

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:544.165:548.58

БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА
В ПРИСУТСТВИИ ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТА¹

© 2020 г. О. А. Голованова*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр-т Мира, 55а, Омск, 644077 Россия

*e-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2019 г.

После доработки 15.10.2019 г.

Принята к публикации 27.10.2019 г.

Проведен синтез карбонатгидроксиапатита (КГА) из прототипа синовии в присутствии хондроитинсульфата. Установлено, что наличие полисахарида в составе модельного раствора не влияет на состав твердой фазы, но способствует уменьшению площади удельной поверхности образцов. Для выявления закономерностей взаимодействия хондроитинсульфата с поверхностью карбонатгидроксиапатита проведен адсорбционный эксперимент и показано, что адсорбция хондроитинсульфата на КГА описывается моделью Ленгмюра. Установлено, что растворение синтезированных образцов в ацетатном буферном растворе (рН 5.5) и 0.9%-ном NaCl является двухстадийным процессом. Образцы, содержащие хондроитинсульфат, имеют более низкие скорости растворения по сравнению с беспримесной твердой фазой.

Ключевые слова: биомиметический синтез, карбонатгидроксиапатит, хондроитинсульфат, адсорбция, резорбция

DOI: 10.31857/S0044457X20030046

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию биокomпозитных материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для реконструкции костных дефектов, образующихся в результате патологических изменений (коксартроз, остеопороз, деформирующий артроз и др.), травм, хирургических вмешательств [1–4]. Такие материалы должны обладать биосовместимостью с костной тканью человека. Традиционно в ортопедии используется керамика на основе гидроксиапатита (ГА), который в химическом плане наиболее близок к минеральной составляющей костной ткани. Материалы на его основе не вызывают отрицательных реакций организма и биологически активны в отношении интеграции с костной тканью [5–7].

На сегодняшний день определяющим стал подход регенеративной медицины, основанный на применении биоматериалов, способных инициировать регенерацию костной ткани и замещаться вновь образованной [5, 6, 8]. Перспективными в этом плане являются композиты на основе карбонатгидроксиапатита (КГА) с выполняющими роль матрицы органическими полимерами, которые

сочетают в себе структуру и свойства натуральной кости человека [9–11]. В качестве органической компоненты композитов особый интерес представляют полисахариды. Они являются высокоэластичными, биосовместимыми и обладают адгезией к хрящевой ткани [12].

Согласно литературным данным, гетерополисахарид хондроитинсульфат (ХС) является самым распространенным гликозаминогликаном в организме человека [13]. Он обладает уникальными физико-химическими свойствами, улучшает кровоток в синовиальной ткани и субхондральной зоне кости, что приводит к стабилизации показателей обмена хряща, замедляет ее резорбцию, уменьшает потерю кальция, улучшает фосфорно-кальциевый обмен в хрящевой ткани, ускоряет процессы ее восстановления, а также тормозит процессы разрушения хрящевой и соединительной тканей [14, 15].

Известно, что хондроитинсульфат принимает участие в формировании костной ткани, однако его роль в данном процессе изучена недостаточно [15, 16]. При этом представляется возможным получение в ходе “мокрого” синтеза композитов, включающих КГА и ХС.

Целью настоящей работы является синтез твердых фаз, формирующихся из прототипа синовиальной жидкости (синовии) человека в при-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20030046 для авторизованных пользователей.

сутствии ХС и изучение их физико-химических свойств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Синтез КГА осуществляли из модельной среды, приближенной по ионно-электролитному составу, рН и ионной силе к синовиальной жидкости человека, по методике [17]. Эксперименты проводили из раствора при пятидесятикратном пересыщении по осадкообразующим ионам Ca^{2+} и HPO_4^{3-} по сравнению с физиологическим значением данного параметра для синовии. Для приготовления модельных растворов использовали соли $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , KCl , Na_2SO_4 и NaCl марки “ч. д. а.” Содержание ХС в модельном растворе варьировали от 0.5 до 2.5 г/л с шагом 0.5 г/л. Раствор, содержащий катионы, приливали к раствору с анионами и полисахаридом со скоростью 5 мл/мин. Кислотность модельной системы поддерживали 10%-ным раствором HCl ($\text{pH} 7.40 \pm 0.05$). Синтез проводили при комнатной температуре ($t = 22\text{--}25^\circ\text{C}$). Образовавшийся осадок выдерживали под маточным раствором в течение 7 сут (время было установлено в ходе предыдущих экспериментов), затем отфильтровывали, промывали водой и сушили при 80°C до полного удаления химически несвязанной воды, после чего взвешивали и исследовали физико-химическими методами анализа.

