ->	
						qrc4s57a3	17,54 ->			
	8,05 ->	qrc7a	10,95 ->	qrc4s7a2	13,91 ->		18,05 ->	qrc34s57a4	21,48 ->	

Анализируя таблицу 2, можно отметить существование различных маршрутов диссоциации многоосновной слабой кислоты кверцетина. Критериям отбора в полной степени удовлетворяют маршруты из первоначальных положений 5 и 7.

В работе [2] приводятся результаты моделирования диссоциации кверцетина в водных растворах. Ограничение работы – приведены только значения энергии Гиббса (Хартри) для сравнительной оценки на первой стадии диссоциации гидроксильных групп по положениям 1-5. Первоначальная диссоциация, следуя [2], энергетически выгодна из положения 7. Отмечается принципиальная совместимость результатов [2] с табл.2.

Маршруты первоначальной диссоциации из положений 5 и 7 имеют близкие значения pK_1 (8,80 и 8,05), при этом экспериментальная величина $pK_1=8,64$ [1]. Особенности диссоциации органических поликислот с различных центров (сайтов) освещается в [13]. Подчеркивается, что в случае близких значений pK (разница менее 2 единиц), метод потенциометриче-

ского титрования не позволяет идентифицировать природу (происхождение) образующегося иона. Кривые титрования для различных центров параллельной диссоциации сливаются для родственных групп. Последнее, в нашем случае, может наблюдаться как промежуточное значение pK . Верифицировать гипотезу параллельной диссоциации и установления природы образующихся ионов можно проведением исследования диссоциации в условиях контроля, селективного к анионным формам, например, методом УФ-спектрометрии.

Из рис.1 следует, что гидроксильные группы ОН в молекуле кверцетина разбиваются на три группы: положение 3 (при 3 атоме углерода, кольцо С), в боковом кольце В (положения 3' и 4'), и в 5 и 7 положениях (кольцо А). Ранее [14] было показано моделированием, что в реакции взаимодействия кверцетина с оксидно-кремниевой частицей более устойчивыми будут продукты, образованные связями гидроксильных групп кверцетина положений 3' и 4' и активных центров оксиднокремниевой частицы. При взаимодействии кверцетина с углеводны-

ми соединениями (сахарами) более устойчивыми должны быть продукты, связанные гликозидным атомом углевода (например, β -D-глюкопиранозы) и гидроксильной группой в 3 положении кверцетина [15].

Таким образом, в реакциях диссоциации с участием растворителя, реакционная способность гидроксильных групп отличается от взаимодействия с кремневыми и углеводными реагентами.

Выводы

1. Проведено квантово-химическое моделирование констант диссоциации кверцетина в воде по пяти имеющимся в структуре гидроксильным группам.

2. В результате моделирования определены значения энергии Гиббса анионов кверцетина для всех гидроксильных групп.

3. Предложены критерии отбора возможных маршрутов диссоциации, основанные на результатах моделирования и результатах экспериментального потенциометрического титрования кверцетина.

4. В соответствии с критериями выявлены два приоритетных маршрута начальной диссоциации кверцетина из положений (сайтов) гидроксильных групп при 5 и 7 атомах углерода структурной формулы кверцетина.

Список литературы

1. Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Константы диссоциации кверцетина. Кривые титрования // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2024. Т. 21, № 1. С. 44–49.

2. Мигачева Е.И., Кузнецов А.М. Расчеты методом функционала плотности ступенчатого депротонирования кверцетина в водных растворах // *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19, № 7. С. 29–31.

3. Біла Н.І., Білий О.В., Пронько Л.М., Попов О.А. Методика визначення констант дисоціації флавоноїдів // *Вісник Донецького Національного Університету, Сер. А: Природничі науки*. 2012. № 2. С. 110–114.

4. Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений Ростов: Изд-во РГУ, 1988. 144 с.

5. Lomovsky O.I., Lomovskiy I.O., Orlov D.V. Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and

extracting plant materials // *Green Chem. Lett. Rev.* 2017. V. 10, Is. 4. P. 171–185.

6. Зенкевич И.Г., Гущина С.В. О причинах и устранении невоспроизводимости констант диссоциации кверцетина // *Успехи современного естествознания*. 2009. № 9. С. 10–14.

7. Zhang S., Baker J., Pulay P. A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting pKa Values. 1. Methodology // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 425–431.

