

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.39.19>

ГИДРОГЕЛИ КАК НОВАЯ СРЕДА ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Научная статья

Краснопеева Е.Л.^{1,*}, Панова Г.Г.², Лаишевкина С.Г.³, Меленевская Е.Ю.⁴, Кулешова Т.Э.⁵, Удалова О.Р.⁶,
Журавлева А.С.⁷, Якиманский А.В.⁸

¹ ORCID : 0000-0003-0178-0072;

² ORCID : 0000-0002-1132-9915;

⁴ ORCID : 0000-0001-5380-0528;

⁵ ORCID : 0000-0003-3802-2494;

⁶ ORCID : 0000-0003-3521-0254;

⁷ ORCID : 0000-0002-6367-0728;

⁸ ORCID : 0000-0002-8770-1453;

^{1, 3, 4, 8} Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация
^{2, 5, 6, 7} Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (opeeva[at]gmail.com)

Аннотация

Повышение урожайности и продуктивности с помощью контролируемого изменения среды прорастания и роста сельскохозяйственных культур является актуальной задачей. В данной работе получены новые содержащие частицы диоксида титана гидрогели на основе 3-сульфопропилметакрилата калия и 2-гидроксиэтилметакрилата для применения в качестве среды прорастания и роста растений. Полученные гели охарактеризованы методами ИК-спектроскопии. Измерены характеристики этих гелей, такие как степень набухания и пористость. Произведён сравнительный анализ эффективности гидрогелей с различным содержанием диоксида титана (0,001 мг/л, 0,01 мг/л и 0,1 мг/л) для применения в сельском хозяйстве. Определена биологическая активность синтезированных вариантов гидрогелей по показателям прорастания семян и роста проростков фито тест-культуры – кресс-салата сорта Ажур. Была оценена энергия прорастания, всхожесть семян, длина ростков, биомасса и сухое вещество в них.

Ключевые слова: гидрогели, поли-3-сульфопропилметакрилат калия, поли-2-гидроксиэтилметакрилат, водорастворимые модифицированные частицы диоксида титана, субстрат композиционные материалы, кресс-салата сорта Ажур.

HYDROGELS AS A NEW CROP MEDIUM

Research article

Krasnopееva E.^{1,*}, Panova G.G.², Laishevkina S.G.³, Melenevskaya Y.Y.⁴, Kuleshova T.E.⁵, Udalova O.R.⁶, Zhuravleva A.S.⁷, Yakimansky A.V.⁸

¹ ORCID : 0000-0003-0178-0072;

² ORCID : 0000-0002-1132-9915;

⁴ ORCID : 0000-0001-5380-0528;

⁵ ORCID : 0000-0003-3802-2494;

⁶ ORCID : 0000-0003-3521-0254;

⁷ ORCID : 0000-0002-6367-0728;

⁸ ORCID : 0000-0002-8770-1453;

^{1, 3, 4, 8} Russian Academy of Sciences Institute of Macromolecular Compounds, Saint-Petersburg, Russian Federation
^{2, 5, 6, 7} Agrophysical Research Institute, Saint-Petersburg, Russian Federation

* Corresponding author (opeeva[at]gmail.com)

Abstract

Increasing crop yield and productivity by means of controlled changes in the germination and growth medium of agricultural crops is an urgent task. In this work, new hydrogels containing titanium dioxide particles based on potassium 3-sulfopropyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate were obtained for use as germination and plant growth medium. The gels obtained were characterized by IR spectroscopy. The characteristics of these gels such as degree of bulking and porosity were measured. A comparative analysis of the efficiency of hydrogels with different titanium dioxide content (0.001 mg/l, 0.01 mg/l and 0.1 mg/l) for agricultural applications was carried out. The biological activity of synthesized variants of hydrogels was determined according to the indicators of seed germination and growth of seedlings of phyto test-crop – garden cress-variety Azhur. The germination energy, seed germination, seedlings length, biomass and dry matter in them were evaluated.

Keywords: hydrogels, potassium poly-3-sulfopropyl methacrylate, poly-2-hydroxyethyl methacrylate, water-soluble modified titanium dioxide particles, substrate composites, Azhur garden cress variety.