Количественное определение ХС в твердой фазе осуществляли по разности начальных и конечных концентраций полисахарида в модельном растворе. Для определения концентрации ХС использовали анализ, основанный на цветной реакции D-глюкуроновой кислоты до 5-карбоксихромофора и цветной реакции последнего с карбазолом с получением интенсивно окрашенного фиолетового комплекса и их последующем спектрофотометрическом определении. Для измерений использовали спектрофотометр ПЭ-5400УФ ($\lambda = 530 \pm 2 \text{ нм}$) [18].

Фазовый состав полученных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance Bruker). Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF для порошковой дифракции. Расчет размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) проводили при помощи программы TOPAS 3.0 (Bruker). Погрешность не превышала 5%.

ИК-спектры осадков регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2202. Пробы готовили прессованием таблеток с КВг. Морфологию и особенности строения поверхности твердых фаз исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM-6610LV Jeol. Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе

СТА-449С Netzsch. Пробы прокаливали в платиновых тиглях на воздухе от 25 до 1000°C со скоростью 10 град/мин. Количественные данные массовых потерь при отжиге получены с помощью программного обеспечения Proteus 7.10. Удельную поверхность образцов исследовали по методике одноточечной адсорбции азота при 77.4 К на адсорбционном приборе Сорбтометр производства ООО “Катакон” (Россия). Расчет полученных величин $S_{\text{уд}}$ выполнен по методу БЭТ.

Для проведения адсорбционного эксперимента навески синтезированного без хондроитинсульфата КГА массой 0.3 г заливали растворами ХС разной концентрации (0.025–0.25 мас. %), устанавливали рН 7.40 ± 0.05 , встряхивали в течение 30 мин и оставляли на 48 ч. Затем содержимое колб фильтровали и определяли содержание полисахарида в фильтрате. Для установления уравнения, описывающего адсорбцию, проводили обработку экспериментальных данных с позиции теории Ленгмюра и теории Фрейндлиха [19].

Для моделирования активной и пассивной фаз резорбции образцы растворяли при постоянном перемешивании в ацетатном буфере (рН 5.5) и в 0.9%-ном растворе хлорида натрия (рН 7). По методу прямой потенциометрии фиксировали значения рСа в растворе с использованием иономера И-160М. Полученные зависимости обрабатывали с помощью регрессионного анализа (программный пакет SigmaPlot 12.5) [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов, полученных из прототипа синовиальной жидкости, методом РФА показало, что присутствие ХС в модельном растворе не влияет на фазовый состав твердой фазы (рис. 1). Все образцы представлены гидроксиапатитом.

Кристаллографические параметры образцов, синтезированных в присутствии ХС, близки к таковым для стехиометрического апатита (табл. 1). С ростом содержания добавки полисахарида наблюдается уменьшение параметра a и увеличение параметра c по сравнению с беспримесным образцом. Размеры кристаллитов полученных образцов вдоль направления [001] составляют 20–22 нм. Данные табл. 1 обработаны статистически с вероятностью $P = 0.95$ и выявлено, что размеры кристаллитов принадлежат одной генеральной совокупности. Характеристики кристаллической решетки образцов, полученных в присутствии ХС, близки к таковым для нестехиометрических карбонатсодержащих кальцийдефицитных гидроксиапатитов (например, JCPDS № 46-0905), составляющих минеральную основу костной ткани человека [4, 6, 17].

