

УДК 541.64.536.4

Т. В. Пашкова^{1,2}, А. И. Александров¹, М. С. Груздев³, А. В. Пятунин¹

**СТРУКТУРА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИ(ПРОПИЛЕНИМИНОВЫХ) ДЕНДРИМЕРОВ НИЗШИХ ГЕНЕРАЦИЙ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 37/7, 153025 Иваново, Россия. E-mail: pashtavi@yandex.ru

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС РФ,
пр. Строителей, 33, 153040 Иваново, Россия

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия

Методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры жидкокристаллических поли(пропилениминовых) дендримеров нулевой (D_0) и первой (D_1) генераций при ориентирующем воздействии магнитного поля. Анализ дифракционных картин проводили с использованием хоземановской модели паракристалла и кластерной модели Фонка. При определении параметров слоевых структур дендримеров применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. Рассмотрено температурное поведение структурных параметров дендримеров в интервале от комнатной температуры до температуры перехода в изотропный расплав.

Установлено, что в магнитном поле ориентируется только дендример нулевой генерации. Этот дендример способен кристаллизоваться, но при этом наблюдается частичное стеклование образца со структурой предшествующей смектической С-фазы. Наиболее вероятная решетка кристаллической фазы у D_0 ромбическая с параметрами: $a = 39,2 \text{ \AA}$, $b = 9,76 \text{ \AA}$, $c = 14,25 \text{ \AA}$. На элементарную ячейку приходится 4 молекулы. Расчетная плотность составляет $1,09 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа $P2_12_12$. С увеличением номера генерации наблюдается более развитый жидкокристаллический полиморфизм. D_1 образует две смектические фазы F и C типов, но не кристаллизуется, а стеклуется со структурой предшествующей смектической F-фазы. Согласно дифракционно подтвержденным моделям укладки молекул обоих дендримеров в кристаллической и жидкокристаллических фазах, во всех случаях реализуется вытянутая молекулярная конформация. Схемы фазовых превращений дендримеров имеют вид: $Cr \rightarrow 159^\circ\text{C} \rightarrow SmC \rightarrow 274^\circ\text{C} \rightarrow Iso$ для D_0 и $G \rightarrow 55\text{--}66^\circ\text{C} \rightarrow SmF \rightarrow 108^\circ\text{C} \rightarrow SmC \rightarrow 274^\circ\text{C} \rightarrow Iso$ для D_1 . Ход температурных зависимостей структурных параметров дендримеров в окрестностях фазовых переходов $Cr \rightarrow SmC$ для D_0 и $SmF \rightarrow SmC$ для D_1 содержит признаки двухфазного поведения дендримеров (эффект менее выражен у D_1).

Ключевые слова: жидкокристаллические дендримеры, дифракция рентгеновских лучей, структурно-фазовые превращения.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.83

T. V. Pashkova^{1,2}, A. I. Alexandrov¹, M. S. Gruzdev³, A. V. Pyatunin¹

STRUCTURE OF LIQUID CRUSTAL POLY(PROPYLENE IMINE) DENDRIMERS OF THE LOWEST GENERATIONS BY X-RAY ANALYSIS

¹Ivanovo State University, 37/7 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: pashtavi@yandex.ru

²Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation, 33 Stroiteley Ave., Ivanovo, 153040, Russia

³G. A. Krestov Institute of Solutions Chemistry Russian Academy of Sciences, 1 Academic St., Ivanovo, 153045, Russia

Liquid crystal poly(propylene imine) dendrimers of zero (D_0) and first (D_1) generations exposed to the magnetic field influence were investigated by X-ray diffraction method. Analysis of diffraction patterns was carried out with the use of the paracrystal model of Hosemann and the cluster model of Fonk. Structural simulation and diffraction calculations on the models were used for determining of the layer structure parameters of the dendrimers. Temperature behavior of the structural parameters was considered in the interval from room temperature to isotropic melting temperature.

It was determined that only the dendrimer of zero generation can be oriented by magnetic field. This dendrimer forms crystalline phase, but at the same time D_0 is capable to partial vitrifying preserving the structure of smectic C phase. D_0 has orthorhombic crystalline lattice with parameters: $a = 39,2 \text{ \AA}$, $b = 9,76 \text{ \AA}$, $c = 14,25 \text{ \AA}$. There are four molecules in the elementary cell. The calculated specific density is $1,09 \text{ g/sm}^3$. The space group of a symmetry is $P2_12_12$. Increase of generation number results in more advanced liquid crystal polymorphism. D_1 forms two smectic phases: SmC and SmF. D_1 does not crystallize, but vitrifies preserving the structure of smectic F phase. Structural models confirmed by diffraction analysis suppose an elongated molecular conformation in all phase states of both D_0 and D_1 . The phase transformations of the dendrimers look like: Cr \rightarrow 159°C \rightarrow SmC \rightarrow 274°C \rightarrow Iso of D_0 and G \rightarrow $55\text{--}66^\circ\text{C}$ \rightarrow SmF \rightarrow 108°C \rightarrow SmC \rightarrow 274°C \rightarrow Iso of D_1 . Temperature dependences of structural parameters of the dendrimers near the phase transitions Cr \rightarrow SmC of D_0 and SmF \rightarrow SmC of D_1 contain features of a two-phase behaviour of the dendrimers (this effect is less expressed for D_1).

