

СИНТЕЗ НИТРОФЕНОЛОВ В МИКРОКАНАЛАХ

Шишанов М.В., Большаков И.А., Кук Х.Г., Геворкян Э.Л., Ботнев А.Ю.

Шишанов Михаил Валентинович (ORCID 0000-0003-2861-5878), Большаков Иван Андреевич (ORCID 0009-0002-3600-2123), Кук Христофор Герман (ORCID 0009-0005-7115-6760), Геворкян Элиза Липаридовна (ORCID 0009-0005-4510-5046), Ботнев Александр Юрьевич (ORCID 0009-0006-2055-4205)
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия. 125047, Московская область, г. Москва, Миусская площадь, 9.
E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru, kuk.khristofor@inbox.ru, FlowL4b@yandex.ru, botnev2001@gmail.com

В данной работе подробно рассматривается метод синтеза нитрофенолов, таких как о-нитрофенол и п-нитрофенол, с использованием микроканальных реакторов, что позволяет проводить процесс в более контролируемых условиях. Основной целью исследования является оптимизация ключевых параметров синтеза для повышения выхода целевых продуктов, улучшения селективности и минимизации побочных реакций. В ходе экспериментов изменялись такие условия, как добавление уксусной кислоты в качестве растворителя, концентрации фенола и азотной кислоты, температурные режимы процесса, мольные соотношения реагентов, а также время реакции. Экспериментальные данные позволили выявить оптимальные технологические параметры, обеспечивающие высокую эффективность и стабильность процесса синтеза. Эти результаты могут быть использованы для разработки промышленных методов получения нитрофенолов в микрореакторах, что способствует созданию более экологически чистых и энергоэффективных производственных процессов.

Ключевые слова: малотоннажная химия, технология микрореакций, микрофлюидика, нитрофенолы, оптимальные параметры, уксусная кислота

SYNTHESIS OF NITROPHENOLS IN MICROCHANNELS

Shishanov M.V., Bolshakov I.A., Cook Ch.G., Gevorkyan E.L., Botnev A.Yu.

Shishanov Mikhail Valentinovich (ORCID 0000-0003-2861-5878), Bolshakov Ivan Andreevich (ORCID 0009-0002-3600-2123), Cook Christopher German (ORCID 0009-0005-7115-6760), Gevorkyan Eliza Liparidovna (ORCID 0009-0005-4510-5046), Botnev Alexander Yurievich (ORCID 0009-0006-2055-4205)
Russian University of Chemical Technology DI. Mendeleev,
Moscow, Russia. 125047, Moscow region, Moscow, Miusskaya square, 9.
E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru, kuk.khristofor@inbox.ru, FlowL4b@yandex.ru, botnev2001@gmail.com

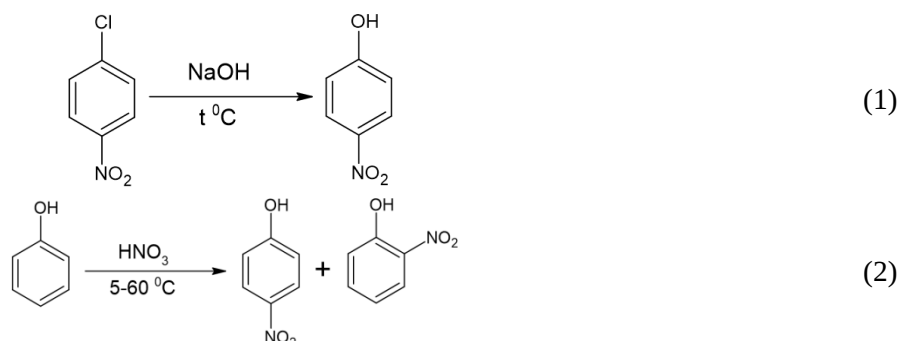
This paper discusses in detail the method of synthesis of nitrophenols, such as o-nitrophenol and p-nitrophenol, using microchannel reactors, which allows the process to be carried out under more controlled conditions. The main purpose of the study is to optimize the key synthesis parameters to increase the yield of target products, improve selectivity and minimize adverse reactions. During the experiments, conditions such as the addition of acetic acid as a solvent, concentrations of phenol and nitric acid, temperature regimes of the process, molar ratios of reagents, and reaction time were changed. Experimental data made it possible to identify optimal technological parameters that ensure high efficiency and stability of the synthesis process. These results can be used to develop industrial methods for the production of nitrophenols in microreactors, which contributes to the creation of more environmentally friendly and energy-efficient production processes.