Введение

В последнее время наблюдается всплеск популярности полимерных композиционных материалов для применения в сельском хозяйстве [1]. Благодаря сочетанию и возможности варьировать свойства полимерного композита, данные материалы находят широкое применение в современных технологиях интенсивного земледелия и вызывают огромный интерес у исследователей [2], [3]. Суперабсорбирующие полимерные материалы в земледелии используются в качестве инструмента борьбы с нехваткой и дефицитом воды. Обработка семян сельскохозяйственных культур направлена на ускорение прорастания семян и увеличение вегетации, а также повышение стрессоустойчивости семян и их способности поглощать воду и кислород. Для сохранения повышенной всхожести семян, наращиванию биомассы используют огромный спектр биопротекторных материалов, например таких как диоксид титана. Благодаря своей способности к фотокаталитической активации кислорода, наночастицы диоксида титана и его различные модификации активно применяются в земледелии [4]. Создание новых набухаемых гидрогелей, в структуре которых находится диоксид титана может использоваться для применения в качестве среды проращивания семян и выращивания различных агрокультур. Предложенный подход к синтезу сложных полимерных систем позволяет контролировать количество добавляемого диоксида титана. Сочетание уникальных свойств, таких как повышенная набухаемость полимерной сетки, и введение в процессе синтеза необходимого количества водорастворимых частиц диоксида титана является перспективным в получении композиционного материала для сельского хозяйства.

Методы и принципы исследования

2.1. Материалы

3-сульфопропилметакрилат калия (СПМ-К) («Sigma Aldrich», Германия), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) («Sigma Aldrich», Германия), *N,N'*-метилден-бис-акриламид (МБА) («Sigma Aldrich», Германия), персульфат калия (ЗАО «Вектон», Россия), *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) («Sigma Aldrich», Германия), циклогексан (ЗАО «Вектон», Россия), частицы $\text{TiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ очищали двукратной перекристаллизацией из воды с последующей промывкой водой и сушкой при 20°C в темноте на воздухе, затем в вакууме. ГЭМА перед использованием выдерживали над прокаленными при 400°C молекулярными ситами. Остальные реактивы использовали без дополнительной очистки.

2.2. Синтез гелей

Для синтеза гелей навеску СПМ-К 0,092 г (0,375 ммоль) растворяли в 1 мл воды, после чего прибавляли 45 мкл (0,375 ммоль) ГЭМА, 0,00014 г (0,1 мас.%) МБА и иницирующую систему (100 мкл персульфата калия (концентрация 15 мг/мл) и 10 мкл ТМЭД). Реакцию проводили в течение 24 часов при постоянной температуре -18°C. После полимеризации криогели размораживали при комнатной температуре и оставляли в воде на 48 часов для удаления непрореагировавших мономеров и установления равновесного состояния.

Синтез гелей содержащих водорастворимые частицы типа ядро-оболочка: диоксида титана- полиметакриловая кислота (TiO_2 -ПМАК) проводили аналогичным образом. Концентрация частиц TiO_2 составляла 0,001 мг/л, 0,01 мг/л и 0,1 мг/л. Синтез частиц TiO_2 -ПМАК проводили по методике, представленной в статье [5].

2.3. Исследование структуры и свойств гелей

Структуру гелей изучали ИК-спектроскопией. ИК-спектры получали на ИК-спектрометре IR-Affinity-1S (Shimadzu, Япония) с алмазной призмой. Все спектры представляют собой среднее значение от 32 сканирований, проведенных в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} .

Определение степени набухания (Q) гелей проводили по стандартной методике – путём измерения массы сухого ($m_{\text{сух}}$) и набухшего ($m_{\text{набух}}$) в бидистиллированной воде образца [6]. Степень набухания образцов определяли по формуле:

$$Q = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}}$$

Определение общей пористости (P) гелей проводили по методике, описанной в работе [7]. Высушенный образец взвешивали ($m_{\text{сух}}$), затем выдерживали в циклогексане в течение часа, чтобы заполнить им все поровое пространство, после чего набухший образец повторно взвешивали ($m_{\text{набух}}$). Общую пористость рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m_{\text{набух}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{набух}}} \cdot 100\%$$