Key words: liquid crystalline dendrimers, X-ray diffraction, structure – phase transitions.

Введение

Неослабевающий интерес, проявляемый к изучению структуры и свойств жидкокристаллических дендримеров, связан с перспективами их практического использования. Жидкокристаллические свойства позволяют обеспечить полевою управляемостью структурой подобных соединений, а разветвленность – накопительный эффект, как, например, в случае присутствия фотоактивных групп в качестве периферийных фрагментов сверхразветвленных молекул [1]. Молекулярные системы с такими свойствами могут найти применение в оптоэлектронике. Однако молекулярная разветвленность может приводить и к появлению неоднозначного поведения периферийных и центральных фрагментов молекул при

температурных и полевых воздействиях (двухфазное поведение) [2]. В этой связи возникает необходимость исследования как структуры, так и структурно-фазовых превращений дендримеров в зависимости от их разветвленности.

Объекты исследования и методика эксперимента

В представленной работе приведены результаты исследования структуры жидкокристаллических дендримеров 3,4-децилоксибензоил поли(пропилимина) нулевой (D_0) и первой (D_1) генераций. Синтез соединений описан в [3]. Структурные формулы и молекулярные модели исследуемых соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные формулы дендримеров

Table 1. Structural formulas of dendrimers

D ₀	
D ₁	

Пространственные характеристики молекул, необходимые при анализе данных рентгеновской дифракции и построении моделей структурной организации, определялись с помощью компьютерной программы молекулярного моделирования *Hyper Chemistry* (метод ММ+, геометрическая оптимизация). С использованием этой программы проводилась и энергетическая оценка стабильности моделируемых структур.

Рентгеновские исследования объемных образцов дендримеров проводились на установке УРС-2.0 с регистрацией рассеянного излучения с помощью изогнутого координатного детектора ИКД-55°. Рассеяние ориентированными образцами регистрировалось на плоскую пленку с последующей обработкой рентгенограмм на автоматизированном денситометрическом комплексе. Ориентация осуществлялась при медленном охлаждении образцов в магнитном поле 1,2 Тл из изотропного расплава. Во всех случаях использовалось фильтрованное (Ni-фильтр) излучение CuK_α .

При индифференцировании дифракционной картины от кристаллической фазы дендримера использовался маятниковый метод Ито [4].

Дифракционные картины жидкокристаллических фаз анализировались с использованием хоземановской модели паракристалла [5] (оценивалась величина трансляционных нарушений дальнего порядка g_1 в слоевой и внутрислойной укладках молекул) и кластерной модели Фонка (определялся радиус корреляции в

укладке слоев R_c) [6]. При анализе рентгеновского рассеяния слоевыми структурами применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. На основании экспериментально полученного периода строился структурообразующий фрагмент для слоевой структуры, а рассчитанная от нее дифракционная картина подгонялась к экспериментальной путем варьирования подгоночными параметрами (наклоном молекул, азимутальным углом при наклоне, перекрытием концевых фрагментов молекул и их конформацией). Критерием подгонки служил фактор достоверности (R -фактор) [7].

Результаты и обсуждение

Проведенные рентгеновские исследования показали, что в магнитном поле ориентируется только дендример нулевой генерации (D₀). Для образца дендримера нулевой генерации в анализируемом интервале температур от 20 °С до 270 °С были получены два типа дифракционных картин (рис. 1).

Первый тип соответствует одноосно ориентированной кристаллической фазе (температурная область существования 20–159 °С). Индифференцирование рентгенограммы методом Ито позволило определить тип кристаллической структуры и вероятную укладку молекул дендримера в элементарной ячейке кристаллической решетки.