Keywords: low-tonnage chemistry, technology of micro-reactions, microfluidics, nitrophenols, optimal parameters, acetic acid

ВВЕДЕНИЕ

Технология микрореакций применяется в малотоннажной и специальной химии за счет значительного уменьшения реакционного объема и, в следствие, улучшению теплообмена и повышению выходов реакций, и их селективности и т.д. [1-5]. Нитрофенолы находят широкое применение в производстве фотоматериалов, красителей и лекарственных препаратов в качестве промежуточных продуктов. Нитрофенолы используют для производства пестицидов, фунгицидов, антисептиков и взрывчатых веществ. А также используют в аналитической химии в качестве кислотно-основных индикаторов [6].

Основным методом получения 2- и 4-нитрофенолов в промышленности является щелочной гидролиз 2- и 4-хлорнитробензолов [7]. На схеме (1) представлена реакция получения нитрофенолов щелочным гидролизом. Так же известен способ получения 4-нитрофенола нитрозированием фенола и последующим окислением нитрозофенола [8]. Данный способ является высокоселективным и ориентирует нитрогруппу преимущественно в пара-положение [9]. В лаборатории, как правило, используют прямое нитрование фенола (2) разбавленной азотной кислотой. Такой способ нитрования фенола не является селективным, в результате реакции образуется смесь орто- и пара-нитрофенолов [10].



Классическим аппаратным оформлением процесса является емкостной реактор (колба) с мешалкой. Однако, все большее внимание уделяется способу получения нитросоединений с помощью нитрования в микрореакторах, так как реакции нитрования и непосредственно продукты таких реакций имеют тенденцию к интенсивному разложению, взрывам и часто являются токсичными соединениями [11, 12]. В исследованиях [13-15] доказана высокая эффективность и перспективность использования микрореакторного оборудования непосредственно для процессов нитрования. В работе [16] описаны примеры получения нитрофенолов как в емкостном исполнении, так и в микрореакторе при различных условиях проведения процесса. Так, например, выходы реакции по нитрофенолам в емкостном реакторе составляют не более 32%, при этом мольное соотношение фенола и азотной кислоты равнялось 2.0 эквивалентам. Такие низкие выходы при высоких значениях молярного отношения азотной кислоты к фенолу обусловлены менее эффективным теплообменом и неэффективным перемешиванием реагентов по сравнению с микрореакторным исполнением процесса. Авторы подчеркивают положительное влияние малого реакционного объема на эффективности теплообмена и повышенном

выходе по моонитрофенолам, а именно о- и п-изомерам, который достигает 77%, при применении микрореакторных систем.

Цель данной работы - экспериментальная оптимизация процесса получения нитрофенолов в микроканале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы. В качестве реагентов использовались фенол (Русхим, ХЧ), азотная кислота (Русхим, 65% водный раствор), вода дистиллированная, уксусная кислота (Русхим, ХЧ ледяная). Подтверждение результатов. Качественный анализ полученных продуктов проводили с помощью РАМАН-спектроскопии (спектрометр EnSpectr R532). Изменения концентраций нитропроизводных фенола в зависимости от времени пребывания (длины микроканала) анализировались УФ-спектроскопией (абсорбция 310 нм) (GENESYS 150 UV-Vis Spectrophotometer). Количественный анализ получаемых изомеров моонитрофенолов определяли посредством ВЭЖХ (Стайер, С18, метанол-дихлорметан, без градиента).

