Научная статья УДК 548.3

DOI: 10.14529/chem250305

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ БЕНЗОАТА МЕДИ

А.А. Осипов $^{1 \bowtie}$, А.Н. Ефремов 1 , С.А. Найфер m^{1} , К. Раджакумар 1 , Д.В. Спиридонов a^{2} , Д.А. Жеребцов 1

1 Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Аннотация. В ходе проведения сольвотермального синтеза (в растворе ДМСО/1,4-диоксан) между диацетилендибензойной кислотой, нитратом меди(II) и бензойной кислотой был получен новый металл-органический координационный полимер [Cu(benz)₂(dioxane)] dioxane (1). Структура соединения 1 впервые решена с помощью данных рентгеноструктурного анализа. Основные детали решения структуры и параметры эксперимента: $C_{20}H_{22}CuO_7$, M 437.91; пространственная группа – P4/ncc, a = b = 14,4008(1) Å, c = 19,3459(3) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, V = 4012,01(8) Å³, F(000) = 1816,0, koэффициент поглощения $\mu = 1,876 \text{ мм}^{-1}$, размеры кристалла $0,12 \times 0,11 \times 0,09 \text{ мм}$, интервалы индексов отражений $-16 \le h \le 14, -13 \le k \le 18, -24 \le l \le 21$, всего отражений 10916, независимых отражений 2096, $R_{int} = 0,0269$, остаточная электронная плотность 0,32/-0,31 е/Å 3 . В состав ячейки входят один бензоат-анион, два независимых катиона меди, две молекулы 1,4-диоксана. Четыре мостиковых бензоат-иона связывают два катиона меди, которые имеют координационное число, равное шести, и соответствующий координационный полиэдр – октаэдр. Связи С-О в бензоат-анионе очень близки по длине и равны 1,252 и 1,253 Å, что означает высокую степень смешения между одинарной и двойной связью в карбоксильной группе. В структуре присутствуют два типа молекул 1,4-диоксана: координированные с металлом и заключенные в полости структуры. Координированные мостиковые молекулы связывают группировки Cu₂(benz)₄ в одномерные цепи с использованием обоих атомов кислорода диоксана. Эти цепи в структуре располагаются параллельно друг другу с образованием полостей между ними, в которых располагаются свободные молекулы 1,4-диоксана. Наличие этих пор позволяет рассматривать соединение 1 как металл-органический координационный полимер.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, структура, рентгеноструктурный анализ, бензоат-ионы, 1,4-диоксан

Благодарности. Структурное исследование образца **1** выполнено в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ в рамках проекта 125021702335-5.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00045.

Для цитирования: Синтез и строение металл-органического координационного полимера на основе бензоата меди / А.А. Осипов, А.Н. Ефремов, С.А. Найферт и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 64–70. DOI: 10.14529/chem250305

Original article

DOI: 10.14529/chem250305

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF AN ORGANOMETALLIC COORDINATION POLYMER BASED ON COPPER BENZOATE

A.A. Osipov^{1⊠}, A.N. Efremov¹, S.A. Nayfert¹, K. Rajakumar¹, D.V. Spiridonova², D.A. Zherebtsov¹

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. A new organometallic coordination polymer [Cu(benz)₂(dioxane)] dioxane (1) has been synthesized by solvothermal method (in DMSO/1,4-dioxane solution) with the use of reaction between

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия [™] aaosipov @susu.ru

² St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

[™]aaosipov@sūsu.ru

[©] Осипов А.А., Ефремов А.Н., Найферт С.А., Раджакумар К., Спиридонова Д.В., Жеребцов Д.А., 2025.

diacetylenedibenzoic acid, copper(II) nitrate, and benzoic acid. The main structural details and experimental parameters: $C_{20}H_{22}CuO_7$, M 437.91; space group – P4/ncc, a=b=14.4008(1) Å, c=19.3459(3) Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, V = 4012.01(8) Å3, F (000) = 1816.0, absorption coefficient $\mu=1.876$ mm⁻¹, crystal size $0.12\times0.11\times0.09$ mm, reflection index intervals -16 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 18, -24 \leq 1 \leq 21, total reflections 10916, independent reflections 2096, $R_{int}=0.0269$, residual electron density 0.32/-0.31 e/ų. The cell consists of one benzoate anion, two independent copper cations, and two molecules of 1,4-dioxane. Four bridging benzoate ions bond two copper cations, with coordination number equaling six and an octahedron as the corresponding coordination polyhedron. The C–O bonds in the benzoate anion are very close in length, namely, 1.252 and 1.253 Å, indicating a high degree of mixing between single and double bonds in the carboxyl group. Two types of 1,4-dioxane molecules are present in the structure: the first ones are coordinated to the metal and the second ones are enclosed in the structure cavities. The coordinated bridging dioxane molecules link the $Cu_2(benz)_4$ clusters into 1D chains using both oxygen atoms of dioxane. These chains in the structure are arranged parallel to each other with cavities formed between them, in which free molecules of 1,4-dioxane are located. The presence of these pores makes it possible to consider compound 1 as an organometallic coordination polymer.