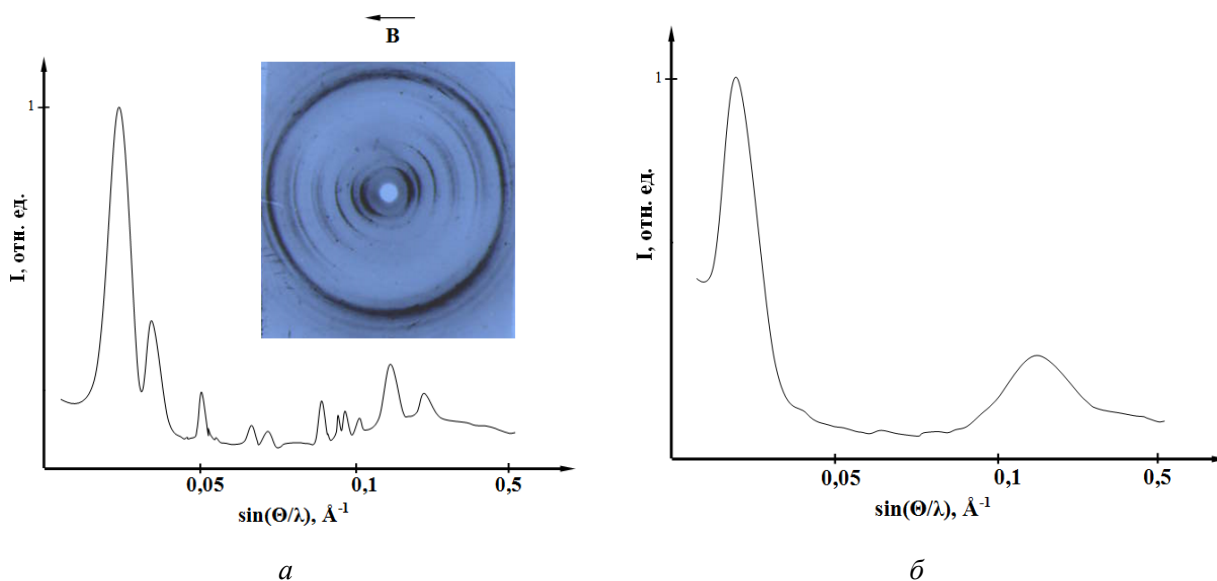


Рис. 1. Рентгенограмма и дифракционные кривые дендримера нулевой генерации при 20 °С (а) и 190 °С (б)

Fig. 1. X-ray pattern and diffraction curves of zero generation dendrimer at 20 °C (a) and 190 °C (b)

Наиболее вероятная решетка кристаллической фазы дендримера нулевой генерации ромбическая с параметрами: $a = 39,2 \text{ \AA}$, $b = 9,76 \text{ \AA}$, $c = 14,25 \text{ \AA}$. На элементарную ячейку приходится 4 молекулы. Расчетная плотность составляет $1,09 \text{ г/см}^3$. Результаты индирования представлены в табл. 2. Погрешность индирования не превышает экспериментальную погрешность определения межплоскостных расстояний по рентгенограмме.

Таблица 2. Индирование рентгенограммы кристаллической фазы D_0

Table 2. Indexing of X-ray pattern of D_0 in crystalline state

HKL	$d_{\text{эксп.}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}}, \text{ \AA}$
200	19,57	19,60
001	14,25	14,25
400	9,76	9,80
211	7,46	7,45
311	6,81	6,86
511	5,58	5,62
312	5,24	5,27
611	5,12	5,07
020	4,90	4,88
303	4,43	4,46
313	4,09	4,06

С учетом погасаний пространственная группа определяется как $P2_12_12$. Вероятная укладка молекул в элементарной ячейке кристаллической решетки представлена на рис. 2.

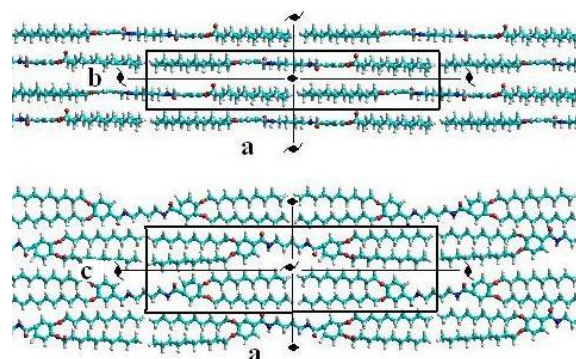


Рис. 2. Вероятная укладка молекул D_0 в кристаллической элементарной ячейке

Fig. 2. Verisimilar packing of D_0 molecules in crystalline elementary cell

Как показали расчеты, величина паракристаллических нарушений вдоль координатных направлений в решетке достигает 5 %, а размер кристаллических блоков (оценка по Фонку) составил 520 \AA . Такой относительно малый размер кристаллических блоков по сравнению с размерами элементарной ячейки, большую

дефектность кристаллической структуры можно объяснить гетерофазностью образца, т. е. присутствием в нем незакристаллизовавшихся

областей высокотемпературной фазы (признаки этого видны при сравнительном анализе дифрактограмм, см. рис. 1, а и рис. 1, б).

