



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.431.11:544.726

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

Сорбция 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидов на анатазе

В. И. Дейнека[✉], Я. Ю. Саласина, Л. А. Дейнека

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород 308015, Российская Федерация*

Аннотация

В работе исследована сорбция 3-глюкозидов шести основных природных агликонов – дельфинидина, цианидина, петунидина, пеларгонидина, пеонидина и мальвидина на поверхности анатаза в сравнении с сорбцией на поверхности силикагеля, в итоге найден различающийся порядок изменения сорбционной активности антоцианов в зависимости от их строения. Предложено строение грани (001) поверхностного слоя кристаллов анатаза вследствие оялции и оксолялции исходных октаэдров $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$ при конденсации в трехмерные сетки.

Предложены механизмы сорбции антоцианов на поверхности сорбентов. Наивысшей сорбционной активностью на анатазе обладают производные дельфинидина.

Ключевые слова: антоцианы, сорбция, механизмы сорбции, анатаз, структура поверхностного слоя, силикагель

Для цитирования: Дейнека В. И., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А. Сорбция 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидов на анатазе. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2022;24(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

For citation: Deineka V. I., Salasina Ya. Yu., Deineka L. A. Sorption of 3-glucosides of six common natural anthocyanidins *Condensed Matter and Interphases.* 2022;24(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9259>

[✉] Виктор Иванович Дейнека, e-mail: deineka@bsu.edu.ru

© Дейнека В. И., Саласина Я. Ю., Дейнека Л. А., 2022



1. Введение

Сенсибилизированные красителями солнечные батареи (dye sensitized solar cells, DSSC) оказались в центре внимания после работы швейцарских исследователей [1], создавших солнечную батарею комбинацией наноструктурированных электродов и красителя, способного к эффективному переносу заряда. Использование спеченного мезопористого диоксида титана оказалось прорывной идеей, позволившей заложить основы конструирования DSSC, подняв эффективность преобразования световой энергии в электрическую от 1 % (для батарей с непористым TiO₂) до 7 % [2]. Принцип работы DSSC состоит в следующем [2]:

1) на аноде краситель улавливает квант света, переходя в возбужденное электронное состояние:



2) краситель в возбужденном состоянии передает электрон полупроводнику (TiO₂), превращаясь в соответствующий катион:



3) краситель возвращается в исходное состояние, окисляя иодид ион из электролита:



4) электролит регенерируется на катоде (Pt):



В качестве сенсибилизаторов для получения дешевых и экологически безопасных DSSC исследованы различные природные красители, в том числе и антоцианы [2–5]. Для возможности эффективного переноса электронов с красителя на полупроводник необходимо прямое химическое связывание между антоцианами и атомами титана. Для такого связывания предложено

два варианта различающихся схем, представленных на рис. 1. В первом варианте сорбируется хиноноидная [3], а во втором – флавилиевая [4] форма антоцианов, но взаимодействие в обоих случаях осуществляется через кольцо В антоцианов. В то же время из различий в строении антоцианов определяющее влияние на связывание должно иметь строение именно кольца В, причем в случае производных пеларгонидина возможно только одноточечное взаимодействие вследствие наличия только одной гидроксильной (или кето-группы в хиноноидной форме) группы в кольце В.

Ни в одной из известных нам работ по данной тематике эффективность сорбции на диоксиде титана антоцианов, построенных на различных агликонах, не была исследована.

Цель настоящей работы – сопоставление сорбции 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов (пеларгонидина, цианидина, пеоноидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина) на анатазе – одной из трех природных кристаллических модификаций TiO₂, используемой в качестве полупроводника в солнечных батареях, и сравнение с сорбцией этих же веществ на силикагеле.

2. Экспериментальная часть

Антоцианы получали экстракцией 0.1 М водным раствором HCl из растительных материалов – листьев церциса канадского и плодов барбариса обыкновенного. Полученные экстракты очищали твердофазной экстракцией на патронах ДИАПАК C18 [5]. Реэкстракты получали элюированием антоцианов с патронов смесью этанола и 0.1 М водного раствора HCl. Этанол удаляли на вакуумном ротационном испарителе. Растворы смешивали для получения полного набора: 3-глюкозидов цианидина, пеоноидина, дельфинидина, петунидина и мальвидина