Keywords: organometallic frameworks, structure, X-ray diffraction analysis, benzoate ions, 1,4-dioxane

Acknowledgments. The structural study of sample 1 was performed in the Center for X-ray Diffraction Research Methods at St. Petersburg State University Science Park as part of project 125021702335-5. The research was performed thanks to the grant of the Russian Science Foundation No. 23-13-00045.

For citation: Osipov A.A., Efremov A.N., Nayfert S.A., Rajakumar K., Spiridonova D.V., Zherebtsov D.A. Synthesis and structure of an organometallic coordination polymer based on copper benzoate. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. 2025;17(3): 64–70. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250305

Введение

В настоящее время переживает подъем интерес к металл-органическим каркасам (МОК, MOF, metal-organic frameworks) [1, 2]. Данные вещества представляют собой координационные полимеры, состоящие из катионов металлов и связанных с ними органических лигандов (линкеров), образующих пористую структуру.

Основными областями применения МОК являются селективная сорбция веществ (избирательная сорбция *п*-алканов [3], сорбция поллютантов [4, 5] и др.), хранение газов (водорода [6, 7], метана [8, 9], углекислого газа [10]), катализ гетерогенных реакций [11, 12], применение в сенсорных материалах [13, 14], применение в медицине [15, 16]. Наиболее часто в качестве линкеров в МОК применяются производные терефталевой кислоты (2-иодтерефталевая кислота [17, 18], 2,5-дииодтерфенилдикарбоновая кислота [19] бифенилдикарбоновая [20]. Амины, такие как бипиридилы [21] и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан [22], также используются при синтезе МОК в качестве вспомогательных линкеров, обеспечивающих связывание двумерных слоев в трехмерную сеть.

Ранее нами были синтезированы линкеры [23, 24] и МОК на основе 5,5'-(бута-1,3-диин-1,4-диил) δuc (2-гидроксибензойной кислоты) (диацетилендисалициловой) [25], 4,4'-(бута-1,3-диин-1,4-диил) дибензойной кислоты (диацетилендибензойной) [26], гексабром-[1,1':4',1"-терфенил]-4,4"-дикарбоновой (гексабромтерфенилдикарбо-новой) [27] кислот, а также МОК на основе нитрата меди и 4,4'-бипиридила [28]. В ходе данной работы был получен металл-органический кар-кас – [Cu(benz)dioxane]_n(1), где benz – бензойная кислота, dioxane – 1,4-диоксан.

Экспериментальная часть

Синтез диацетилендибензойной кислоты (DADBA) был выполнен в соответствии с методикой [24]. В работе использовались также диметилсульфоксид квалификации «хч» и $Cu(NO_3)$ 2*3 H_2O квалификации «чда».

Синтез [Cu(benz)₂(dioxane)]• dioxane (1). В стеклянную ампулу поместили 0,014 г (0,048 ммоль) диацетилендибензойной кислоты, 0,012 г (0,050 ммоль) Cu(NO₃)₂• $3H_2O$, 0,060 г (0,49 ммоль) бензойной кислоты, 1 мл 1,4-диоксана и 1 каплю диметилсульфоксида. Ампулу запаяли и выдержали в течении 3 ч при 100 °C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1 °C/ч. По окончанию программы в ампуле выросли синие кристаллы, которые были пригодны для рентгеноструктурного анализа. Выход: 0,005 г.

Рентгеноструктурное исследование соединения **1** проведено с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE (CuK α , λ = 1.54184 Å). Первичная обработка экспериментальных данных, поправка на поглощение, введенная при помощи алгоритма SCALE3 ABSPACK, выполнены в пакете программ CrysAlisPro [29]. Структура **1** была решена с использованием программ Olex2 [30], SHELXT [31] и уточнены в анизотропном приближении смещений для всех атомов, кроме водорода с помощью программы SHELXL [32]. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели «наездника».

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2391427 для 1; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Кристаллографические параметры структур и данные дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поверхность Хиршфельда для 1 была построена с помощью программы *CrystalExplorer17* [33].