Таблица 3. Структурные параметры жидкокристаллических фаз дендримеров нулевой и первой генераций

Table 3. Structural parameters of liquid crystal phases of dendrimers of zero and first generations

Дендример	T, °C	№ рефлекса	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$g_1, \%$	$R_c, \text{Å}$
D ₀	190	1	23,83±0,31	9,7	140
		2	4,43±0,03	16,7	
D ₁	22	1	42,40±0,73	6,8	
		2	21,90±0,30		
		3	4,42±0,03	13,4	
	124	1	32,80±0,46	8,6	
2		4,61±0,03	19,1		

Здесь d – периоды, $g_1 = \Delta d/d$ – параметр нарушений по Хоземану, R_c – радиус корреляции

Нагрев кристаллического образца выше 159 °C приводит к разрушению ориентационного порядка в структуре дендримера, созданного магнитным полем при его охлаждении из изотропной фазы. Высокотемпературные рентгенограммы (рис. 1, б), содержащие узкий максимум в малых углах и диффузный в широких, уже оказываются неориентированными. По виду дифракционной картины эту фазу можно отнести к смектической фазе с жидкоподобными нарушениями во внутрислойной укладке молекул. Слоевой период смектической структуры составляет 24 Å, что значительно меньше длины молекулы (43 Å), поэтому можно говорить о наклонном расположении молекул в слоях (табл. 3). Данное заключение подтверждается и дифракционными расчетами на моделях слоевой структуры. Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых дифракции получено для слоевой структуры с наклонным расположением молекул дендримера (угол наклона к плоскости смектического слоя составляет 36°) при незначительном (< 1 Å) проникновении концевых фрагментов молекул в соседние слои (рис. 3).

Большая величина нарушений (16,7 %) во внутрислойной укладке молекул говорит о том, что в упаковке молекул внутри слоев имеется только ближний порядок. Таким образом, возникшую в диапазоне температур 159–274 °C фазу можно отнести к смектической фазе типа С (Sm-C). Размер

слоевых пакетов в этой фазе составляет 140 Å, что соответствует толщине 6 смектических слоев.

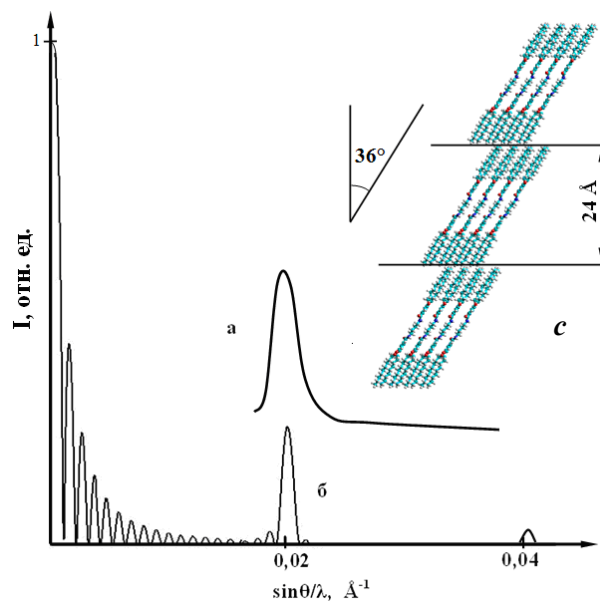


Рис. 3. Экспериментальная (а) и рассчитанная (б) кривые межслоевой дифракции, модель укладки молекул в слоях Sm-C для D₀ (с) (R-фактор = 1,8 %)

Fig. 3. Experimental (a) and calculated (b) curves of interlayer diffraction, packing model of molecules in Sm-C layers of D₀ (c), (R-factor = 1,8 %)

Анализ температурных зависимостей периодов и нарушений в структуре дендримера нулевой генерации (рис. 4) позволяет установить следующую схему фазовых превращений D_0 в цикле нагревания: $Cr \rightarrow 159^\circ C \rightarrow Sm-C \rightarrow 274^\circ C \rightarrow I$. При этом ход зависимости периодов, относящихся к слоевой упаковке (рис. 4, *a-1*), имеет некоторые специфические особенности, которые позволяют сделать ряд заключений относительно температурного поведения структуры дендримера. Так, при температуре $\sim 40^\circ C$ на этой зависимости и на зависимости нарушений в укладке слоев (рис. 4, *b-1*) имеются признаки расстеклования, происходящего в образце, что соответствует ранее сделанным выводам о неполной его кристаллизации.