Оборудование. В качестве оборудования использовались шприцевые насосы SP Lab 01, термостат Lynda, микроканалы длиной 6 м и микросмеситель из политетрафторэтилена (PTFE) с

внутренними диаметрами равными 0.5 мм (объем микроканала составлял не более 1.2 мл), термометр химический стеклянный лабораторный (0...+100), емкость для сбора продуктов (250 мл).

Методика экспериментов. На рис. 1 представлена схема установки, которую использовали в экспериментах. Шприцы для шприцевых насосов (1) заполняют равными объемами (по 60-100 мл) заранее подготовленным раствором фенола (0.1 моль) с присутствием или отсутствием уксусной кислоты и раствором азотной кислоты (0.11 – 0.175 моль) с различными концентрациями.

Реагенты одновременно подаются с одинаковыми объемными расходами (0.5 мл/мин) в микроканалы (2), соединенные микросмесителем (3) из политетрафторэтилена (Т-образным тройником). Микроканалы представляют собой политетрафторэтиленовые трубки с внутренним диаметром 0.5 мм и длиной до 6 м.

К свободному концу микроканалов подставляют емкость для сбора продуктов реакции. Продукты нитрования получают непосредственно на выходе из микроканалов или по завершении процесса вне микроканалов.

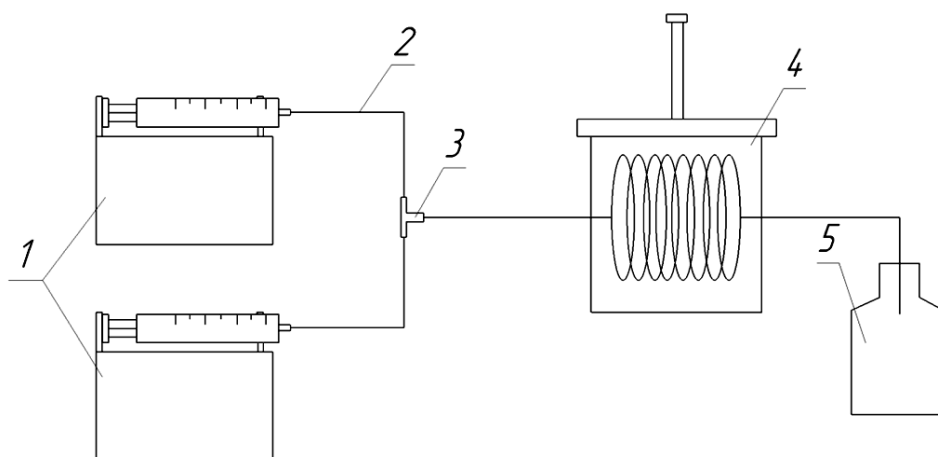


Рис. 1. Схема установки, где 1 – шприцевые насосы, 2 – микроканалы, 3 – тройник (микросмеситель), 4 – термостатирующая ванна и термостат, 5 – емкость для сбора продуктов

Fig. 1. Installation diagram, where 1 – syringe pumps, 2 – microchannels, 3 – tee (micromixer), 4 – thermostatic bath and thermostat, 5 – container for collecting products

Таблица 1

План эксперимента
Table 1. Experiment plan

АсОН	Температура, °C	Мол. соотношение Ph к HNO ₃
-	5	1.1
-	5	1.4
-	5	1.75
-	25	1.1
-	25	1.4
-	25	1.75
-	60	1.1
-	60	1.4
-	60	1.75
+	5	1.1
+	5	1.4
+	5	1.75
+	25	1.1
+	25	1.4
+	25	1.75
+	60	1.1
+	60	1.4
+	60	1.75

При проведении серии экспериментов варьировались следующие параметры: температура теплоносителя в термованне ($^{\circ}\text{C}$), мольное соотношение фенола и азотной кислоты.