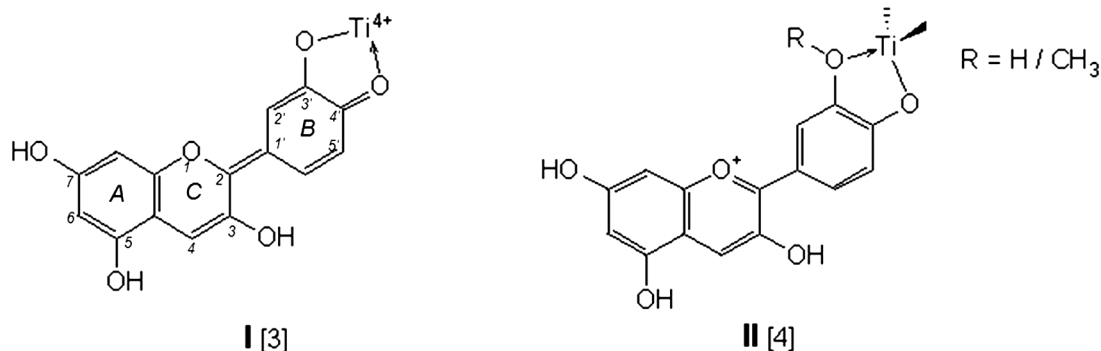


Рис. 1. Связывание антоцианов с поверхностными атомами титана по работам [3] и [4]

из листьев церциса [7] и 3-глюкозида пеларгонидина – из плодов барбариса [8] в сопоставимых количествах.

Для сорбции антоцианов анатазом и силикагелем использовали одни и те же очищенные экстракты или их смеси. К 10 мл экстрактов с приведенной (т. е. с учетом разбавления перед спектрофотометрированием) оптической плотностью в максимуме абсорбции порядка 2–3 прибавляли навески анатаза или силикагеля в количестве от 0.2 г до 1.0 г с шагом 0.2 г. Полученные смеси интенсивно встряхивали в течение не менее 2 ч с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 2700 об/мин. Декантацией отделяли маточный раствор и его состав, как и состав исходного экстракта анализировали методом ВЭЖХ [9].

3. Результаты и обсуждение

Отметим, что предложенные в научной литературе и представленные на рис. 1 схемы взаимодействия антоцианов и поверхности анатаза не обоснованы. Так, схема I на рис. 1 предполагает образование хелатных комплексов с участием хиноноидной структуры, хотя приведенные в цитируемой статье электронные спектры поглощения антоцианов в сорбированном состоянии соответствуют флавилиевой форме. Структура II включает титан со степенью окисления +3 с тетраэдрическим окружением и флавилиевую форму антоцианов также в виде хелатного комплекса. Производные пеларгонидина такие комплексы образовывать не могут, но их неэффективность никак не вытекает из известных литературных данных (см. обзор [2]).

С другой стороны, известно [10, 11], что структуры анатаза, рутила и брукита построены искаженными октаэдрами, и различие – только в сочленении этих октаэдров и в их расположении в пространстве. При этом в работе [12]

предложена схема ояции и оксоляции при объединении октаэдров состава $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, в объемные кристаллические структуры. При ояции двух таких октаэдров по ребрам возникают два мостиковых гидроксид-иона OH^- , а в результате дальнейшей оксоляции возникает атом кислорода с тригональным окружением атомами титана. Таким образом, координационное число титана внутри кристаллов равно 6, а атомов кислорода равно 3.

Исследование по сопоставлению склонности к сорбции антоцианов на поверхности анатаза выполнили в сравнении с сорбцией на поверхности силикагеля. Смесь была составлена так, чтобы строение антоцианов различалось по числу доноров водородной связи (ОН-групп) и акцепторов водородной связи (а также доноров пар электронов для донорно-акцепторного взаимодействия – ОН- и/или OCH_3 -групп) в кольце В. Для этого приготовили раствор, содержащий 3-глюкозиды шести основных природных антоцианидинов: дельфинидина (Dp3Glu, три ОН-группы в кольце В), цианидина (Cy3Glu, две ОН-группы в кольце В), петунидина (Pt3Glu, две ОН-группы и одна OCH_3 -группа в кольце В), пеонидина (Pn3Glu, одна ОН-группа и одна OCH_3 -группа в кольце В) и мальвидина (Mv3Glu, одна ОН-группа и две OCH_3 -группы в кольце В), и пеларгонидина (Pg3Glu, только одна ОН-группа в кольце В). Результаты, полученные для анатаза и силикагеля, представлены в табл. 1 и табл. 2.