При фазовом переходе из кристаллической в смектическую S -фазу температурный ход величины межслоевых периодов имеет λ -образный вид, характерный для фазового перехода второго рода, в отличие от температурного хода внутрислоевых периодов, который имеет вид типичный для фазового перехода первого рода. Эти особенности можно считать признаками двухфазного поведения системы.

В смектической фазе с ростом температуры при монотонном увеличении межмолекулярного расстояния в слоях толщина слоев практически не меняется (рост в пределах 1 \AA) вплоть до температуры $23^\circ C$, выше которой наблюдается уменьшение межслоевого периода до $21,5 \text{ \AA}$ (рис. 4, *a*), при этом трансляционные нарушения как в укладке слоев, так и во внутрислоевой укладке молекул остаются на прежнем уровне (рис. 4, *b*). Такое поведение параметров можно объяснить тем, что после фазового перехода рост межмолекулярных расстояний с температурой происходит лишь за счет нарушений 1-го рода (нарушений ближнего порядка), а температурные нарушения 2-го рода компенсируются улучшением укладки молекул за счет увеличения их гибкости. Нарушения 2-го рода начинают расти лишь с началом фазового перехода в изотропную фазу, когда растущие нарушения 1-го рода начинают приводить к разрушению слоевой структуры.

Увеличение номера генерации дендримера на единицу и связанное с этим возрастание числа гибких концевых фрагментов в молекуле до восьми привели к существенному изменению структуры дендримера первой генерации (D_1) по сравнению со структурой D_0 .

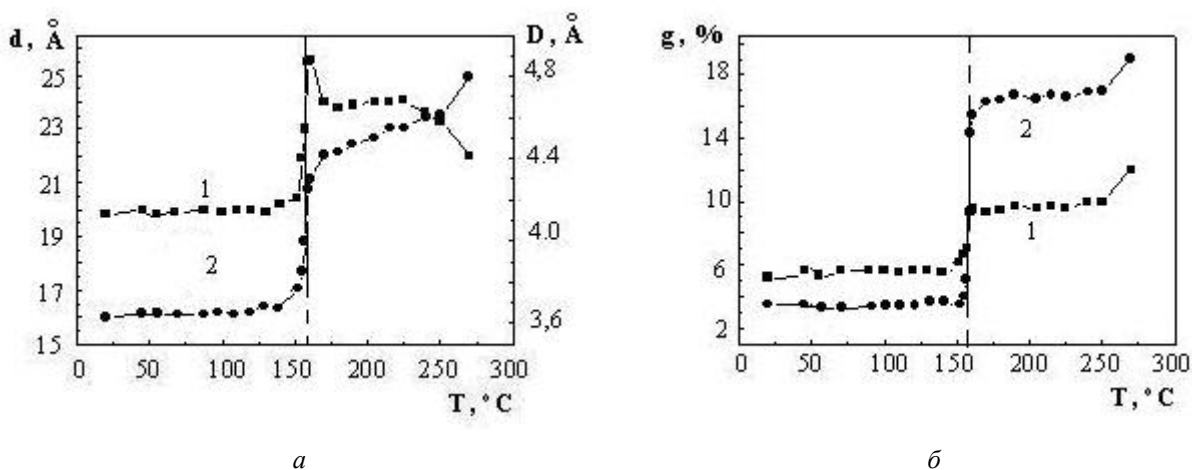


Рис. 4. Температурное поведение периодов (*a*) и трансляционных нарушений (*b*) в укладке слоев (1) и укладке молекул внутри слоя (2) D_0

Fig. 4. Temperature behavior of Bragg periods (*a*) and translation irregularity (*b*) of layer packing (1) and of molecular packing within the layer (2) of D_0

Прежде всего, как можно видеть из полученных данных в ходе рентгеновского дифракционного эксперимента, дендример первой генерации уже не кристаллизуется, поскольку полученные рентгенограммы напоминают дифракционные картины смектических фаз жидких кристаллов (рис. 5). В температурном

интервале 20–108 °С они содержат два узких кольцевых максимума в малых углах и один более широкий в больших углах. При температурах в диапазоне 108–274 °С в малых углах наблюдается только один узкий максимум, а максимум в больших углах становится существенно шире.