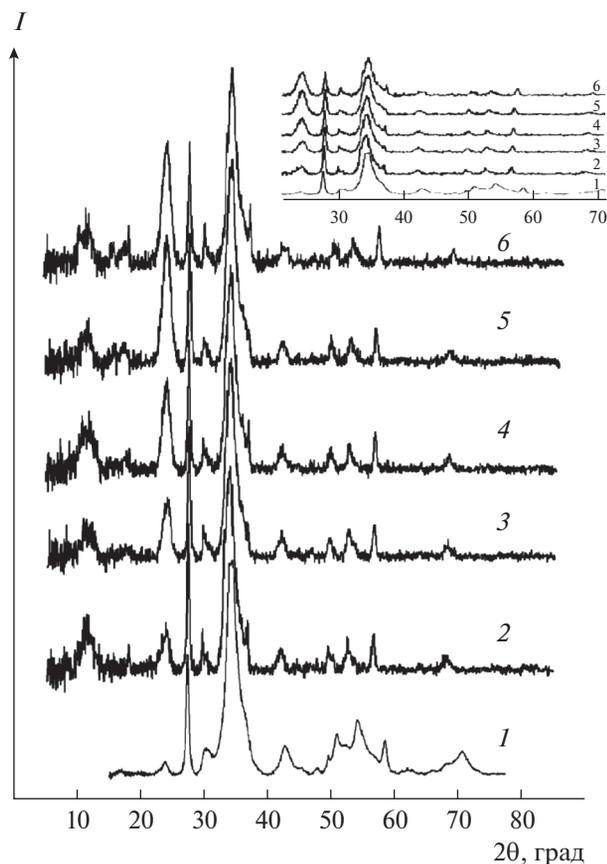


Рис. 1. Дифрактограммы образцов при содержании ХС 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5) и 2.5 г/л (6).

Предположение о включении групп CO_3^{2-} в состав осажденного ГА подтверждается данными ИК-фурье-спектроскопии (рис. 2). Так, в спектрах всех полученных образцов наблюдаются валентные ($\nu(\text{H}_2\text{O})$ при $3400\text{--}3440\text{ см}^{-1}$) и деформационные ($\delta(\text{H}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H})$ при $1610\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) колебания H_2O ; асимметричные валентные и деформационные колебания иона PO_4^{3-} ($\nu_3(\text{P}\text{--}\text{O})$ при $1030\text{--}1090\text{ см}^{-1}$, $\nu_4(\text{O}\text{--}\text{P}\text{--}\text{O})$ при $605\text{--}564\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2(\text{O}\text{--}\text{P}\text{--}\text{O})$ при $470\text{--}475\text{ см}^{-1}$); дублет асиммет-

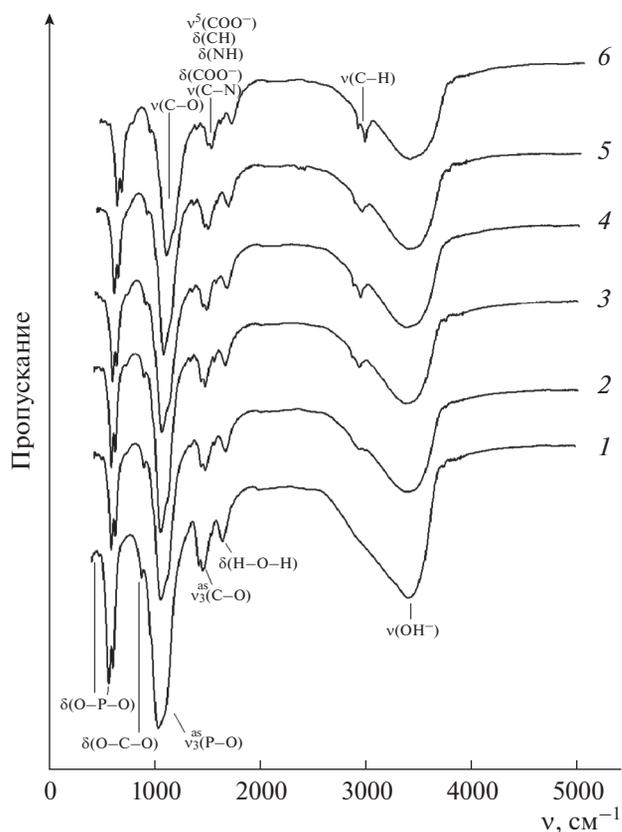


Рис. 2. ИК-спектры образцов при содержании ХС 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5) и 2.5 г/л (6).