В табл. 1 представлен план эксперимента по оптимизации процесса получения нитрофенолов в микроканале как без использования уксусной кислоты в качестве растворителя, так и с использованием. В ходе экспериментов температура термованны изменялась от 5 до 60°C , мольное соотношение фенола и азотной кислоты изменялось в диапазоне от 1.1 до 1.75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 показаны результаты первых 9 экспериментов, проведенных без добавления уксусной кислоты. Массовая концентрация фенола в водном растворе составляла 87%. Полученные экспериментальные данные заметно отличаются друг от друга. Исходя из результатов, наиболее благоприятными условиями для получения мононитрофенолов является мольное соотношение фенола к азотной кислоте 1:1.4 и температура процесса 25°C .

Таблица 2

Результаты для серии экспериментов без добавления уксусной кислоты
Table 2. Results for a series of experiments without the addition of acetic acid

№	Моль Ph	Моль HNO_3	Мол.соотн. HNO_3 к Ph	Темп., $^{\circ}\text{C}$	Сум.Вых., %
1	0.1	0.11	1.1	60	76
2	0.1	0.11	1.1	25	77
3	0.1	0.11	1.1	5	80
4	0.1	0.14	1.4	60	77
5	0.1	0.14	1.4	25	81
6	0.1	0.14	1.4	5	80
7	0.1	0.175	1.75	60	76
8	0.1	0.175	1.75	25	76
9	0.1	0.175	1.75	5	74

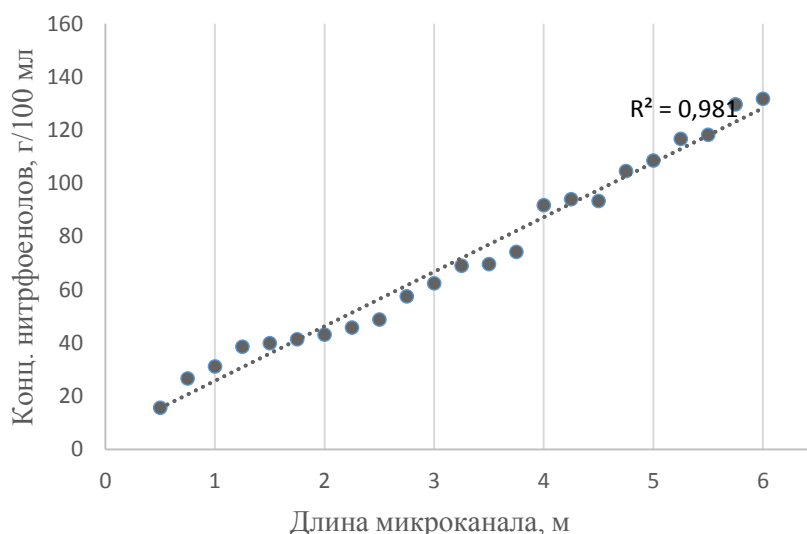


Рис. 2. График изменения концентрации продуктов нитрования фенола в зависимости от длины микроканала для эксперимента с мольным соотношением фенола к азотной кислоте 1:1.4 и температуре процесса 25°C без добавления уксусной кислоты

Fig. 2. Graph of changes in the concentration of phenol nitration products depending on the length of the microchannel for an experiment with a molar ratio of phenol to nitric acid 1:1.4 and the process temperature is 25°C without the addition of acetic acid

На рис. 2 представлены результаты УФ-спектрометрии (абсорбция 310 нм) проб с различным временем пребывания (взятых на различных длинах микроканала от 0.5 до 6 м с шагом в 0.25 м)

для эксперимента с мольным соотношением фенола к азотной кислоте 1:1.4 и температуре процесса 25°C . без добавления уксусной кислоты.

