

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-(АЛЛИЛСУЛЬФАНИЛ)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ С ГАЛОГЕНАМИ

Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким, В.В. Шарутин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Изучено взаимодействие 2-(аллилсульфанил)-5-амино(бензоиламино)-1,3,4-тиадиазолов с иодом и бромом. Состав и строение, полученных в результате соединений, изучены методами ЯМР ^1H , хромато-масс-спектрометрии и РСА.

Ключевые слова: 5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолий, 6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиний, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР ^1H , рентгеноструктурный анализ.

Введение

Научно-практический интерес к конденсированным производным 1,3,4-тиадиазола с узловым атомом азота в целом и, в частности, к тиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолиевым и [1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*]тиазиновым системам обусловлен большим потенциалом использования их в качестве лекарственных препаратов [1–3]. В то же время, известны примеры, когда введение атома иода в состав органической молекулы приводило к повышению биологической активности препарата [4]. С целью расширения спектра потенциально биологически активных средств среди конденсированных галогенсодержащих систем 1,3,4-тиадиазола нами было исследовано взаимодействие 2-(аллилсульфанил)-5-амино(бензоиламино)-1,3,4-тиадиазолов с иодом и бромом.

Экспериментальная часть

5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тион (2).

Получен по методу [5] из тиосемикарбазида и сероуглерода приобретенных у компании Alfa Aesar.

5-Амино-2-(аллилсульфанил)-1,3,4-тиадиазол (3).

Растворяют 0,35 г Na в 20 мл этанола, добавляют 2,00 г (15 ммоль) 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (2) и 1,44 мл (15 ммоль) аллилбромид и кипятят в течение 6 ч. Фильтруют, отгоняют этанол, остаток обрабатывают тремя порциями горячего гексана по 10 мл, после испарения растворителя, получают вязкую жидкость желтого цвета. Выход 2,28 г (88 %). Масс-спектр, 70 Эв, m/z 173 $[\text{M}]^{+}$ (< 5%), 172 $[\text{M}-\text{H}]^{+}$ (< 5%), 171 (8), 156 $[\text{M}-\text{NH}_2]^{+}$ (28), 140 $[\text{M}-\text{SH}]^{+}$ (< 5%), 129 (10), 124 (9), 116 (6), 115 $[\text{M}-\text{SC}_2\text{H}_2]^{+}$ (66), 106 (< 5%), 100 (5), 98 (16), 84 (12), 78 (< 5%), 73 $[\text{SC}_3\text{H}_5]^{+}$ (23), 72 $[\text{SC}_3\text{H}_3]^{+}$ (21), 71 (25), 60 (49), 59 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{S}]^{+}$ (5), 58 (42), 57 (30), 56 $[\text{SC}_2]^{+}$ (100), 55 (5), 45 (15), 43 (33), 42 (44), 41 (37), 39 (25).

Иодиды 2-амино-5-(иодметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (4а) и 2-амино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния (5а).

К раствору 0,1 г (0,5 ммоль) 2-(аллилсульфанил)-5-амино-1,3,4-тиадиазола 3 в 5 мл *i*-PrOH прибавляют 0,23 г иода в 6 мл *i*-PrOH. Через 48 ч раствор декантируют, оставшееся черное аморфное вещество растворяют в 10 мл ацетона и добавляют двойной избыток NaI, образовавшийся желтый осадок смеси иодидов 4а и 5а отфильтровывают (0,045 г). Испаряют растворитель из фильтрата, остаток растворяют в смеси 5 мл ацетона с 2 мл воды. Добавляют 0,25 г тиосульфата натрия порциями до полного обесцвечивания раствора, через 24 ч отфильтровывают выпавший желтый осадок смеси иодидов 4а и 5а (0,05 г). Выход – 0,095 г (38 %).

Триодиды 2-амино-5-(иодметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (4b) и 2-амино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния (5b).