ричных валентных колебаний связи $\nu_3(\text{C}\text{--}\text{O})$ при $1422, 1460\text{ см}^{-1}$ и деформационное колебание $\nu_2(\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O})$ при 875 см^{-1} в CO_3^{2-} , указывающие на механизм замещения фосфатных тетраэдров карбонат-ионами в структуре полученных ГА по Б-типу [20–24].

На присутствие в составе синтезированных образцов ХС указывают моды колебаний органических группировок, см^{-1} : $1032\text{--}1037$ – валентные $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ пиранового цикла; $1422\text{--}1440$ – симметричные валентные $\nu_s(\text{COO}^-)$; 1460 – деформа-

Таблица 1. Кристаллографические параметры решетки, размеры кристаллитов и удельная поверхность КГА

C_{XC} , г/л	a , Å	c , Å	c/a	D , нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
0	9.459 ± 0.002	6.874 ± 0.002	0.727	21.6	130 ± 7
0.5	9.416 ± 0.005	6.881 ± 0.005	0.731	21.3	128 ± 6
1.0	9.418 ± 0.005	6.884 ± 0.005	0.731	20.8	103 ± 5
1.5	9.412 ± 0.005	6.884 ± 0.005	0.731	20.8	100 ± 5
2.0	9.412 ± 0.005	6.884 ± 0.005	0.731	20.8	97 ± 5
2.5	9.416 ± 0.005	6.882 ± 0.005	0.731	20.7	88 ± 4
Костная ткань	9.410	6.891	0.732	5–10	–

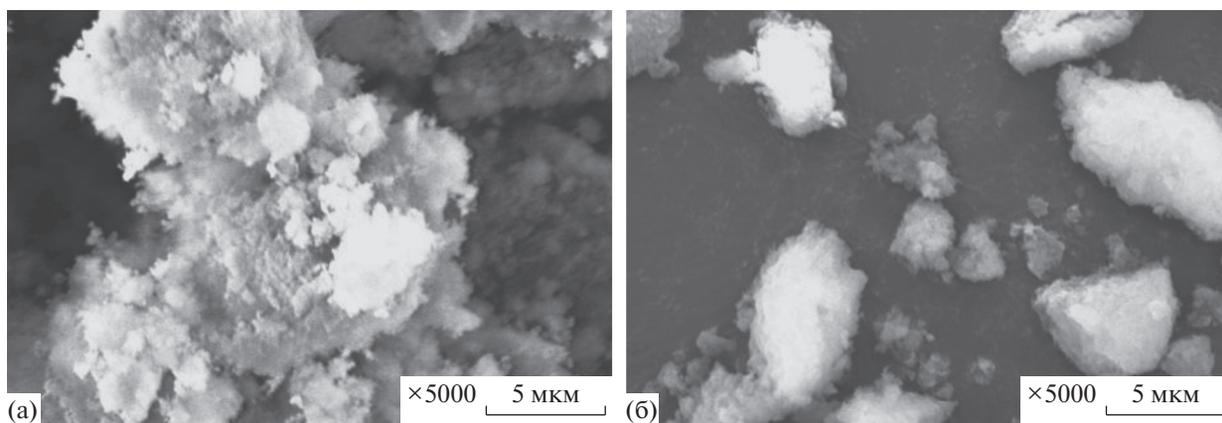


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов при содержании ХС 0 (а) и 2.0 г/л (б) (увеличение $\times 5000$).

сионные метильных $\delta(\text{CH})$ и метиленовых групп $\delta(\text{CH}_2)$; 1507–1543 – деформационные $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{COO}^-)$, валентные $\nu(\text{C}-\text{N})$ амида II; 1715–1798 – асимметричные валентные $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ сложноэфирных групп; 2800–3600 – валентные $\nu(\text{C}-\text{H})$; 3420–3600 – $\nu(\text{OH}^-)$, ассоциированные внутримолекулярными водородными связями, а также асимметричные и симметричные колебания OSO_3 -группы (1230 и 1067 cm^{-1}) [11, 25].