В таблицах приведены степени сорбции каждого из антоцианов (α), относительные значения степени сорбции, рассчитанные по формуле:

$$\alpha(\text{отн.}) = \frac{\alpha(i)}{\alpha(\text{Pg3Glu})}, \quad (5)$$

и β – параметр сорбции, рассчитанный по формуле [13]:

Таблица 1. Параметры сорбируемости антоцианов на анатазе

№	Антоциан	Опыт № 1			Опыт № 2			Среднее значение $\bar{\beta}$
		α	$\alpha(\text{отн.})$	β	α	$\alpha(\text{отн.})$	β	
1	Dp3G	0.57	11	24.5	0.74	8.81	31.5	28.0
2	Cy3G	0.28	5.43	7.19	0.45	5.31	8.83	8.01
3	Pt3G	0.37	7.01	10.5	0.55	6.5	13.2	11.8
4	Pg3G	0.05	1	1	0.08	1	1	1
5	Pn3G	0.14	2.65	2.92	0.21	2.53	2.94	2.93
6	Mv3G	0.18	3.38	3.88	0.26	3.11	3.86	3.87

α – степень сорбции антоциана, $\alpha(\text{отн.})$ – отношение к параметру для Pg3Glu, $\bar{\beta}$ – среднее значение.

Таблица 2. Параметры сорбируемости антоцианов на силикагеле

№	Антоциан	Опыт № 1			Опыт № 2			Среднее значение $\bar{\beta}$
		α	$\alpha(\text{отн.})$	β	α	$\alpha(\text{отн.})$	β	
1	Dp3G	0.42	0.92	0.86	0.47	0.94	0.88	0.87
2	Cy3G	0.43	0.94	0.90	0.47	0.93	0.87	0.89
3	Pt3G	0.45	0.98	0.97	0.51	1.01	1.03	1
4	Pg3G	0.46	1	1	0.5	1	1	1
5	Pn3G	0.5	1.09	1.19	0.55	1.1	1.22	1.2
6	Mv3G	0.51	1.11	1.23	0.59	1.17	1.41	1.32

α – степень сорбции антоциана, $\alpha(\text{отн.})$ – отношение к параметру для Pg3Glu, $\bar{\beta}$ – среднее значение.

$$\beta(i) = \frac{\frac{1}{\alpha(A)} - 1}{\frac{1}{\alpha(B)} - 1} = \frac{b(B)}{b(A)} \quad (6)$$

На силикагеле активными и доступными являются силанольные (Si-O-H) группы, а силоксановые группы стерически менее доступны и имеют второстепенное значение при сорбции. Кислотность поверхностных силанольных групп обеспечивает им участие в образовании водородных связей с сорбатом в качестве доноров протонов. При этом различие в акцепторной способности (при образовании водородной связи) OH- и OCH₃-групп не должно быть большим с некоторым предпочтением для групп с атомами кислорода с наибольшим зарядом.

Для оценки зарядового состояния атомов кислорода в антоцианах был выполнен расчет распределения электронной плотности в модельных 3-метилагликонах полуэмпирическим методом PM3, табл. 3.

При сорбции на кислотных центрах силикагеля 3-глюкозидов их функциональные группы могут участвовать в образовании водородной связи в качестве акцепторов - атомов кислорода кольца В или кольца А. Сравнивая заряды на атомах кислорода, табл. 3, можно предположить, что

для производных цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина водородную связь (в качестве акцептора) должен образовывать атом кислорода гидроксильной группы в положении 4', в случае дельфинидина – в положении 3'.

В случае производного пеларгонидина сорбция по положению 7 (т. е. в кольце А) предпочтительнее сорбции по другим положениям. Но близкие значения параметров сорбируемости всех шести антоцианов (табл. 2) на силикагеле нельзя объяснить различной ориентацией антоцианов относительно поверхности силикагеля. Очевидно, что для более прочной сорбции антоцианов необходимо образование двух водородных связей. В таком случае общим для всех шести антоцианов является наличие гидроксильных групп в положениях 5 и 7, которые имеют лишь небольшие различия в зарядах для всех шести антоцианов. При этом благоприятными оказываются и геометрические параметры: расстояние между соседними силанольными группами на поверхности силикагеля (0.526 нм [13]) согласуется с расстоянием между атомами кислорода гидроксильных групп в положениях 5 и 7 в антоцианах (0.476 нм, расчет методом PM3); имеющиеся небольшие различия нивелируются гибкостью ориентации водородных связей, и схема взаимодействия представлена на рис. 2.