К раствору 0,2 г (1 ммоль) 2-(аллилсульфанил)-5-амино-1,3,4-тиадиазола **3** в 3 мл EtOH прибавляют 0,6 г иода в 5 мл EtOH. Через 72 ч отфильтровывают выпавшие игольчатые кристаллы черного цвета. Выход – 0,21 г (30 %).

2-(Аллилсульфанил)-5-бензоиламино-1,3,4-тиадиазол (6).

К раствору 1 г (4 ммоль) 2-(аллилсульфанил)-5-амино-1,3,4-тиадиазола **3** в 10 мл диоксана прибавляют 1,21 мл (4 ммоль) триэтиламина и 0,67 мл (4 ммоль) бензоилхлорида. Раствор перемешивают 10–12 ч. Растворитель отгоняют. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Вещество выделяют в виде желтых кристаллов. Выход 1,30 г (81 %).

Иодиды 2-бензоиламино-5-(иодметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (7a) и 2-бензоиламино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния (8a) Растворяют в 10 мл *i*-PrOH 0,15 г (0,5 ммоль) 2-(аллилсульфанил)-5-бензоиламино-1,3,4-тиадиазола **3**, прибавляют 0,23 г иода в 6 мл *i*-PrOH. Через 48 ч растворитель испаряют, оставшееся черное аморфное вещество растворяют в 10 мл ацетона и добавляют двойной избыток NaI, образовавшийся желтый порошкообразный осадок отфильтровывают. Выход 0,13 г (66 %)

Бромиды 2-бензоиламино-5-(бромметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (7b) и 2-бензоиламино-6-бром-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния (8b).

Растворяют 0,11 г (0,4 ммоль) 2-(аллилсульфанил)-5-бензоиламино-1,3,4-тиадиазола **3** в 5 мл CHCl₃ при перемешивании прибавляют 0,03 мл (0,6 ммоль) Br₂ в 5 мл CHCl₃ при охлаждении льдом в течение 20 мин. Смесь выдерживают 48 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняют, остаток обрабатывают ацетоном. Выпавший белый осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,13 г (74 %).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц) в DMSO-d₆, внутренний стандарт TMS.

Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре фирмы SHIMADZU GCMS QP-2010 Ultra.