Таблица 1 Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Брутто-формула	$C_{20}H_{22}CuO_7$
Молекулярная масса	437,91
Температура, К	100
Сингония	тетрагональная
Пр. гр.	P4/ncc
a, Å	14,4008(1)
b, Å	14,4008(1)
c, Å	19,3459(3)
α, β, γ, град.	90
Объем ячейки V , $Å^3$	4012,01(8)
Z	8
ρ _{расч} , г/см ³	1,450
Коэффициент поглощения µ, мм ⁻¹	1,876
F (000)	1816,0
Размер кристалла, мм	$0,12 \times 0,11 \times 0,09$
Излучение	$Cu K\alpha (\lambda = 1,54184)$
Диапазоны индексов	$-16 \le h \le 14, -13 \le k \le 18, -24 \le l \le 21$
Общее количество рефлексов	10916
Независимые рефлексы	2096 [$R_{\text{int}} = 0.0269$, $R_{\text{sigma}} = 0.0223$]
Данные / ограничения / параметры	2096/192/197
F^2	1,100
R-факторы по $I \ge 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0554$, w $R_2 = 0.1457$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0611$, $wR_2 = 0.1496$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	0,32/-0,31

Обсуждение результатов

Целью работы являлось получение МОК на основе диацетилендибензойной кислоты и меди, предполагаемая роль бензойной кислоты в этом синтезе — добавка, повышающая растворимость и качество кристаллов, который наряду с DADBA координируется в растворе с медью, а затем уступает место двухосновной кислоте DADBA, соли которой должны быть менее растворимы. Вместо ожидаемого продукта был получен координационный полимер [Cu(benz)₂(dioxane)]· dioxane (1).

Соединение **1** кристаллизуется в тетрагональной ячейке (P4/ncc, Z = 8). Структура описывается двумя независимыми катионами меди, двумя молекулами 1,4-диоксана и одним бензоатионом. Бензоат-ион разупорядочен по двум положениям ввиду поворота бензольного кольца, однако суммарный угол поворота остается таким, что карбоксильная группа лежит в одной плоскости с кольцом; связи С–О выравнены по длине и равны 1,252 и 1,253 Å. Два катиона меди находятся вблизи друг друга и соединяются мостиковыми карбоксильными группами. Координационное окружение катионов меди бензоат-анионами достраивается через поворотную ось второго порядка так, что координационное окружение каждого катиона равно 6, а образующийся координационный полиэдр — октаэдр. Такие двухъядерные группировки типичны для карбоксилатов

меди(II) и описаны, например, для комплексных ацетатов [34, 35], координационных полимеров на основе производного *о*-фталевой кислоты и 2,3-нафталиндикарбоновой кислоты [36, 37]. В литературе описан комплекс на основе 2-ацетокси-5-фторбензойной кислоты, меди и пиридина, который имеет схожее с 1 цепочечное строение [38].

В структуре присутствует два типа молекул 1,4-диоксана. Первый тип является мостиковым лигандом и соединяет соседние кластеры $Cu_2(benz)_4$ в одномерную координационную цепь посредством координации атомами кислорода 1,4-диоксана на Cu^{2+} . Координированные молекулы 1,4-диоксана разупорядочены по четырем положениям (рис. 1a). Второй тип представляет собой заключенные в полости структуры молекулы 1,4-диоксана, находящиеся в полостях между цепочками координационного полимера (рис. 1b). Координационные цепи упаковываются в одном направлении таким образом, что между цепями образуются полости (рис. 1b, r). С помощью программы PLATON $Calc\ Solv\ [39]$ был подсчитан объем свободных полостей ($Total\ Potential\ Solvent\ Area$) до ($119\ A^3$, $3,0\ \%$ от общего объема ячейки) и после ($118b\ A^3$, $29,b\ \%$ от общего объема ячейки) виртуального удаления находящихся в полостях молекул 1,4-диоксана.