С увеличением содержания ХС можно отметить уменьшение интенсивности дублета полосы поглощения связей $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ в ионе PO_4^{3-} (564–610 cm^{-1}), косвенно характеризующего содержание фосфат-ионов в составе твердой фазы. Кроме того, можно отметить увеличение количества полос поглощения органических групп в интервале 2700–4000 cm^{-1} , что указывает на большее содержание полисахарида в составе осадка.

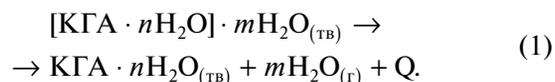
Исследование морфологии и особенностей строения поверхности твердых фаз выполнено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 3). Видно, что беспримесный образец представляет собой конгломераты частиц неправильной формы размером 0.2–200 мкм и имеет пористую поверхность (рис. 3а). На снимках образца, полученного в присутствии 2.0 г/л ХС, наблюдается уменьшение размера частиц до 0.2–100 мкм, а поверхность становится менее пористой (рис. 3б).

Методом БЭТ установлено, что увеличение добавки ХС в составе исходного раствора способствует уменьшению площади удельной поверхности образцов (табл. 1). Данные табл. 1 обработаны статистически с вероятностью $P = 0.95$ и выявлено, что полученные значения не принадлежат одной генеральной совокупности. Таким образом, с увеличением содержания полисахарида в исходном растворе наблюдается уменьшение площади удельной поверхности образцов. Такое влияние

на поверхностные свойства твердой фазы может быть связано с менее пористой поверхностью образцов, полученных в присутствии ХС [25–28]. Это подтверждает сделанное ранее предположение по данным РЭМ.

Для установления механизма взаимодействия ХС с поверхностью КГА проведен адсорбционный эксперимент. В результате обработки полученных изотерм сорбции были рассчитаны значения молекулярной (Γ) и предельной адсорбции (Γ_∞), а также степень заполнения поверхности адсорбента. После обработки данных адсорбционных экспериментов получены уравнения, описывающие адсорбцию ХС на поверхности КГА с позиции теории Лэнгмюра и теории Фрейндлиха (рис. S1, табл. 2). Установлено, что адсорбция ХС при pH 7.4 имеет хорошую корреляцию в линейных координатах обеих моделей, но лучшее значение R^2 характерно для изотермы в соответствии с моделью Ленгмюра, что указывает на образование мономолекулярного слоя на поверхности ГА [19, 28].

Термический анализ образцов в температурном интервале 25–1000°C позволил выделить четыре этапа, соответствующих превращениям разных по природе составляющих (рис. 4). Первый этап (25–280°C, эндотермический эффект) характеризуется разложением легколетучих компонентов и удалением адсорбированной воды:



Второй этап (280–470°C, экзотермический эффект) сопровождается удалением хондроитинсульфата ($t_{\text{пл}} \approx 225^\circ\text{C}$) и структурно связанной кристаллизационной воды по схеме [27]:

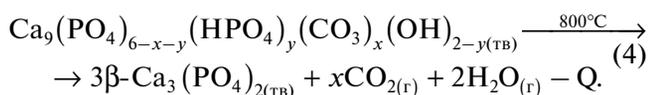
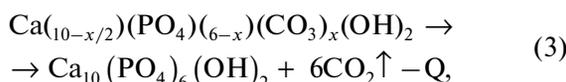


На третьем этапе (470–750°C, экзотермический эффект) происходит десорбция кристаллизационной воды, на четвертом этапе (750–

Таблица 2. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра для адсорбции хондроитинсульфата на КГА

Модель Фрейндлиха					
Уравнение	1/n	n	lnK	K	R ²
$y = 0.257x + 1.897$	0.257	3.891	1.897	6.67	0.910
Модель Ленгмюра					
Уравнение	1/Γ _∞ , кг/моль	Γ _∞ , моль/кг	1/b Γ _∞ , кг/моль	b	R ²
$y = 0.214x + 0.004$	0.214	4.684	0.004	53.37	0.980

1000°C) – преобразование КГА в стехиометричную фазу ГА (3) или β-Ca₃(PO₄)₂ (4) [7, 20]:



Установлено, что термическое преобразование образцов, полученных в присутствии полисахарида, сопровождается наибольшими термическими эффектами на втором и третьем этапах. Из рис. 4 и табл. S3 видно увеличение общей потери массы с ростом содержания ХС. Поэтапное удаление химически связанной воды (этап 3) у образцов, содержащих ХС, проявляется в виде двух пиков на кривых ДТГ при температурах 510 и 710°C.