8. Liptak M.D., Shields G.C. Accurate pKa Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 7314–7319.

9. Alongi K.S., Shields G.C. Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article. // *Annual Reports in Computational Chemistry*. 2010. V. 6. P. 113–138.

10. Вигасина М.Ф., Орлов Р.Ю. Квантово-химический расчет некоторых термодинамических характеристик газофазных и гидротермальных систем // *Вестник Отделения наук о Земле РАН*. 2002. Т. 20, № 1.

11. Пожаров М.В., Захарова Т.В. Корреляционный анализ констант диссоциации некоторых гидроксibenзойных кислот // *Изв. Саратов. Ун-та. Нов. сер. Сер. Химия, Биология, Экология*. 2014. Т. 14, В. 2. С. 13–18.

12. Frisch M.J., Trucks G., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

13. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем М.: Академия Естествознания, 2009. 141 с.

14. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование взаимодействия оксида кремния с дифенольными производными. Энергия системы // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14, № 1. С. 113–117.

15. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование энергии связывания в гликозидах кверцетина и аномера D-глюкопиранозы или L-рамнопиранозы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. С. 313–316.

Информация об авторах

С. Г. Мамылов – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

И. О. Ломовский – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

О. И. Ломовский – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

References

1. Mamylov, S. G., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I. (2024). Dissociation constants of quercetin. Titration curves. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 44–49. (In Russ.).
2. Migacheva, E. I. & Kuznetsov, A. M. (2016). Raschety metodom funktsionala plotnosti stupenchatogo deprotonirovaniya kvartsetina v vodnyh rastvorah. *Herald of Technological University*, 19(7), 29–31. (In Russ.).
3. Bila, N. I., Bilyj, O. V., Pron'ko, L. M. & Popov, O. A. (2012). About the technique of determining of flavonoids dissociation constants. *Bulletin of Donetsk National University, Series A. Natural Sciences*, (2), 110–114. (In Russ.).
4. Georgievsky, V. P., Rybachenko, A. I. & Kazakov, A. L. (1988). Fiziko-khimicheskie i analiticheskie kharakteristiki flavonoidnykh soedineniy Rostov: Izd.RGU. P. 144. (In Russ.).
5. Lomovsky, O. I., Lomovskiy, I. O. & Orlov, D. V. (2017). Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and extracting plant materials. *Green Chem. Lett. Rev.*, 10(4), 171–185. (In Russ.).
6. Zenkevich, I. G. & Gushchina, S. V. (2009). On the reasons and removal of irreproducibility of dissociation constants of quercetin. *Uspehi sovremennoy estestvoznania*, (9), 10–14. (In Russ.).
7. Zhang, S., Baker, J. & Pulay, P. (2010). A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting pKa Values. 1. *Methodology. J. Phys. Chem. A*, 114, 425–431. (In Russ.).
8. Liptak, M. D. & Shields, G. C. (2001). Accurate pKa Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7314–7319. (In Russ.).
9. Alongi, K. S. & Shields, G. C. (2010). Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article. *Annual Reports in Computational Chemistry*, 6, 113–138. (In Russ.).
10. Vigasina, M. F. & Orlov, R. Yu. (2002). Kvantovo-khimichesky rachat nekotorykh termodinamicheskikh kharakteristik. *Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN*, 20(1). (In Russ.).
11. Pozharov, M. V. & Zakharova, T. V. (2014). Korrelyatsionny analiz constant dissotsiatsii nekotorykh. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 14(2), 13–18. (In Russ.).
12. Frisch, M. J., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E. & Robb, M. A. et al. (2013). Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
13. Tanganov, B. B. (2009). Vzaimodeystviya v rastvorakh elektrolitov: modelirovanie solvatsionnykh processov. M.: Akademiya Estastvoznaniya. P. 141. (In Russ.).
14. Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2017). Modelirovanie vzaimodeystviya oksida kremniya s difenolnymi proizvodnymi. Energiya sistemy. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 14(1), 113–117. (In Russ.).
15. Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2019). Modelling of Bonding Energy in the Glycosides of Quercetin and Anomers of D-Glucopyranose and L-Rhamnopyranose. *Chemistry for Sustainable Development*, 27, 279–282.

Information about the authors

S. G. Mamylov – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

I. O. Lomovsky – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Head of Laboratory, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

O. I. Lomovsky – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 08.06.2024; одобрена после рецензирования 17.07.2024; принята к публикации 01.08.2024.

The article was received by the editorial board on 08 June 24; approved after reviewing 17 July 24; accepted for publication 01 Aug. 24.