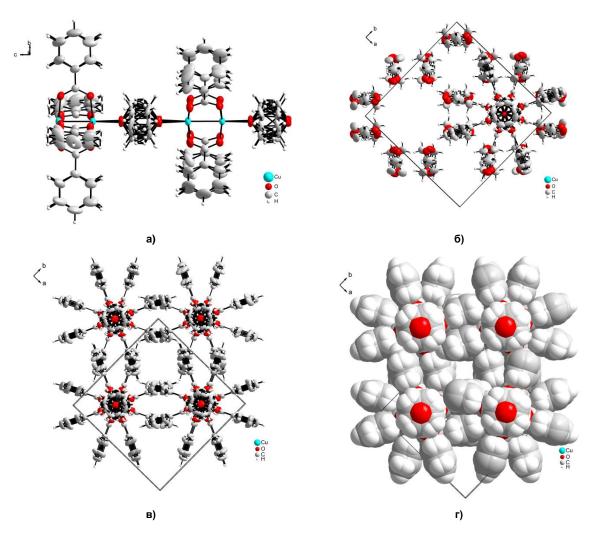


Рис. 1. Строение [Cu(benz)dioxane]_n (1): а – координация молекулами 1,4-диоксана кластера Cu₂(benz)₄;б – изображение несвязанных с металлом молекул 1,4-диоксана; изображение четырех 1D-координационных цепей в шаро-стержневой (в) и пространственной модели (г) (удалены молекулы 1,4-диоксана в полостях структуры)

Для анализа межатомных взаимодействий при образовании кристаллической упаковки была построена поверхность Хиршфельда (ПХ) (рис. 2) для одного кристаллографически независимого бензоат-иона. На поверхности Хиршфельда показываются особенности нормализованного контактного расстояния (d_{norm}), которое является суммой расстояния от точки на ПХ до ближай-

шего ядра за поверхностью с учетом ван-дер-ваальсового радиуса по Бонди [40] (d_e) и расстояния от точки на ПХ до ближайшего ядра внутри поверхности с учетом ван-дер-ваальсового радиуса (d_i). Найденные вклады межатомных контактов приведены в табл. 2. Анализ ПХ показал, что наибольшие площади контактов приходятся на взаимодействия $H\cdots H$, $C\cdots H$, $O\cdots H$. Водородных связей в структуре нет.

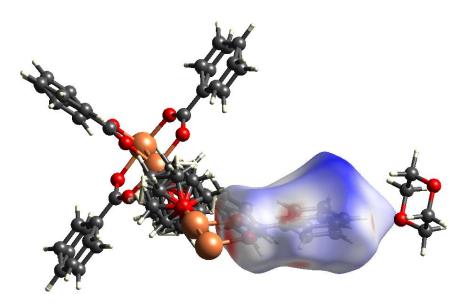


Рис. 2. Поверхность Хиршфельда для бензоат-аниона в соединении 1

Короткие контакты бензоат-анионов в соединении 1

Таблица 2

Контакт	Cu···O	OO	O…C	О…Н	C···C	С…Н	Н…Н
Доля контактов, найденных по поверхности Хиршфельда, %							
Бензоат-анион	5,8	3,6	0,3	15,0	0,2	24,1	51,0

Заключение

В работе синтезирован 1D-координационный полимер [Cu(benz) $_2$ (dioxane)]· dioxane (1), выращен монокристаллический образец и описана его кристаллическая структура. Согласно анализу полученной структуры, соединение 1 имеет поры между одномерными цепями [Cu(benz) $_2$ (dioxane)]. Наличие пор позволяет рассматривать соединение 1 как металлорганический каркас.

Список источников

- 1. Zhou H., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5415. DOI: 10.1039/C4CS90059F.
- 2. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // Science. 2013. V. 341, No. 6149. DOI: 10.1126/science.1230444.
- 3. Bloch E.D., Queen W.L., Krishna R. et al. // Science. 2012. V. 335, No. 6076. P. 1606. DOI: 10.1126/science.1217544.
 - 4. Chen Z., Li Y., Cai Y. et al. // Carbon Res. 2023. V. 2, No. 8. DOI: 10.1007/s44246-023-00041-9.
 - 5. Drout R.J., Robison L., Chen Z. et al. // Trends in Chemistry. 2019. V. 1, No. 3. P. 304.
- 6. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K. et al. // Chemical Reviews. 2011. V. 112, No. 2. P. 782. DOI: 10.1021/cr200274s.
- 7. *Shet S.P.*, *Priya S.S.*, *Sudhakar K. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46, No. 21. P. 11782. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.020.
- 8. *Gándara F., Furukawa H., Lee S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136, No. 14. P. 5271. DOI: 10.1021/ja501606h.