Важным свойством веществ, рассматриваемых в качестве биоматериалов для инженерии костной ткани, является их способность к растворению при контакте с биологическими жидкостями. Для оценки данной характеристики проведено их растворение в растворителях, подобранных с учетом условий резорбции *in vivo*. Исследование растворения образцов в ацетатном буферном рас-

творе (рН 5.5) проведено для моделирования активной фазы резорбции остеокластами (рис. 5).

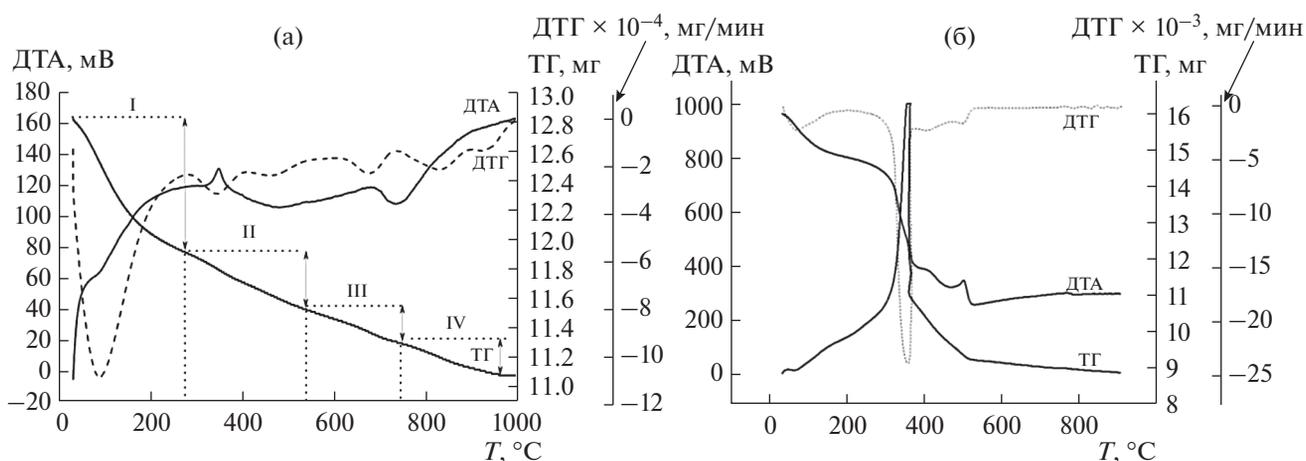
Для определения скорости растворения осадков все кинетические кривые проанализированы с помощью регрессионного анализа [6, 17]. Установлено, что процесс растворения образцов является двухстадийным. На начальном участке кривых зависимость концентрации ионов кальция в растворе от времени $C(\tau) = -\lg C_{\text{Ca}^{2+}}$ описывается линейной функцией. Истинная скорость для линейной зависимости определяется как тангенс угла наклона прямой.

Следующая стадия процесса растворения образцов в ацетатном буфере характеризуется экспоненциальной зависимостью:

$$C(\tau) = C_0 + C_m e^{b\tau},$$

где C_0 – условная начальная концентрация, C_m – концентрация насыщения, b – коэффициент, τ – время.

Данная зависимость соответствует кинетике первого порядка [29]. В качестве количественной меры скорости растворения на данном этапе можно рассматривать условную начальную концентрацию.