Таблица 3. Распределение электронной плотности по атомам кислорода в 3-метоксиантоцианидинах

Антоциан	Заряд на атоме кислорода в положении:				
	5	7	3'	4'	5'
3MeDp	-0.181	-0.185	-0.223	-0.203	-0.202
3MeCy	-0.183	-0.186	-0.209	-0.203	-
3MePg	-0.184	-0.187	-	-0.182	-
3MePt	-0.182	-0.187	-0.195	-0.204	-0.202
3MePn	-0.184	-0.188	-0.196	-0.179	-
3MeMv	-0.182	-0.187	-0.195	-0.204	-0.202

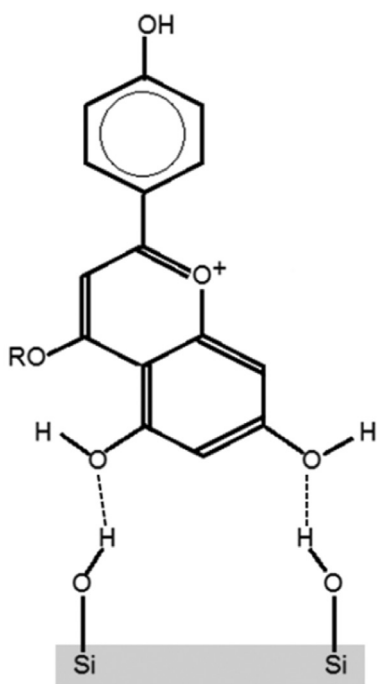


Рис. 2. Двухточечная сорбция антоцианов на поверхности силикагеля

Более того, плоскость антоциана может быть наклонена вглубь рисунка, чтобы стерическим влиянием гликозидного радикала в положении 3 можно было пренебречь.

Существенное различие в сорбции антоцианов на силикагеле и на анатазе становится очевидным при анализе данных табл. 1. Наибольший рост сорбционной активности наблюдается при росте числа гидроксильных групп в сорбате (в ряду производных пеларгонидина – цианидина – дельфинидина), а также, хотя и в меньшей степени, в ряду производных пеларгонидина – пеонидина – мальвидина.

Для предсказания возможного механизма сорбции антоцианов на анатазе необходимо знать строение поверхности TiO_2 , элементарная кристаллическая решетка которого представлена на рис. 3.

Внешний плоский октаэдрический слой титан-кислородных октаэдров грани [001] можно получить за счет оляции (т. е. объединения мостиковой OH-группой) октаэдров $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$, при которой удаляются все молекулы воды, а смежные октаэдры связываются экваториальными мостиковыми OH-группами, образуя сплошную плоскость, рис. 4а. При этом все атомы титана должны содержать по две аксиальные OH-группы для сохранения октаэдрической координации:

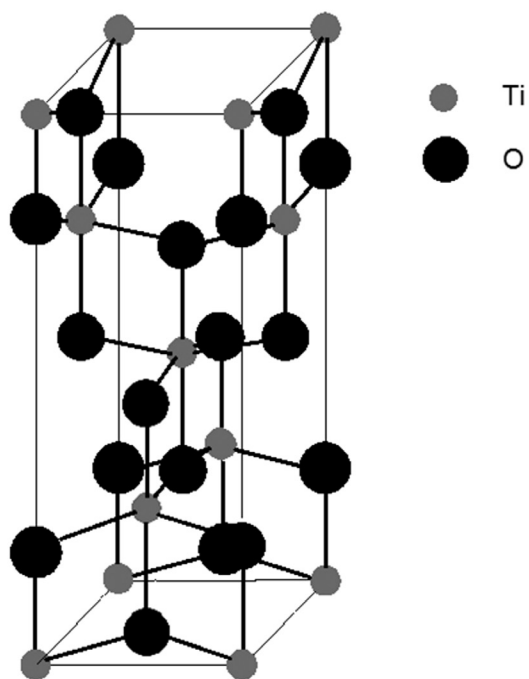


Рис. 3. Элементарная кристаллическая ячейка анатаза

а) первый октаэдрический слой А после оляции мономерных октаэдров; б) объединение двух слоев октаэдров (А и Б) с частичной оксоляцией; в) структура после частичной дегидратации.