Таблица 1

Спектральные данные соединений 2–8b

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. (J, Гц)
3	3,69 (2H, д, ³ J=7,02, SCH ₂); 5,18 (1H, дд, ³ J=0,81, ² J=10,60, =CH _{2T}); 5,2 (1H, дд, ³ J=1,31, ² J=16,90, =CH _{2C}); 5,875.89 (1H, м, =CH–); 7,33 (2H, с, -NH ₂)
4a	3,703.71 (2H, м, 6-CH ₂); 8,32 (2H, с, NH ₂); 5,18–5,09 (1H, м, 5-CH), 4,12–4,22 (1H, м, CH ₂ I); 3,99–4,11 (1H, м, CH ₂ I)
5a	3,63 (1H, дд, ⁴ J=6,7, ² J=12,1, 7-CH ₂); 3,86 (1H, дд, ⁴ J=1,9, ² J=12,9, 7-CH ₂); 4,55 (1H, дд, ⁴ J=7,2, ² J=14,6, 5-CH ₂); 4,79 (1H, дд, ⁴ J=3,5, ² J=14,2, 5-CH ₂); 4,97–5,04 (1H, м, 6-CH); 8,32 (2H, с, NH ₂);
6	3,92 (2H, д, ³ J=6,9, SCH ₂); 5,16–5,20 (1H, м, =CH ₂); 5,31 (1H, дк, ³ J=16,9, ⁴ J=1,3, =CH ₂); 13,13 (1H, с, NH); 5,96 (1H, ддт, ³ J _T =16,9, ³ J _C =10,0, ³ J=6,9, -CH=); 7,55–7,59 (2H, м, CH _{аром.}); 7,65–7,70 (1H, м, CH _{аром.}); 8,11 (2H, дд, ³ J=8,3, ⁴ J=1,2, CH _{аром.})
7a	3,79–3,83 (2H, м, 6-CH ₂); 3,86 (1H, дд, ³ J=2,7, ² J=11,4, CH ₂ I); 4,31 (1H, дд, ³ J=9,9, ² J=11,9, CH ₂ I); 5,34–5,41 (1H, м, 5-CH); 7,58–7,63 (2H, м, CH _{аром.}); 7,69–7,75 (1H, м, CH _{аром.}); 8,08–8,19 (2H, м, CH _{аром.}); 13,07 (1H, уш.с, NH)
7b	3,78–3,83 (1H, м, 7-CH ₂); 3,96 (1H, дд, ³ J=2,1, ² J=12,7, 7-CH ₂); 4,80 (1H, дд, ³ J=8,5, ² J=14,7, 5-CH ₂); 5,04 (1H, дд, ³ J=2,6, ² J=14,5, 5-CH ₂); 5,03–5,08 (1H, м, 6-CH); 7,58–7,63 (2H, м, CH _{аром.}); 7,69–7,75 (1H, м, CH _{аром.}); 8,08–8,19 (2H, м, CH _{аром.}); 13,07 (1H, уш.с, NH)
8a	3,78–4,23 (2H, м, 6-CH ₂); 3,90–4,0 (1H, м, CH ₂ Br); 4,33 (1H, т, 11,0, CH ₂ Br); 5,66–5,83 (1H, м, 5-CH); 7,69–7,60 (2H, м, CH _{аром.}); 7,79–7,69 (1H, м, CH _{аром.}); 8,13 (2H, д, J=6,5, CH _{аром.}); 13,20 (1H, уш.с, NH)
8b	4,19–4,23 (1H, м, 7-CH ₂); 4,38–4,47 (1H, м, 7-CH ₂); 4,84 (1H, дд, ² J=14,7, ³ J=4,3, 5-CH ₂); 5,12 (1H, дд, ² J=14,1, ³ J=2,7, 5-CH ₂); 5,37–5,43 (1H, м, 6-CH); 7,60–7,69 (2H, м, CH _{аром.}); 7,69–7,79 (1H, м, CH _{аром.}); 8,13 (2H, д, J=6.5, CH _{аром.}); 13,20 (1H, уш.с, NH)

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов соединений **4b, 5b** проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор).

Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам *SMART* и *SAINT-Plus* [6]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам *SHELXL/PC* [7]. Структуры соединений **4b, 5b** определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 2.

Таблица 2
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединений **4b** и **5b**

Параметры	Значение
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c
<i>a</i> , Å	8,7541(7)
<i>b</i> , Å	8,1069(7)
<i>c</i> , Å	20,6293(16)
α , град	90,00
β , град	92,783(4)
γ , град	90,00
<i>V</i> , Å ³	1462,3(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	3,093
μ , мм ⁻¹	8,782
<i>F</i> (000)	1208,0
Размер кристалла (размер, мм)	0,48 × 0,28 × 0,18
Область сбора данных по 2 θ , град	6,4 – 54,8
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Измерено отражений	13196
Независимых отражений	2941
<i>R</i> _{int}	0,0403
Переменных уточнения	127
<i>GOOF</i>	1,135
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	<i>R</i> ₁ = 0,0529, <i>wR</i> ₂ = 0,0959
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0,0882, <i>wR</i> ₂ = 0,1087
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	1,54/-1,08