**Рис. 4.** Термограммы образцов при содержании ХС 0 (а) и 2.0 г/л (б).

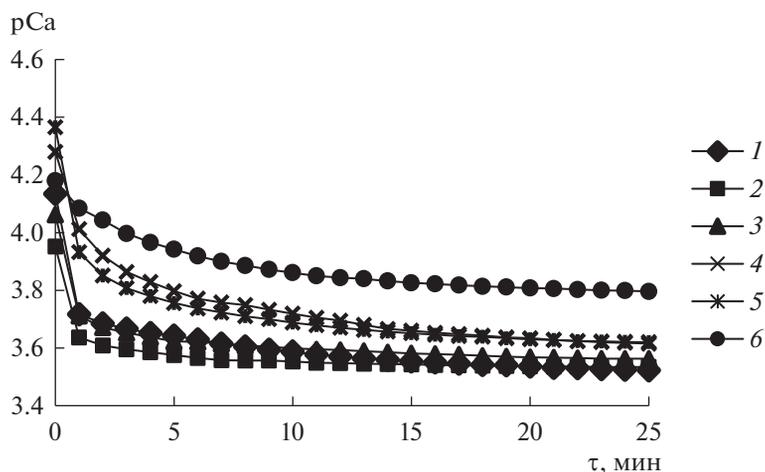


Рис. 5. Кривые растворения образцов в ацетатном буферном растворе при содержании ХС 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4), 2 (5) и 2.5 г/л (6).

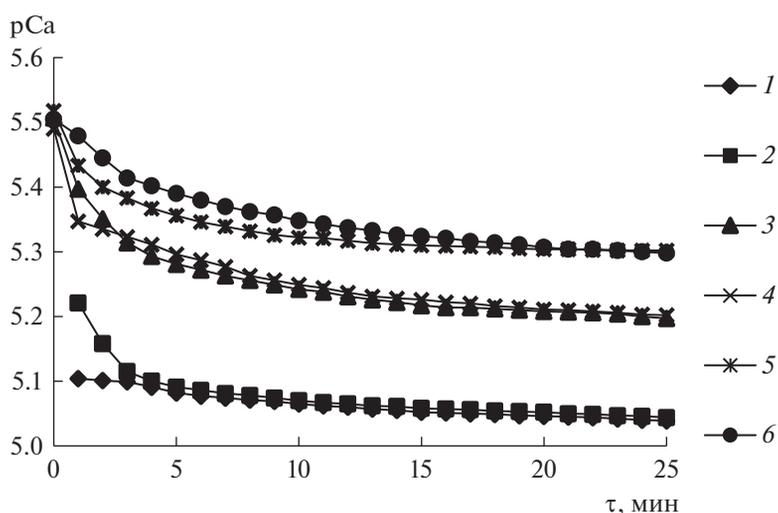


Рис. 6. Кривые растворения образцов в 0.9%-ном растворе NaCl при содержании ХС 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4), 2 (5) и 2.5 г/л (6).

На линейном и экспоненциальном участках полученной зависимости (табл. S4) наблюдается уменьшение скорости растворения образцов с увеличением содержания ХС в исходном модельном растворе. Полученные результаты можно объяснить тем, что данный полисахарид обладает высокой связывающей способностью по отношению к ионам Ca^{2+} , при этом катионы взаимодействуют с отрицательно заряженным ХС, находящимся в ионизированном состоянии, с образованием устойчивого соединения, что препятствует их выделению в раствор [11, 14, 30]. Таким образом, увеличение добавки ХС способствует уменьшению скорости растворения синтезированных образцов.

Растворение образцов в 0.9%-ном растворе NaCl изучали для моделирования пассивной фазы резорбции (рис. 6).

Обработка кинетических кривых с помощью регрессионного анализа показала, что в 0.9%-ном растворе NaCl скорость растворения образцов уменьшается с увеличением содержания ХС (табл. S5). Полученные данные, как и в случае растворения образцов в ацетатном буферном растворе, можно объяснить взаимодействием катионов Ca^{2+} с полисахаридом [11, 14, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен КГА из прототипа синовии в присутствии ХС. Установлено, что наличие полисахари-

да в модельном растворе не влияет на размеры формирующихся кристаллитов, но приводит к уменьшению площади удельной поверхности образцов за счет уменьшения их пористости. Выявлено, что адсорбция хондроитинсульфата на КГА подчиняется уравнению Ленгмюра. При термической обработке образцов зафиксированы максимальные термические эффекты в диапазоне температур 340–350°C. Данные динамического растворения в ацетатном буфере и 0.9%-ном растворе NaCl показали, что скорость резорбции образцов уменьшается с увеличением содержания ХС в исходном модельном растворе.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Линейные изотермы адсорбции хондроитинсульфата на КГА по Ленгмюру (а) и Фрейндлиху (б).