- 9. *He Y.*, *Zhou W.*, *Qian G. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5657. DOI: 10.1039/C4CS00032C.
- 10. *Millward A.R.*, *Yaghi O.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127, No. 51. P. 17998. DOI: 10.1021/ja0570032.
 - 11. Kondo Y., Kuwahara Y., Mori K. et al. // Chem. 2022. V. 8, No. 11. P. 2924.
- 12. *Goda M.*, *Said A.* // J. Mol. Struct. 2024. V. 1311. 138482. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.138482.
- 13. Yuan H., Li N., Fan W. et al. // Advanced Science. 2021. V. 9, No. 6. 2104374. DOI: 10.1002/advs.202104374.
- 14. Zhang L., Zhou Y., Han S. // Angew. Chem. 2020. V. 133, No. 28. P. 15320. DOI: 10.1002/ange.202006402.
- 15. *Duman F.D.*, *Forgan R.S.* // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 3423. DOI: 10.1039/D1TB00358E.
- 16. Zhou Z., Vázquez-Gonzáleza M., Willner I. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 4541. DOI: 10.1039/D0CS01030H.
- 17. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F. et al. // Molecules. 2022. V. 27, No. 4. P. 1305. DOI: 10.3390/molecules27041305.
- 18. Bondarenko M.A., Zaguzin A.S., Abramov P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. P. 61. DOI: 10.1134/S1070328423700689.
- 19. Zaguzin A.S., Sukhikh T., Sokolov M.N. et al. // Inorganics. 2023. V. 11, No. 5. P. 192. DOI: 10.3390/inorganics11050192.
- 20. Zhang W., Yin H., Yu Z. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12, No. 12. P. 2062. DOI: 10.3390/nano12122062.
- 21. *Dubskikh V.A., Kolosov A.A., Lysova A.A. et al.* // Molecules. 2023. V. 28, No. 5. P. 2139. DOI: 10.3390/molecules28052139.
- 22. Rahmani F., Jafariazar Z., Mousavi Z. et al. // Iran. J. Sci. 2024. V. 48. P. 397. DOI: 10.1007/s40995-023-01544-1.
- 23. *Naifert S.A., Osipov A.A., Efremov A.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2024. V. B80. P. 42. DOI: 10.1107/S205252062301017X.
- 24. Rajakumar K., Nekorysnova N.S., Dorovatovskii P.V. et al. // Luminescence. 2024. V.39, No. 1. P. e4678. DOI: 10.1002/bio.4678.
- 25. Rajakumar K., Osipov A.A., Zherebtsov D.A. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2024. V. B80. P. 751. DOI: 10.1107/S2052520624009818.
- 26. *Осипов А.А.*, *Ефремов А.Н.*, *Раджакумар К. и др.* // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 142–148. DOI: 10.14529/chem250113
- 27. Осипов А.А., Найферт С.А., Ефремов А.Н. и др. // ЖСХ. 2025. Т. 66, № 7. 147863. DOI: 10.26902/JSC_id147863.
- 28. Osipov A.A., Nayfert S.A., Rajakumar K. et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. 2024. V. 16, No. 2. P. 168. DOI: 10.14529/chem240219.
- 29. CrysAlisPro Software system, Ver. 1.171.41.118a. Wrocaw, Poland: Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
- 30. *Dolomanov O.V.; Bourhis L.J.; Gildea R.J. et al.* // J. App. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
- 31. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
- 32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/s2053229614024218.
- 33. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54, No. 3. P. 1006. DOI: 10.1107/S1600576721002910.
- 34. *Rao V.M.*, *Sathyanarayana D.N.*, *Manohar H.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. V. 10. P. 2167. DOI: 10.1039/DT9830002167.
 - 35. Pavelcik F. / J. Cryst. Mol. Struct. 1978. V. 8, No. 2. P. 60.
- 36. *Bai F.*, *Ni Y.*, *Jiang Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1131. P. 190. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.11.053.

- 37. Wen J., Hu J., Sañudo E.C. et al. // Aust. J. Chem. 2013. V. 66, No. 8. P. 963. DOI: 10.1071/CH13061.
- 38. E.M. Rustoy, M. Agotegaray, O.E. Piro et al. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65, No. 13. P. 2341. DOI: 10.1080/00958972.2012.691477.
- 39. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr. 2009. V. 65, No. 2. P. 148. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
 - 40. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, No. 3. P. 441. DOI: 10.1021/j100785a001.

Осипов Артем Алексеевич – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: aaosipov@susu.ru.

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremovan@susu.ru.

Найферт Сергей Александрович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник научно-образовательного центра «Цифровая индустрия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: naifertsa@susu.ru.

Раджакумар Кантхапажам – PhD, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kumarkraja84@gmail.com.

Спиридонова Дарья Валерьевна – специалист по рентгенофазовому анализу, Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: daria.spiridonova@spbu.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru.

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2025 г. The article was submitted 21 April 2025.