Результаты и обсуждение

Ранее нами показано галогеницилизация 2-(аллилсульфанил)-5-метил-1,3,4-тиадиазола под действием иода и брома, приводит к образованию смеси изомерных продуктов [8]. В настоящей работе изучена иодциклизация 2-(аллилсульфанил)-5-амино-1,3,4-тиадиазола (**3**) в спирте при комнатной температуре. Установлено, что закономерности, наблюдаемые нами для 5-метилзамещенного 1,3,4-тиадиазола, прослеживаются и в данном случае. В результате реакции образуется смесь иодидов 2-амино-5-(иодметил)-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазола (**4a**) и 2-амино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазола [2,3-*b*][1,3]тиазиния (**5a**) в соотношении 2:1, с выходом 38 %. В реакционном растворе по данным ХМС остается исходный аллилсульфид **3**. Бромциклизация соединения **3** при охлаждении льдом в дихлорметане не протекает. Наши

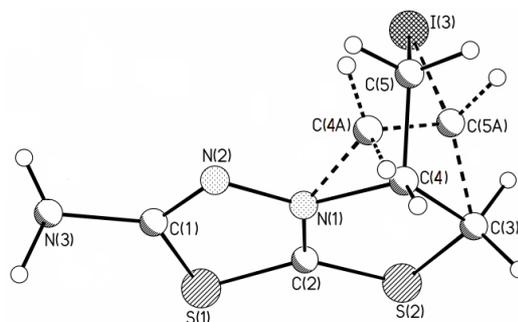
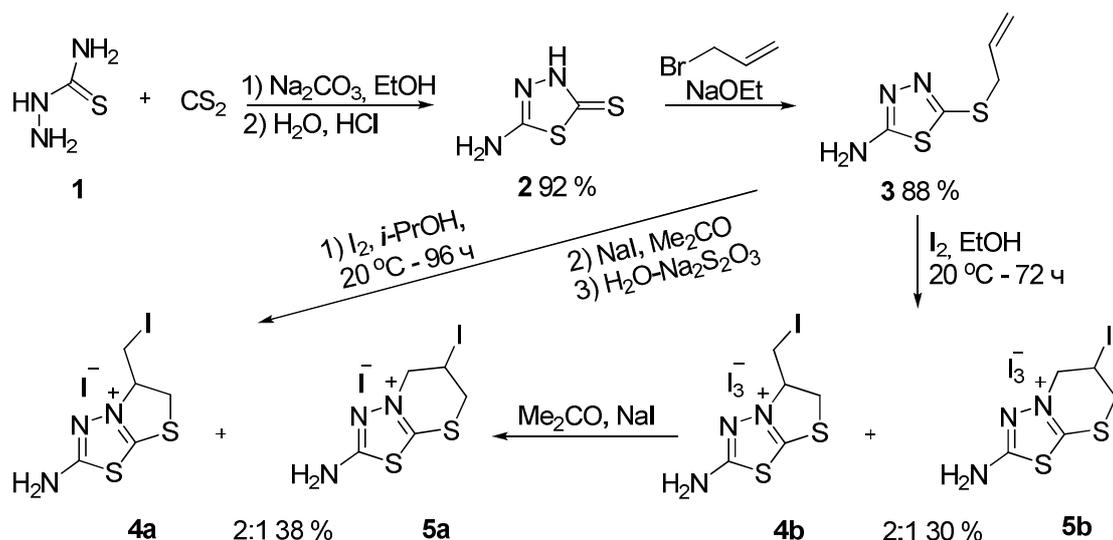