Оксоляция при образовании трехмерной сетки может происходить за счет объединения верхнего слоя октаэдров (А) с другим аналогичным слоем (Б), рис. 4б. При этом, судя по элементарной кристаллической ячейке, оксо-группа образуется при конденсации мостиковой (экваториальной) OH-группы слоя А снизу с верхней аксиальной OH-группой нижнего слоя Б. Аналогично (поскольку октаэдры слоев А и Б объединяются по смежным противоположным ребрам) дополнительно происходит оксоляция (т. е. образование мостиковых оксо-групп) нижних аксиальных OH-групп слоя А с половиной экваториальных OH-групп слоя Б. Это приводит к искажению октаэдров из-за смещения оксо-групп слоя А вниз, тогда как по стерическим причинам другая пара *транс*-гидроксильных (до оксоляции) групп верхнего слоя должна из плоскости подняться вверх. Это позволит завершить оксоляцию слоя А сверху с третьим слоем (В) при образовании трехмерной структуры.

Без указанной оксоляции поверхность грани [001] будет представлена атомами титана, содержащими аксиальные OH-группы, лента-

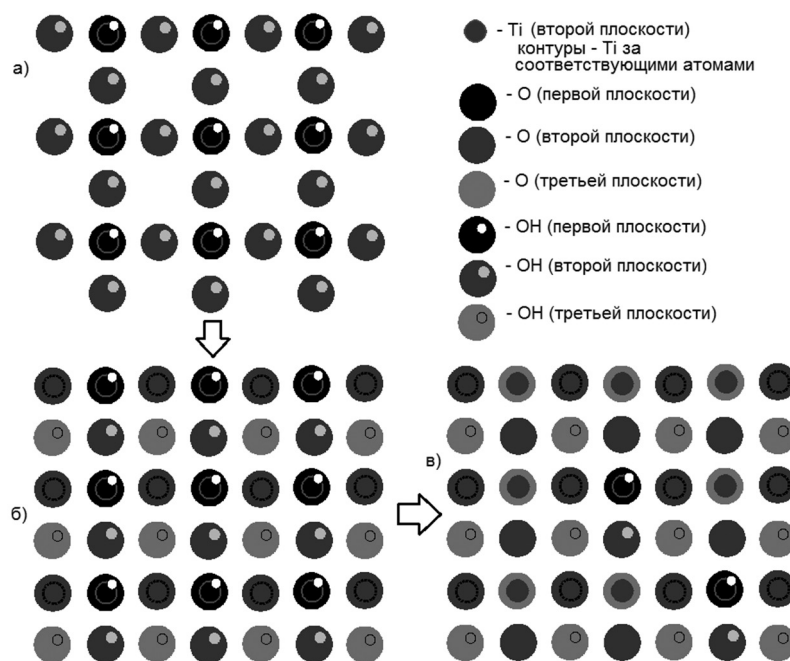


Рис. 4. Генерация поверхностных слоев грани [001] анатаза

ми координационно насыщенных оксо-групп, смещенными вниз из-за оксоляции, и лентами OH-групп, смещенными вверх и доступными к сорбции с молекулами потенциальных сорбатов, рис. 4б. Вследствие стерического влияния внутренних слоев (с полной оксоляцией и с укороченным расстоянием между атомами титана) возможна дегидратация внешнего слоя с заменой экваториальных OH-групп на координационно-ненасыщенные оксо-группы и с образованием аксиальной вакансии в координационной сфере атома титана, рис. 4в. Такая дегидратация и обратная ей гидратация обратимы, что следует из данных работы [14] по исследованию спектров рентгеновских фотоэлектронов обожженного нанопорошка диоксида титана до и после гидратации. Действительно, в не гидратированном диоксиде титана основная полоса имеет наименьшую энергию 534.0 эВ; ее приписывают внутренним (полностью оксолированным) атомам кислорода. Весьма заметны и атомы кислорода с энергией около 555.5 эВ, которые приписывают кислороду из поверхностных OH-групп. Их энергии заметно отличаются от энергии атомов кислорода сорбированных молекул воды с энергией фотонов около 537.5 эВ. При гидратации нанопорошка концентрация поверхностных гидроксильных групп возросла примерно в три-четыре раза, подтверждая обратимость гидратации-дегидратации. Но для получения

эффективных DSSC желательна прямая донорно-акцепторная связь координационно ненасыщенного атома титана на поверхности и атома кислорода ауксохромной гидроксид- или метокси-группы молекулы антоциана. Вероятно, что именно образование аксиальной вакансии атома титана на поверхности возможно при обжиге исходного TiO_2 и объясняет необходимость такой процедуры.