В табл. 3 показаны результаты второй серии экспериментов, проведенных с добавлением уксусной кислоты для снижения концентрации реагентов. В качестве растворителя используется уксусная кислота, так как использование водного раствора с низкой массовой концентрацией фенола невозможно в виду образования суспензии фенола в воде при низких концентрациях. Подача фенола с помощью дозирующих насосов в таком случае становится затруднительна и повышается риск запыления каналов с последующей полной остановкой процесса. Массовая концентрация фенола в уксусной кислоте составляла 15%.

Полученные в экспериментах данные меньше отличаются друг от друга, чем в условиях с высококонцентрированными реагентами. Исходя из данных, полученных в работе [16] можно предположить, что для метода с использованием уксусной кислоты в качестве растворителя характерна полимеризация нитрофенолов, что заметно снижает выходы по моонитрофенолам. Исходя из результатов, наиболее благоприятными условиями для получения моонитрофенолов с помощью сильноразбавленных реагентов является молярное соотношение фенола к азотной кислоте 1:1.4 и температура процесса 5⁰С.

Таблица 3

Результаты для серии экспериментов с добавлением уксусной кислоты
при длине канала 6 м

Table 3. Results for a series of experiments with the addition of acetic acid at a channel length of 6 m

№	Моль Ph	Моль HNO ₃	Мол.соотн. HNO ₃ к Ph	Темп., °С	Сум.Вых., %
10	0,1	0,11	1,1	60	72
11	0,1	0,11	1,1	25	74
12	0,1	0,11	1,1	5	75
13	0,1	0,14	1,4	60	71
14	0,1	0,14	1,4	25	74
15	0,1	0,14	1,4	5	76
16	0,1	0,175	1,75	60	69
17	0,1	0,175	1,75	25	70
18	0,1	0,175	1,75	5	74

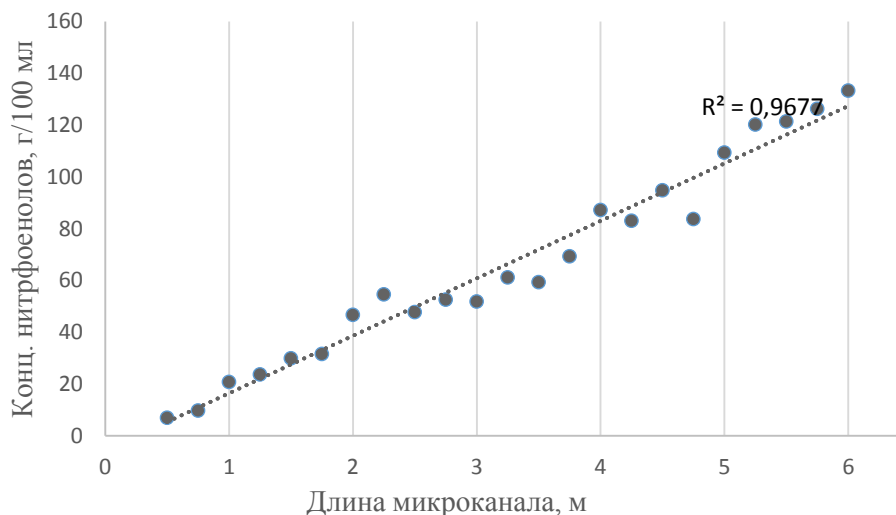


Рис. 3. График изменения концентрации продуктов нитрования фенола в зависимости от длины микроканала для эксперимента с молярным соотношением фенола к азотной кислоте 1:1.4 и температуре процесса 5⁰С с добавлением уксусной кислоты
Fig. 3. Graph of changes in the concentration of phenol nitration products depending on the length of the microchannel for an experiment with a molar ratio of phenol to nitric acid 1

На рис. 3 представлены результаты УФ-спектрометрии (абсорбция 310 нм) проб с различным временем пребывания (взятых на различных длинах микроканала от 0.5 до 6 м с шагом 0.25 м)

для эксперимента с молярным соотношением фенола к азотной кислоте 1:1.4 и температуре процесса 5⁰С с добавлением уксусной кислоты.