Биологическую активность синтезированных вариантов гидрогелей определяли в лабораторных условиях при температуре +22-+24 по показателям прорастания семян и роста проростков фито тест-культуры – кресс-салата сорта Ажур. Семена растений получены из коллекции ФГБНУ ФИЦ ВИР. Семена проращивали на протяжении семи суток в чашках Петри на инертном гидрофильном материале, обеспечивающим равномерное поступление воды к корням проростков. Контролем служил вариант без гидрогеля, в вариантах опыта гидрогель вносили тонким слоем толщиной 1 мм на поверхность гидрофобного материала, после чего распределяли семена по площади материала с гелем.

Исследование проводили в соответствии с правилами международной ассоциации (ISTA) и стандартами (ГОСТ 12038-84) [8]. На третий день после посева семян определяли энергию прорастания, на седьмые сутки после посева семян оценивали всхожесть семян, а также измеряли длину ростков и корней, биомассу ростков и содержание сухого вещества в них. Опыт повторяли трижды, число семян на вариант – 400 штук.

Результаты и обсуждение

Синтезированные гели (СПМ-со-ГЭМА) были получены методом криотропного гелеобразования в результате реакции радикальной сополимеризации 3-сульфопропилметакрилата калия (СПМ-К) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) при температуре -18°C. Формирование ковалентной сшивки гелей обеспечивалось за счёт сшивающего агента *N,N'*-метилден-бис-акриламид (МБА). Иницирование осуществлялось с использованием окислительно-восстановительной системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /ТМЭД. Синтезированные гели и их свойства представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики полученных гелей СПМ-со-ГЭМА

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.39.19.1>

Образец	Содержание TiO_2 - ПМАК, мг/л	Q_{H_2O} , г/г	P, %
1	0	233	98,3
2	0,001	286	98,6
3	0,01	220	98,3
4	0,1	250	98,5

Синтезированные гели характеризуются высокой пористостью (более 98%, Таблица 1), что связано с проведением реакции при отрицательных температурах, где в качестве порогенов выступают образующиеся кристаллы льда. Введение частиц TiO_2 -рМАА различной концентрации не оказало значительного влияния ни на пористость, ни на степень набухания синтезированных гелей СПМ-со-ГЭМА.

На Рисунке 1 представлены спектры ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах наблюдались сильные характерные полосы: 1715 см^{-1} (ν $-C=O$), 1152 см^{-1} (ν_{as} $-C-C(=O)-O$ + ν_s $O=S=O$), 1038 см^{-1} (ν_s $S-O$). Такие колебания соответствуют структуре СПМ-К, что согласуется с литературными данными [9], [10], [11]. Также по ИК-спектрам мы наблюдаем отсутствие полос мономеров, что свидетельствует об успешности протекания синтеза [12].

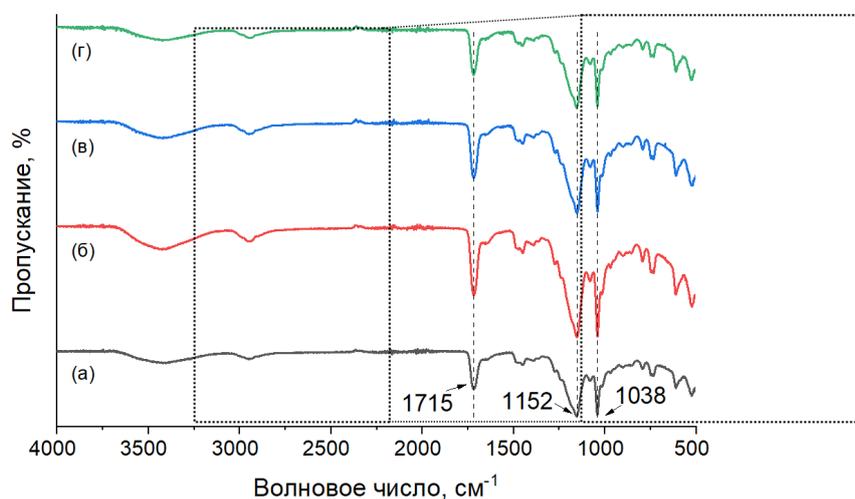


Рисунок 1 - ИК-спектры исходного геля СПМ-со-ГЭМА (а) и гелей, содержащие TiO_2 -рМАА с концентрацией 0,001 (б), 0,01 (в) и 0,1 г/л (г)