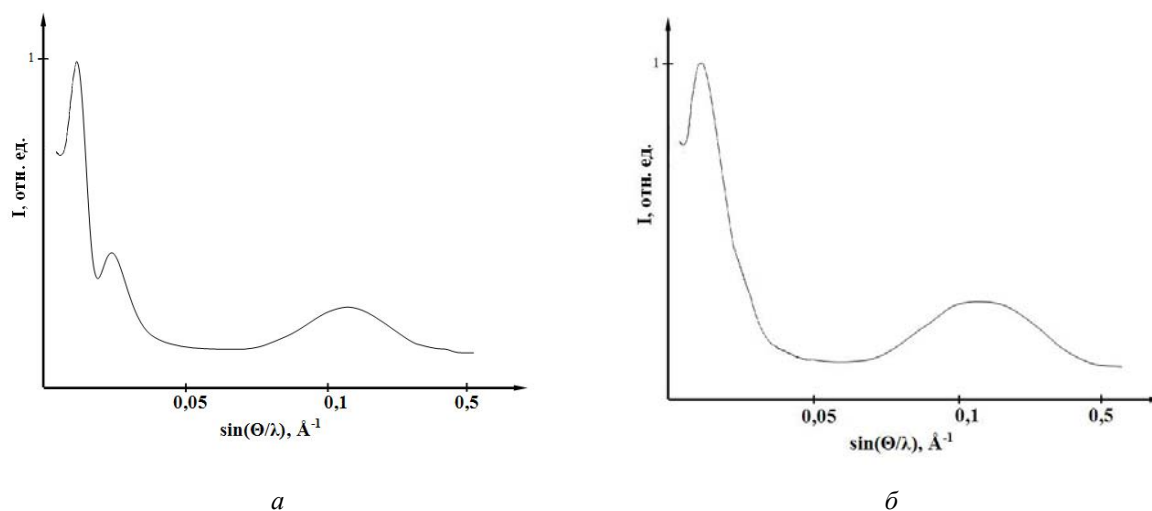


Рис. 5. Рентгеновские дифракционные кривые D_1 при 80 °С (а) и 124 °С (б)

Fig. 5. X-ray diffraction curves of D_1 at 80 °С (a) and at 124 °С (b)

Малоугловые максимумы на рентгенограммах низкотемпературной фазы являются порядками отражения, а период, рассчитанный из угловых положений этих максимумов, оказался меньше длины плоской, полностью вытянутой молекулы D_1 (42,4 Å и 52 Å соответственно). Дифракционные расчеты на моделях слоевой структуры показали, что молекулы дендримера располагаются наклонно к плоскости смектических слоев (угол наклона 33°), при этом имеет место перекрывание концевых частей молекул соседних слоев. Это заключение подтверждается и оценкой энергетической стабильности фазы. Внутренняя энергия такой наклонной структуры составляет 2874,53 кДж/мол, в то время как энергия слоевой структуры с нормальным расположением молекул к плоскости смектического слоя составляет 13412,02 кДж/мол. Внутрислойный период составляет порядка 4,43 Å, что совпадает с межмолекулярным расстоянием при боковом контакте молекул. Величина нарушений как в укладке

слоев, так и в упаковке молекул внутри слоя оказалась достаточно большой и составила 7 % и 15 % соответственно (табл. 3). С учетом проведенного анализа низкотемпературную фазу дендримера можно отнести к смектическому F -типу ($Sm-F$) (рис. 6).

После 108 °С величина периода уменьшается примерно до 32 Å, а величина слоевого периода увеличивается до 4,6 Å. Нарушения внутрислойной укладки также увеличиваются до 19 %. Моделирование структуры и расчет дифракции на ней показали, что в температурном диапазоне 108–270 °С смектическая фаза остается наклонной, но угол наклона увеличивается незначительно (до 36°), при этом гибкие хвосты молекул более глубоко начинают проникать в соседние слои, что ведет к скачкообразному увеличению нарушений 2-го рода как в слоевой, так и во внутрислойной упаковке. Энергия такой структуры возрастает до 7455,18 кДж/мол, но по-прежнему оказывается меньше энергии слоевой структуры с нормальным расположением молекул в слоях.