По графикам на рис. 4-5 можно сделать вывод, что для обоих случаев длины канала в 6 м при суммарном расходе реагентов 1 мл/мин (т.е. времени пребывания реакционной смеси в микроканале 1.2 минуты) не достаточно для полного превращения, так как отсутствует выход на плато по концентрациям детектируемых по УФ-спектроскопии нитропроизводных фенола. Реакция завершается непосредственно после выхода реакционной массы из микроканала.

Были проанализированы полученные в ходе экспериментов данные и построены следующие двумерные диаграммы оптимизации процесса в рамках диапазона варьируемых параметров согласно заданному дизайну эксперимента.

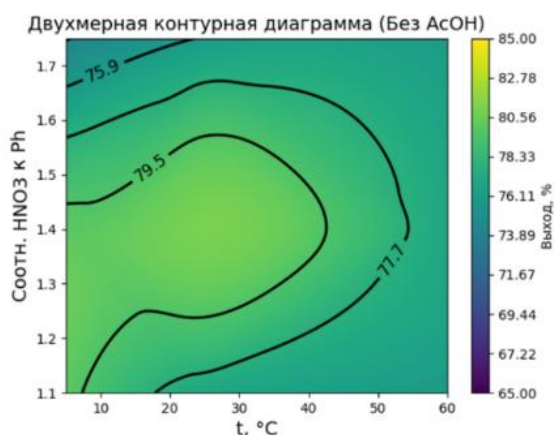


Рис. 4. Двухмерная контурная диаграмма для серии экспериментов без добавления уксусной кислоты в качестве растворителя

Fig. 4. 2D contour plot for a series of experiments without the addition of acetic acid as a solvent

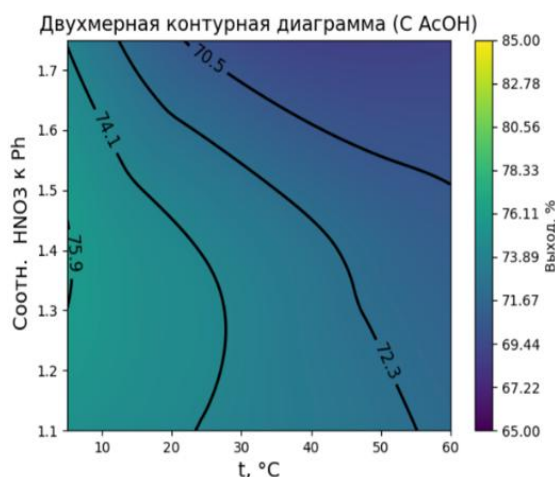


Рис. 5. Двухмерная контурная диаграмма для серии экспериментов с добавлением уксусной кислоты

Fig. 5. 2D contour plot for a series of acetic acid addition experiments

Двухмерные контурные диаграммы показывают влияние взаимодействия факторов (температуры и мольного соотношения HNO_3 к Ph) на выход реакции по моонитрофенолам для обоих вариантов постановки эксперимента на рис. 4 и 5: без добавления уксусной кислоты и с ее добавлением. В представленных примерах наиболее высокий выход по моонитрофенолам был достигнут без добавления уксусной кислоты в качестве растворителя при температуре 25°C и мольном соотношении фенола к азотной кислоте 1:1.4. Эти условия соответствуют центральной области (с небольшим смещением в сторону низких температур) контурной диаграммы (рис. 4). Контурная диаграмма для эксперимента с добавлением уксусной кислоты в качестве растворителя (рис. 5) показывает, что оптимальные условия, по всей видимости, еще не достигнуты и, таким образом, условия проведения процесса могут быть улучшены в ходе дальнейших исследований по методу моделирования эксперимента. Полученные данные показывают, что оптимальные условия процесса получения моонитрофенолов с добавлением уксусной кислоты в качестве растворителя стремятся в область низких температур проведения процесса, необходимо захлаживание реакционной массы для достижения оптимальных условий нитрования.