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.39.19.2>

Судя по реакции растений на ранних этапах их развития, присутствие вокруг семян гидрогеля TiO_2 -рМАА в концентрациях 0,001 мг/л, 0,01 мг/л, 0,1 мг/л достоверно не влияет на их прорастание (энергия прорастания, всхожесть) и морфометрические характеристики роста (табл. 2). Проявляется слабая тенденция к снижению значений длины корней у проростков в вариантах с гидрогелем TiO_2 -рМАА, с уменьшением его концентраций.

Таблица 2 - Влияние гидрогеля TiO_2 -рМАА на прорастание семян и показатели роста проростков кресс-салата сорта Ажур

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.39.19.3>

Вариант опыта	Энергия прорастания		Всхожесть		Длина ростка		Длина корня	
	%	% от контроля	%	% от контроля	см	% от контроля	см	% от контроля
Контроль	79±3,0	100	85±4,0	100	5,1±0,4	100	7,9±0,8	100
TiO_2 -рМАА, 1,31кг 0,1	82±2,0	104	90±3,0	106	4,8±0,4	94	7,8±0,8	99

мг/л								
TiO ₂ -рМАА, 1,31кг 0,01 мг/л	81±3,0	103	90±3,0	106	4,9±0,4	96	7,5±0,9	95
TiO ₂ -рМАА, 1,31кг 0,001 мг/л	80±3,0	101	90±4,0	106	5,1±0,5	100	6,7±0,9	85

Анализ показателей биомассы ростков и сухого вещества в них свидетельствует об отсутствии достоверных отличий по значениям данных показателей между вариантами с гидрогелем TiO₂-рМАА и контролем (Таблица 3). Проявляется слабая тенденция к некоторому увеличению значения сырой массы ростков с уменьшением концентрации геля. В то же время некоторое повышение значения сухой массы ростков в вариантах с гелем в различных концентрациях составляет одну величину – 14 %. При этом сухое вещество в ростках в виде тенденции выше контрольных значений на 5-10%.

Очевидно, изменение в содержании сухого вещества в ростках и тенденция к снижению длины корней с увеличением концентрации гидрогеля может быть вызвано поступлением в органы растений его компонентов, включая TiO₂.

Таблица 3 - Влияние гидрогеля TiO₂-рМАА на биомассу ростков и сухое вещество в них у кресс-салата сорта Ажур на седьмые сутки проращивания его семян

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.39.19.4>

Вариант опыта	Сырая масса 100 ростков		Сухая масса 100 ростков		Сухое вещество ростков	
	г	% от контроля	г	% от контроля	%	% от контроля
Контроль	3,33±0,30	100	0,14 ±0,02	100	4,2±0,3	100
TiO ₂ -рМАА, 1,31кг 0,1 мг/л	3,41±0,34	102	0,16 ±0,02	114	4,6±0,3	110
TiO ₂ -рМАА, 1,31кг 0,01 мг/л	3,44 ±0,32	103	0,16 ±0,02	114	4,6±0,3	110
TiO ₂ -рМАА, 1,31кг 0,001 мг/л	3,56 ±0,40	107	0,16±0,03	114	4,4±0,4	105

Заключение

Таким образом, особенности прорастания семян и развития проростков фито-тест объекта кресс-салата сорта Ажур в тонком слое гидрогеля TiO₂-рМАА в диапазоне его испытуемых концентраций свидетельствуют об отсутствии значимых изменений в оцениваемых показателях у растений относительно контроля. Слабая тенденция к увеличению значений ряда показателей с уменьшением концентрации гидрогеля TiO₂-рМАА свидетельствует о необходимости проведения оценки его влияния в более широком диапазоне концентраций на прорастание семян и рост проростков на раннем этапе их развития и о перспективности использования гидрогелей в качестве субстрата для выращивания сельскохозяйственных культур в условиях интенсивной светокультуры.