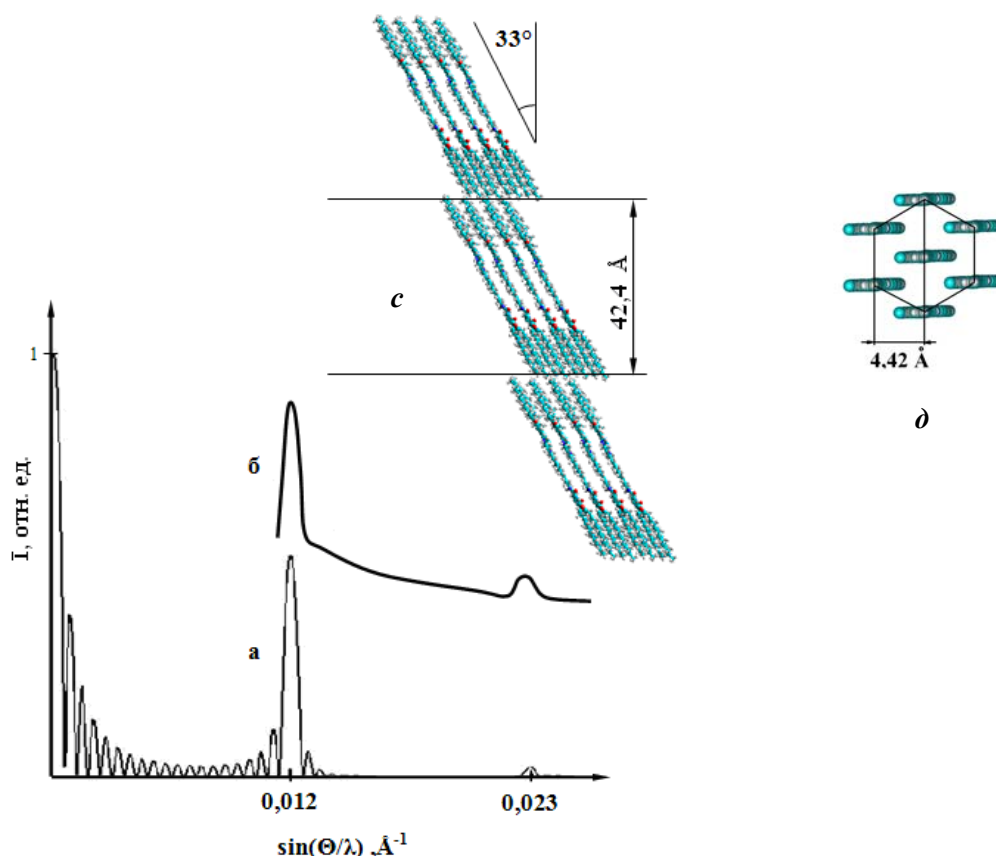
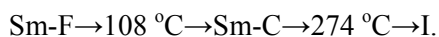


Рис. 6. Рассчитанная (а) и экспериментальная (б) дифракционные кривые, модель укладки молекул в слоях Sm-F : вид сбоку (с) и вид сверху (д) для D_1 (R -фактор = 2,6 %)

Fig. 6. Calculated (a) and experimental (b) curves of interlayer diffraction, packing model of molecules in Sm-F layers : side looking (c) and from above (d) of D_1 (R -factor = 2,6 %)

Таким образом, выше 108 °С смектическая F -фаза переходит в смектическую фазу типа C . Схема фазовых превращений имеет вид:



Температурные зависимости рассчитанных параметров структуры D_1 представлены на рис. 7. Сравнивая их с соответствующими кривыми для дендримера D_0 , можно отметить, что в основном характер температурных изменений слоевых и внутрислоевых параметров оказывается схожим. Однако для D_1 эффекты расстеклования на графиках более выражены, внутрислоевая укладка

молекул дендримера более рыхлая (большими оказываются и внутрислоевые периоды, и нарушения в укладке молекул внутри слоя). Кроме того, на температурных зависимостях структурных параметров дендримера D_1 в окрестности 50 °С наблюдаются небольшие нарушения плавного хода кривых, причиной которых является, по-видимому, «размораживание» подвижности восьми достаточно длинных гибких концов каждой молекулы. С увеличением номера генерации дендримера термостабильность Sm-C фазы остается на прежнем уровне.