В дальнейшем планируется изучение кинетики процесса прямого нитрования фенола азотной кислотой в микроканалах, а также применение более сложных микросмесительных устройств для усовершенствования процесса нитрования в микроканалах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы проведена экспериментальная оптимизация процесса получения нитрофенолов в микроканалах.

Оптимальными условиями для прямого нитрования фенола азотной кислотой в микроканалах для получения моонитрофенолов в рамках варьируемых параметров согласно дизайну эксперимента являются проведение синтеза без добавления уксусной кислоты, температура процесса 25°C и мольное соотношение фенола к азотной кислоте 1:1.4. В таком случае суммарный выход по о-нитрофенолу и п-нитрофенолу равен 81%.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **W. Ehrfeld, V. Essel, H. Lfwe.** Microreactors. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 200 p.
2. **Adama A. Bojang, Ho-Shing Wu.** Design Fundamental Principles of Fabrication and Applications of Microreactors. *Processes*. 2020. Vol. 8. P.891. DOI: 10.3390/pr8080891.
3. **Thomas Wirth** Microreactors in organic chemistry and catalysis. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013. 478 p.
4. **Шишанов М.В., Кук Х.Г., Большаков И.А., Досов К.А., Морозов Н.В., Яшунин Д.В.** Моделирование проточных микрореакторов. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2023. № 3(75). С. 97–106. DOI: 10.6060/snt.20237503.00013.
5. **Шишанов М.В., Кук Х.Г., Досов К.А., Яшунин Д.В., Большаков И.А., Морозов Н.В.** Смешение в микрофлюидике. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2023. № 4(76). С. 103–109. DOI: 10.6060/snt.20237604.00014.
6. **Артемченко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев В.А.** Практикум по органической химии: учебное пособие для вузов. Москва: КНОРУС, 2016. 243 с.
7. Официальный сайт Большой Российской Энциклопедии. <https://bigenc.ru/c/nitrofenoly-655a21>
8. **Chen C., Du Y., Zhou Y., Wu Q., Zheng S., Fang J.** Formation of nitro (so) and chlorinated products and toxicity alteration during the UV/monochloramine treatment of phenol. *Water Research*. 2021. V. 194. P. 116914–116924. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116914.
9. **Zhang N., Wu Y., Yuen G., Lannoy C-F.** Ultrafiltration Pd-immobilized catalytic membrane microreactors continuously reduce nitrophenol: A study of catalytic activity and simultaneous separation. *Separation and Purification Technology*. 2023. V. 312. P. 123318–123320. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123318.
10. **Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Носов Э.В., Утепова И.А., Мусихина А.А., Вараксин М.В.** Реакции нуклеофильного замещения водорода в аренах и гетероаренах: учебное пособие. Екб: Изд-во Урал. ун-та, 2020. 92 с.
11. **Guo S., Zhan L., Li B.** Nitration of o-xylene in the microreactor: Reaction kinetics and process intensification. *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 468. P. 143468–143485. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143468.
12. **Chaouche F.Z., Bensebia B., Moustefaï S.K.** Computational Fluid Dynamics for Microreactors Used in Nitration of Phenol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. V. 56. N 6. P. 1215–1235. DOI: 10.1134/S0040579522330028.
13. **Alexander Schilling, Klaus Kadel, Markus Schneider.** Microreactor. Patent DE N 102020124280A1. 2021.
14. **Kulkarni A. A.** Continuous flow nitration in miniaturized devices. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2014. V. 10. N 1. P. 405–424. DOI: 10.3762/bjoc.10.38.
15. **Jin N., Song Y., Yue J., Wang Q., Lu P., Li Y.** Heterogeneous nitration of nitrobenzene in microreactors: Process optimization and modelling. *Chemical Engineering Science*. 2023. V. 281. P. 119198–119214. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119198.
16. **Ducry L., Roberge D.M.** Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. V. 44. N 48. P. 7972–7975. DOI:10.1002/anie.200502387.