Финансирование

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ согласно соглашению 25.03.2022 г. № 22-26-20087; грант № 22-26-20087. и Исследования выполнены при финансовой поддержке Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 12.04.2022 г. № 01/2022; грант № 22-26-20087.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

This research was funded by the Russian Science Foundation in accordance with agreement dated March 25, 2022 No. 22-26-20087; grant No. 22-26-20087. and This research was funded by the St. Petersburg Science Foundation in accordance with agreement dated April 12, 2022 No. 01/2022; grant No. 22-26-20087.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Maksimova Y.G. Polymer Hydrogels in Agriculture / Y.G. Maksimova, V.A. Shchetko, A. Y. Maksimov // *Agricultural Biology*. — 2023. — Vol. 58. — № 1. — P. 23-42.
2. Пат. 2639789 Российская Федерация, МПК C09K 17/40 (2006.01), C09K 17/00 (2006.01), C08K 11/00 (2006.01), C08L 33/26 (2006.01), C08L 33/02 (2006.01), C08K 9/00 (2006.01), C08J 3/075 (2006.01), C08F 2/44 (2006.01). Полимерный композиционный влагоудерживающий материал и способ его получения / Будников В. И., Смагин А. В.; заявитель Будников В.И., Смагин А.В. — № 2016105885: заявл. 19.02.2016: опубл. 22.12.2017. — 9 с.
3. Пат. 2694315 Российская Федерация, МПК A01C 1/06 (2006.01). Обработка семян растений / Х.А.М. Рес, Я. Глас, Ж.С. Гарнье, П.В.Й. Самюэлс; заявитель Инкотек холдинг Б.В. — № 2017101067: заявл. 15.06.2015: опубл. 11.07.2019. — 48 с.
4. Wang Y. The Application of Nano-TiO₂ Photo Semiconductors in Agriculture / Y. Wang, C. Sun, X. Zhao [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2016. — Vol. 11. — № 1. — P. 1-7.
5. Krasnopeeva E.L. Synthesis of Core-shell Titanium Dioxide Nanoparticles with Water-soluble Shell of Poly(Methacrylic Acid) / E.L. Krasnopeeva, E.Y. Melenevskaya, O.A. Shilova [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. — 2021. — Vol. 12. — № 3. — P. 336-345.
6. Gulrez S.K.H. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications / S.K.H. Gulrez, S. Al-Assaf, G. O // *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering — From Analysis and Modeling to Technology Applications*. — 2011.
7. Plieva F.M. Pore Structure in Supermacroporous Polyacrylamide Based Cryogels / F.M. Plieva, M. Karlsson, M.R. Aguilar [et al.] // *Soft Matter*. — 2005. — Vol. 1. — № 4. — P. 303-309.
8. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. — М.: Стандартинформ, 2011.
9. Mushtaq S. Transpicuous-Cum-Fouling Resistant Copolymers of 3-Sulfopropyl Methacrylate and Methyl Methacrylate for Optronics Applications in Aquatic Medium and Healthcare / S. Mushtaq, N.M. Ahmad, H. Nasir [et al.] // *Advances in Polymer Technology*. — 2020. — Vol. 2020.
10. Mushtaq R. Antifouling and Flux Enhancement of Reverse Osmosis Membrane by Grafting Poly (3-sulfopropyl Methacrylate) Brushes / R. Mushtaq, M.A. Abbas, S. Mushtaq [et al.] // *Membranes*. — 2021. — Vol. 11. — № 3. — P. 1-16.
11. Patel R. Synthesis of Poly(vinyl chloride)-g-poly(3-sulfopropyl methacrylate) Graft Copolymers and Their Use in Pressure Retarded Osmosis (PRO) Membranes / R. Patel, W.S. Chi, S.H. Ahn [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. — 2014. — Vol. 247. — P. 1-8.
12. Холуйская С.Н. Механизм каталитической полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата под действием оксокомплекса ванадия (Iv) / С.Н. Холуйская, А.А. Гриднев // *Химическая Физика*. — 2019. — Т. 38. — № 4. — С. 62-68.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Maksimova Y.G. Polymer Hydrogels in Agriculture / Y.G. Maksimova, V.A. Shchetko, A. Y. Maksimov // *Agricultural Biology*. — 2023. — Vol. 58. — № 1. — P. 23-42.
2. Pat. 2639789 Rossijskaja Federacija, MPK C09K 17/40 (2006.01), C09K 17/00 (2006.01), C08K 11/00 (2006.01), C08L 33/26 (2006.01), C08L 33/02 (2006.01), C08K 9/00 (2006.01), C08J 3/075 (2006.01), C08F 2/44 (2006.01). Polimernyj kompozicionnyj vlagouderzhivajushhij material i sposob ego polucheniya [Polymer Composite Moisture Retaining Material and Method of Its Preparation] / Budnikov V. I., Smagin A. V.; applicant Budnikov V.I., Smagin A.V. — № 2016105885: applicant 19.02.2016: publ. 22.12.2017. — 9 p. [in Russian]
3. Pat. 2694315 Russian Federation, MPK A01C 1/06 (2006.01). Obrabotka semjan rastenij [Plant Seeds Processing] / H.A.M. Res, Ja. Glas, Zh.S. Garn'e, P.V.J. Samjuel's; applicant Inkotek holding B.V. — № 2017101067: appl. 15.06.2015: publ. 11.07.2019. — 48 p. [in Russian]
4. Wang Y. The Application of Nano-TiO₂ Photo Semiconductors in Agriculture / Y. Wang, C. Sun, X. Zhao [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2016. — Vol. 11. — № 1. — P. 1-7.