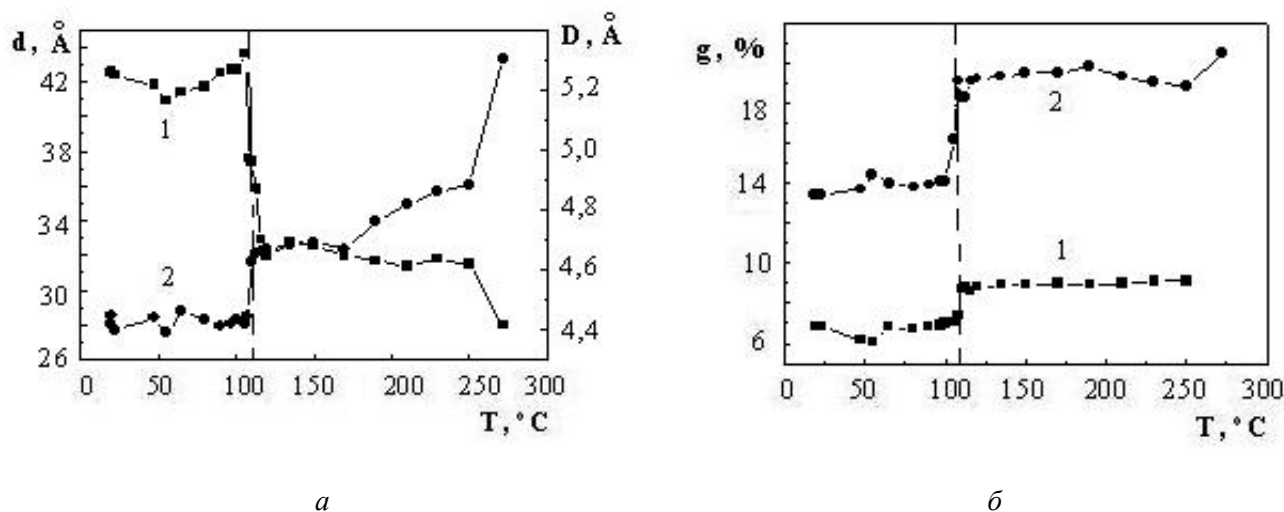


Рис. 7. Температурное поведение периодов (а) и трансляционных нарушений (б) в укладке слоев (1) и укладке молекул внутри слоя (2) D_1

Fig. 7. Temperature behavior of Bragg periods (a) and translation irregularity (b) of layer packing (1) and of molecular packing within the layer (2) of D_1

Заключение

Проведенные исследования структуры полипропилениминовых дендримеров нулевой и первой генераций показали, что:

1. Ориентирующий эффект магнитного поля проявляется только в отношении дендримера нулевой генерации.
2. Дендример нулевой генерации способен кристаллизоваться, но при этом наблюдается частичное стеклование образца со структурой предшествующей смектической фазы типа С.
3. Дендример первой генерации не кристаллизуется вовсе, а стеклует со структурой смектической фазы типа F.
4. Схемы фазовых превращений дендримеров имеют вид:

дендример D_0 : Cr \rightarrow 159 °C \rightarrow Sm-C \rightarrow 274 °C \rightarrow I,

дендример D_1 : Sm-F \rightarrow 108 °C \rightarrow Sm-C \rightarrow 274 °C \rightarrow I.

5. Согласно дифракционно подтвержденным моделям укладки молекул обоих дендримеров в кристаллической и жидкокристаллических фазах, во всех случаях реализуется вытянутая молекулярная конформация.
6. Ход температурного поведения структурных параметров дендримеров в окрестностях фазовых переходов Cr \rightarrow Sm-C для D_0 и Sm-F \rightarrow Sm-C для D_1 содержит признаки двухфазного

поведения дендримеров (эффект менее выражен у D_1), а отклонения от монотонного хода в середине Sm-C фазы дендримера первой генерации обусловлены размораживанием конформационной подвижности молекулярных фрагментов.

Список литературы / References

1. Лысачков А. И., Бойко Н. И., Ребров Е. А., Музафаров А. М., Шибяев В. П. Жидкокристаллические карбоксилановые дендримеры различной молекулярной архитектуры, содержащие концевые фотохромные мезогенные и алифатические группы // *Изв. АН. Сер. химическая*. 2007. № 12. С. 23–25. [Lysachkov A.I., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. Liquid Crystal carboxylated dendrimers of different molecular architecture, containing end photochromic mesogenic and aliphatic groups. *Russian Chemical Bulletin*, 2007, 12, 23–25 (in Russ.)].
2. Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Dronov V.M. and Galyametdinov Yu.G. Structure Investigation of Mesogenic Complex of Dysprosium: Bulk Samples and Langmuir-Blodgett Films. *Mol. Materials*, 2001, **14** (3), 263–274.
3. Cameron J.H., Facher A., Lattermann G., Diele S. Poly(propyleneimine) dendromesogens with hexagonal columnar mesophase. *Adv. Mater.*, 1997, **9** (5), 398–403. DOI: 10.1002/adma.19970090507.

4. Ito T. X-ray Studies on Polymorphism. Tokyo : Muruzen Co. Ltd., 1950, 187 p.
5. Bonart R., Hosemann R. Zur Analyse der Langperiodeninterferenzen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1952, **64** (219), 314–321.
6. Vonk C.G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering. *J. of Applied Crystallography*, 1973, **6** (2), 81–86.
DOI: 10.1107/S0021889873008204.
7. Александров А. И., Пашкова Т. В., Дронов В. М., Курносов А. В. Структурные исследования мономер-полимерных превращений в объемных

образцах и тонких пленках // *Изв. АН. Сер. физ.* 1996. Т. 60, вып. 4. С. 4–11. [Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Dronov V.V., Kurnosov A.V. Structure investigation of monomer-polymer transformation in bulk samples and thin films. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 1996, **60** (4), 4–11 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 27.06.2017 г.
Received 27 June 2017