Из данных табл. 1 следует существенное различие в сорбционной способности антоцианов в зависимости от строения кольца В. Поэтому можно предположить, что именно кольцо В с существенными различиями в строении среди шести использованных антоцианов отвечает за сорбцию антоцианов на анатазе. Более того, двухточечная сорбция (т. е. наличие двух заместителей в кольце В) предпочтительнее одноточечной.

По величинам зарядов на атомах кислорода функциональных групп можно сделать предположение, что рост заряда атома кислорода (т. е. его донорных свойств при образовании донорно-акцепторной связи) способствует усилению сорбции в ряду замещенных пеларгонидина (по OH-группе в положении 4' с зарядом на атоме кислорода -0.182) < цианидина (по OH-группе в положении 3' с зарядом на атоме кислорода -0.209) < дельфинидина (по OH-группе в положении 3' с зарядом на атоме кислорода -0.223) с

возможностью двухточечной сорбции в двух последних случаях. Двухточечная сорбция возможна также и для производных петунидина, пеонидина и мальвидина. Но замена OH-группы на OCH₃-группу не способствует усилению сорбции, поскольку роста заряда на атомах кислорода и OH- и OCH₃-групп в случае производных пеонидина и мальвидина практически не наблюдается.

Следовательно, в качестве наиболее эффективных антоцианов для сорбционного модифицирования поверхности анатаза можно предложить гликозиды дельфинидина, петунидина или цианидина, а сорбционное взаимодействие антоциана с поверхностью может быть представлено схемами на рис. 5.

В предложенной схеме атом титана дополняет координационную сферу до октаэдра благодаря донорно-акцепторной связи с неподеленной парой электронов OH-группы в положении 3' (схема I), или OH-группы в положении 4'. Именно эта связь, вероятно и будет основным звеном в передаче электрона от антоциана к диоксиду титана в солнечных батареях. Дополнительно атом кислорода на поверхности анатаза образует водородную связь с гидроксильной группой в положении 4' (схема I). Для сорбции метокси-производных донорно-акцепторную связь с атомом титана должен осуществлять атом кислорода OH-групп в положении 4' (схема II), а метокси-группы могут усиливать сорбцию за счет образования водородной связи в качестве акцепторов водородной связи с существующими на поверхности мостиковыми гидрок-

сильными группами, число которых не велико, что и объясняет лишь умеренный рост сорбционной способности в случае замещенных пеонидина и мальвидина (по сравнению с производными пеларгонидина).

3. Заключение

Таким образом, характер сорбции 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов на анатазе принципиально отличается от сорбции на силикагеле. В первом случае сорбция определяется функциональными группами кольца В, тогда как во втором случае – гидроксильными группами кольца А. На основании результатов выполненных экспериментов можно предположить, что наивысшей эффективностью в качестве сенсibilizаторов анатаза должны обладать производные дельфинидина.

Заявленный вклад авторов

Все авторы участвовали во всех стадиях исследования, подготовки и обсуждения результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы

1. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991;353: 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>