REFERENCES

1. **W. Ehrfeld, V. Essel, H. Lfwe.** Microreactors. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 200 p.
2. **Adama A. Bojang, Ho-Shing Wu.** Design Fundamental Principles of Fabrication and Applications of Microreactors. *Processes*. 2020. Vol. 8. P.891. DOI: 10.3390/pr8080891
3. **Thomas Wirth** Microreactors in organic chemistry and catalysis. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013. 478 p.
4. **Shishanov M.V., Kuk H.G., Bolshakov I.A., Dosov K.A., Morozov N.V., Yashunin D.V.** Modeling of flow microreactors. *Modern high technology. Regional application*. 2023. N 3(75). P. 97–106. DOI: 10.6060/snt.20237503.00013
5. **Shishanov M.V., Kuk H.G., Dosov K.A., Yashunin D.V., Bolshakov I.A., Morozov N.V.** Mixing in microfluidics. *Modern high technology. Regional application*. 2023. N 4(76). P. 103–109. DOI: 10.6060/snt.20237604.00014
6. **Artemenko A.I., Tikunova I.V., Anufriev V.A.** Workshop on organic chemistry: a textbook for universities. Moscow: KNORUS, 2016. 243 p. (in Russian)
7. Official website of the Great Russian Encyclopedia. <https://bigenc.ru/c/nitrofenoly-655a21>
8. **Chen C., Du Y., Zhou Y., Wu Q., Zheng S., Fang J.** Formation of nitro (so) and chlorinated products and toxicity alteration during the UV/monochloramine treatment of phenol. *Water Research*. 2021. V. 194. P. 116914–116924. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116914.
9. **Zhang N., Wu Y., Yuen G., Lannoy C-F.** Ultrafiltration Pd-immobilized catalytic membrane microreactors continuously reduce nitrophenol: A study of catalytic activity and simultaneous separation. *Separation and Purification Technology*. 2023. V. 312. P. 123318–123320. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123318.
10. **Chupakhin O.N., Charushin V.N., Nosov E.V., Utepova I.A., Musikhina A.A., Varaksin M.V.** Reactions of nucleophilic substitution of hydrogen in arenes and heteroarenes: textbook. Ekb: Ural Publishing House. University, 2020. 92 p. (in Russian)
11. **Guo S., Zhan L., Li B.** Nitration of o-xylene in the microreactor: Reaction kinetics and process intensification. *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 468. P. 143468–143485. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143468.
12. **Chaouche F. Z., Bensebia B., Moustefaï S. K.** Computational Fluid Dynamics for Microreactors Used in Nitration of Phenol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. V. 56. N 6. P. 1215–1235. DOI: 10.1134/S0040579522330028.
13. **Alexander Schilling, Klaus Kadel, Markus Schneider.** Microreactor. Patent DE N 102020124280A1. 2021.
14. **Kulkarni A.A.** Continuous flow nitration in miniaturized devices. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2014. V. 10. N 1. P. 405–424. DOI: 10.3762/bjoc.10.38.
15. **Jin N., Song Y., Yue J., Wang Q., Lu P., Li Y.** Heterogeneous nitration of nitrobenzene in microreactors: Process optimization and modelling. *Chemical Engineering Science*. 2023. V. 281. P. 119198–119214. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119198.
16. **Ducry L., Roberge D.M.** Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. V. 44. N 48. P. 7972–7975. DOI:10.1002/anie.200502387.

Поступила в редакцию(Received) 29.12.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 04.02.2025