Таблица S2. Потеря массы (Δm) на четырех этапах термопреобразований образцов при варьировании исходной концентрации хондроитинсульфата.

Таблица S3. Кинетика растворения образцов в ацетатном буфере на начальном и конечном участке в зависимости от содержания хондроитинсульфата в модельном растворе.

Таблица S4. Характеристики растворения образцов в 0.9%-ном растворе NaCl на начальном и конечном участке в зависимости от содержания хондроитинсульфата в модельном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jabr S. Al-Sanabani, Ahmed A. Madfa, Fadhel A. Al-Sanabani* // Int. J. Biomater. 2013. V. 2013. P. 12.
2. *Dorozhkin S.V.* // Mater. Sci. Eng. 2015. V. 55. P. 272.
3. *Ebrahim M., Bortelho M.* // J. Data Brief. 2017. V. 10. P. 93.
4. *Epple M., Ganesan K., Heumann R. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 1. P. 18.
5. *Горшенев В.Н., Ершов Ю.А., Телешев А.Т. и др.* // Медицинская техника. 2014. № 1. С. 30.
6. *Баринев С.М.* // Успехи химии. 2010. № 1. С. 15.
7. *Гудимов Н.В., Беляков А.В.* // Высокотемпературные материалы и технологии 2016. Т. 30. № 7. С. 32.
8. *Сафронова Т.В., Путляев В.И.* // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. № 4. С. 24.
9. *Bourgeat-Lami E.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2002. V. 2. № 1. P. 1.
10. *Rasskazova L.A., Lytkina D.N., Shapovalova Y.G. et al.* // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1085. P. 394.
11. *Пономарева Н.И., Попрыгина Т.Д., Карпов С.И. и др.* // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 82.
12. *Захаров Н.А., Сенцов М.Ю.* // Краткие сообщения. Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 178.
13. *Watanabe H., Ikoma T., Chen G. et al.* // Key Eng. Mater. 2006. V. 309. P. 533.
14. *Шкарина Т.Н., Исаева И.В., Ковалева С.В. и др.* // Фармация. 2007. № 3. С. 42.
15. *Панасюк А.Ф., Ларионов Е.В.* // Научно-практическая ревматология. 2000. № 2. С. 12.
16. *Moldovan L., Craciunescu O., Oprita E. et al.* // Roumanian Biotechnol. Lett. 2009. V. 14. № 3. P. 4459.
17. *Gerk S.A., Golovanova O.A., Odazhiu V.N.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 305. <https://doi.org/10.1134/S0020168518030044>
18. *Шкарина Т.Н., Исаева И.В., Ковалева С.В. и др.* // Фармация. 2007. № 3. С. 42.
19. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. М.: Юрайт, 2017. 444 с.*
20. *Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M., Zorina et al.* // J. Molecular Structure. 2011. T. 992. № 1–3. P. 9.
21. *Rodicheva G.V., Orlovsky V.P., Privalov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 11. P. 1631.
22. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Pletnev R.N.* // Dokl. Chemistry. 2007. V. 413. № 2. P. 86.
23. *Shi J., Klocke A., Zhang M. et al.* // Eur. J. Mineral 2005. V. 17. P. 769. <https://doi.org/10.1127/09351221/2005/0017-0769>
24. *Solonenko A.P., Golovanova O.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1228.
25. *Fadeeva T.V., Golovanova O.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 847.
26. *Cao G.* Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and application. London: Imperial College Press, 2010. 581 p.
27. *Malikova T.V., Golovanova O.A., Chikanova E.S.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 9. P. 957.
28. *Голованова О.А., Головченко К.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1714.
29. *Романовский Б.В.* Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006. 416 с.
30. *Uchisawa H., Okuzaki B., Ichita J. et al.* // ICS. 2001. V. 1223. P. 205.