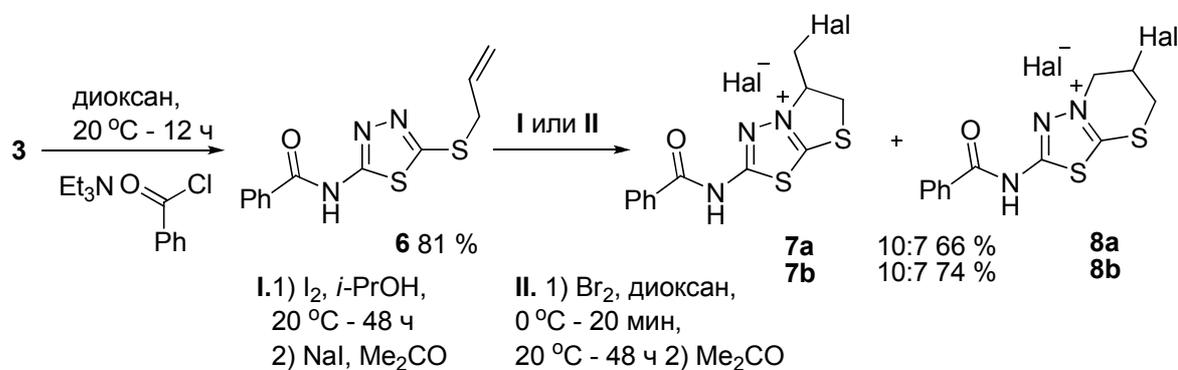
Рис. 1. Общий вид молекул соединений **4b** и **5b** в кристалле по данным метода РСА

Органическая химия

попытки повысить выход продуктов иодциклизации **4a** и **5a** путем увеличения продолжительности реакции и варьированием растворителя (*i*-PrOH, EtOH, и ледяная CH₃COOH) оказались безуспешными. Вероятно, причина данного явления заключается в образовании комплекса иода с аминогруппой 1,3,4-тиадиазола, за счет чего снижается выход целевого продукта. При проведении реакции в абсолютном этаноле была выделена смесь трийодидов **4b** и **5b**. Согласно предварительным данным PCA соединения **4b** и **5b** кристаллизуются совместно (рис. 1). Для систем **4b** и **5b** координаты 1,3,4-тиадиазолового цикла и атома иода совпадают. 1,3,4-Тиадиазоловый и тиазоловый циклы лежат практически в одной плоскости, геометрия тиазинового кольца имеет отклонения от плоскости.



Нами осуществлено ацилирование аминогруппы соединения **3** бензоилхлоридом с целью снижения ее дезактивирующего влияния на процесс галогенциклизации. Взаимодействие с иодом, полученного таким образом 2-(аллилсульфанил)-5-бензоиламино-1,3,4-тиадиазола (**6**), позволило синтезировать смесь иодидов 2-бензоиламино-5-(иодметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия **7a** и 2-бензоиламино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния **8a** с общим выходом 66 % в соотношении 10:7. Кроме того, осуществлена бромциклизация соединения **6**. Установлено, что в данном случае происходит образование смеси бромидов 2-бензоиламино-5-(бромметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия **7b** и 2-бензоиламино-6-бром-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния **8b** в соотношении 10:7, выделенных с выходом 74 %.



Выводы

Показано, что иодциклизация 2-(аллилсульфанил)-5-амино-1,3,4-тиадиазола и галогенциклизация 2-(аллилсульфанил)-5-бензоиламино-1,3,4-тиадиазола протекает с образованием смеси изомерных продуктов – галогенидов 2-амино-, 2-бензоиламино-5-(галогенметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия и 2-амино-, 2-бензоиламино-6-галоген-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что иодиды 2-амино-5-(иодметил)-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия и 2-бензоиламино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиния кристаллизуются совместно в моноклинной кристаллической решетке.

Литература

1. Claremon, D.A. Assignee: Merck & Co Inc. Methods and compositions for thrombolytic therapy / D.A. Claremon, P.A. Friedman, D.C. Remy, A.M. Stern // Patent US 4968494. – 1990. – Nov. 6.
2. Ibrahim, D.A. Synthesis and biological evaluation of 3,6-disubstituted [1,2,4]triazolo[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazole derivatives as a novel class of potential anti-tumor agents / D.A. Ibrahim // Eur. J. of Med. Chem. – 2009. – V. 44. – P. 2776–2781.
3. Amir, M. Condensed bridgehead nitrogen heterocyclic system: Synthesis and pharmacological activities of 1,2,4-triazolo-[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole derivatives of ibuprofen and biphenyl-4-yloxy acetic acid / M. Amir, H. Kumar, S.A. Javed // Eur. J. of Med. Chem. – 2008. – V. 43. – P. 2056–2066.
4. Iodination increases the activity of verapamil derivatives in reversing PGP multidrug resistance / R. Barattin, B. Gerby, K. Bourges et al. // Anticancer Res. – 2010. – V. 30, № 7. – P. 2553–2559.
5. Preparation and hydrolysis of some derivatives of 1,3,4-thiadiazole / V. Petrow, O. Stephenson, A. J. Thomas et al. // J. Chem. Soc. – 1958. – P. 1508–1513.
6. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
7. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
8. Тарасова, Н.М. Галогенциклизация S- и N-алкенильных производных 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиона / Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин // Химия гетероцикл. соед. – 2015. – № 10. – С. 923–928.