5. Krasnopeeva E.L. Synthesis of Core-shell Titanium Dioxide Nanoparticles with Water-soluble Shell of Poly(Methacrylic Acid) / E.L. Krasnopeeva, E.Y. Melenevskaya, O.A. Shilova [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. — 2021. — Vol. 12. — № 3. — P. 336-345.
6. Gulrez S.K.H. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications / S.K.H. Gulrez, S. Al-Assaf, G. O // *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering — From Analysis and Modeling to Technology Applications*. — 2011.
7. Plieva F.M. Pore Structure in Supermacroporous Polyacrylamide Based Cryogels / F.M. Plieva, M. Karlsson, M.R. Aguilar [et al.] // *Soft Matter*. — 2005. — Vol. 1. — № 4. — P. 303-309.
8. GOST 12038-84. Semena sel'skohozjajstvennyh kul'tur. Metody opredelenija vshozhesti [Seeds of Agricultural Crops. Methods for Determination of Germination]. — M.: Standartinform, 2011. [in Russian]
9. Mushtaq S. Transpicuous-Cum-Fouling Resistant Copolymers of 3-Sulfopropyl Methacrylate and Methyl Methacrylate for Optronics Applications in Aquatic Medium and Healthcare / S. Mushtaq, N.M. Ahmad, H. Nasir [et al.] // *Advances in Polymer Technology*. — 2020. — Vol. 2020.
10. Mushtaq R. Antifouling and Flux Enhancement of Reverse Osmosis Membrane by Grafting Poly (3-sulfopropyl Methacrylate) Brushes / R. Mushtaq, M.A. Abbas, S. Mushtaq [et al.] // *Membranes*. — 2021. — Vol. 11. — № 3. — P. 1-16.
11. Patel R. Synthesis of Poly(vinyl chloride)-g-poly(3-sulfopropyl methacrylate) Graft Copolymers and Their Use in Pressure Retarded Osmosis (PRO) Membranes / R. Patel, W.S. Chi, S.H. Ahn [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. — 2014. — Vol. 247. — P. 1-8.
12. Holujskaja S.N. Mehanizm kataliticheskoj polimerizacii 2-gidroksijetilmetakrilata pod dejstviem oksokompleksa vanadija (Iv) [Mechanism of Catalytic Polymerization of 2-hydroxyethyl Methacrylate under the Action of Vanadium (Iv) Oxocomplexation] / S.N. Holujskaja, A.A. Gridnev // *Himicheskaja Fizika [Chemical Physics]*. — 2019. — Vol. 38. — № 4. — P. 62-68. [in Russian]