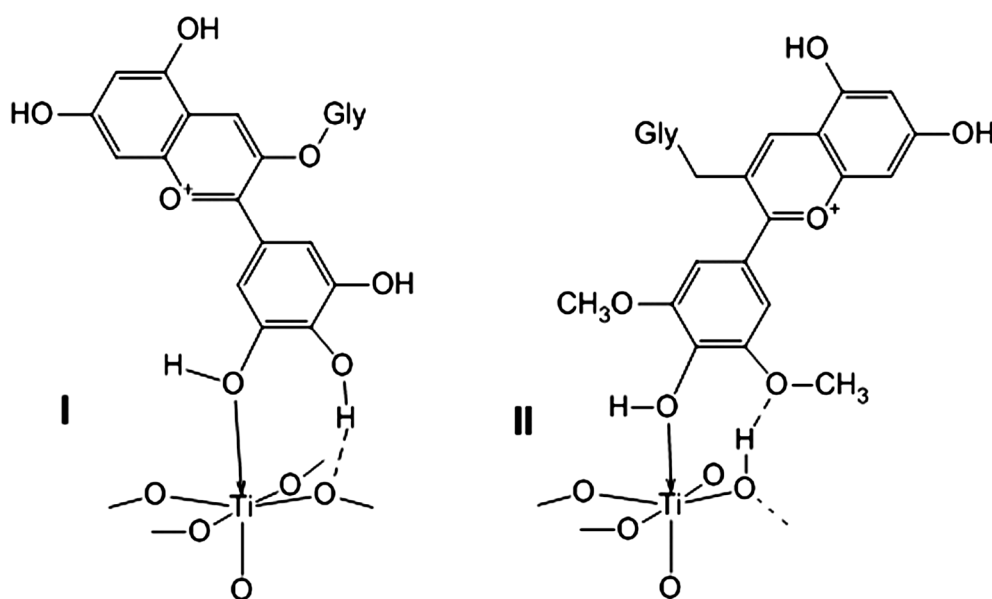


Рис. 5. Схемы двухточечной сорбции антоцианов на поверхности анатаза

2. Narayan M. R. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(1): 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>
3. Fernando J. M. R. C., Senadeera G. K. R. Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. *Current Science*. 2008;95: 663–666.
4. Buraidah M. H., Teo L. P., Yusuf S. N. F., ... Arof A. K. TiO₂/chitosan-NH₄I(+I₂)-BMII-based dye-sensitized solar cells with anthocyanin dyes extracted from black rice and red cabbage *International Journal of Photoenergy*. 2011; 1–11. <https://doi.org/10.1155/2011/273683>
5. Gokilamani N., Muthukumarasamy N., Thambidurai M., Ranjitha A., Velauthapillai D. Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013;66(2): 212–219. <http://doi.org/10.1007/s10971-013-2994-9>
6. Дейнека В. И., Дейнека Л. А., Сидоров А. Н., Саенко И. И., Костенко М. О. Оценка свойств сорбентов концентрирующих патронов для твердофазной очистки: роль «галерейных» пор. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016;16(5): 624–630. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26687004>
7. Doronin A., Deineka V., Deineka L., Tretiakov M., Tokhtar V., Chulkov A. Peculiarities of use of bentonite clay at solid-phase purification of anthocyanins and flavonoids from leaves of plants. *Proceedings of the 1st International Symposium Innovations in Life Sciences (ISILS 2019)*. 2019;7: 90–93. <https://doi.org/10.2991/isils-19.2019.21>
8. Сорокопудов В. Н., Хлебников В. А., Дейнека В. И. Антоцианы некоторых растений семейства berberidaceae. *Химия растительного сырья*. 2005;4: 57–60. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9428605>
9. Deineka V. I., Grigor'ev A. M. Determination of anthocyanins by high-performance liquid chromatography: regularities of retention. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004;59(3): 270–274. <https://doi.org/10.1023/b:janc.0000018972.54587.ce>
10. Hanaor D. A. H., Sorrell C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. 2011;46(4): 855–874. <http://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
11. Oi L. E., Choo M.-Y., Lee H. V., Ong H. C., Hamid S. B. A., Juan J. C. Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Advances*. 2016;6: 108741. <http://doi.org/10.1039/c6ra22894a>
12. Zhang J., Sun P., Jiang P., Guo Z., Liu W., Lu Q., Cao W. The formation mechanism of TiO₂ polymorphs under hydrothermal conditions based on the structural evolution of [Ti(OH)h(H₂O)_{6-h}]^{4-h} monomers. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019;7(19): 5764–5771. <http://doi.org/10.1039/C9TC00662A>
13. Дейнека В. И., Ань Ван Нгуен, Дейнека Л. А. Модель привитой обращенной фазы на основе силикагеля. *Журнал физической химии*. 2019;93(12): 1860–1864. <https://doi.org/10.1134/s0044453719120057>
14. Benkoula S., Sublemontier O., Patanen M., Nicolas C., Sirotti F., Naitabdi A., ... Miron C. Water adsorption on TiO₂ surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles. *Scientific Reports*. 2015;5(1): 15088. <https://doi.org/10.1038/srep15088>

Информация об авторах:

Дейнека Виктор Иванович, д. х. н., профессор, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3971-2246>
deineka@bsu.edu.ru

Саласина Ярослава Юрьевна, аспирант, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4118-9941>

Дейнека Людмила Александровна, к. х. н., доцент, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Белгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4101-2468>

Поступила в редакцию 23.12.2021; одобрена после рецензирования 28.01.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.