Тарасова Наталья Михайловна – преподаватель, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: natalyatarasova15@mail.ru

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: vvsharutin@rambler.ru

Поступила в редакцию 15 сентября 2016 г.

INTERACTION OF 5-SUBSTITUTED 2-(ALLYLSULFANYL)-1,3,4-THIADIAZOLES WITH HALOGENS

N.M. Tarasova, natalyatarasova15@mail.ru

D.G. Kim, kim_dg48@mail.ru

V.V. Sharutin, vvsharutin@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The interaction of 2-(allylsulfanyl)-5-amino(benzoylamino)-1,3,4-thiadiazoles with iodine and bromine was examined. The composition and structure of the resulting compounds were studied by ^1H NMR, gas chromatography-mass-spectrometry and X-ray diffraction.

Keywords: 5,6-dihydrothiazolo[2,3-*b*][1,3,4]thiadiazolium, 6,7-dihydro-5H-[1,3,4]thiadiazolo[2,3-*b*][1,3]thiazinium, gas chromatography-mass-spectrometry, ^1H NMR, X-ray diffraction.

References

1. Claremon D.A., Friedman P.A., Remy D.C., Stern A.M. Assignee: Merck & Co Inc. Methods and Compositions for Thrombolytic Therapy. *Patent US* 4968494, 1990, Nov. 6.
2. Ibrahim D.A. Synthesis and Biological Evaluation of 3,6-Disubstituted [1,2,4]Triazolo[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazole Derivatives as a Novel Class of Potential Anti-tumor Agents. *Eur. J. of Med. Chem.*, 2009, vol. 44, pp. 2776–2781. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.01.003.
3. Amir M., Kumar H., Javed S.A. Condensed Bridgehead Nitrogen Heterocyclic System: Synthesis and Pharmacological Activities of 1,2,4-Triazolo-[3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole Derivatives of Ibuprofen and Biphenyl-4-yloxy Acetic Acid. *Eur. J. of Med. Chem.*, 2008, vol. 43, pp. 2056–2066. DOI: org/10.1016/j.ejmech.2007.09.025.
4. Barattin R., Gerby B., Bourges K., Hardy G., Olivares J., Boutonnat J., Arnoult C., D'Hardemar A.D., Ronot X. Iodination Increases the Activity of Verapamil Derivatives in Reversing PGP Multidrug Resistance. *Anticancer Res.*, 2010, vol. 30, no. 7, pp. 2553–2559.
5. Petrow V., Stephenson O., Thomas A.J., Wild A. M. Preparation and Hydrolysis of Some Derivatives of 1,3,4-Thiadiazole. *J. Chem. Soc.*, 1958, pp. 1508–1513. DOI: 10.1039/JR9580001508.
6. Bruker (2000) SMART. Bruker Molecular Analysis Research Tool, Versions 5.625 Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
7. Bruker (2000) SAINTPlus Data Reduction and Correction Program Versions 6.02a, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
8. Tarasova N.M., Kim D.G., Slepukhin P.A. Halocyclization S- и N-Akenyl Derivatives 5-Methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione. *Chem. Heterocycl. comp.*, 2015, no 10, pp. 923–928. DOI: 10.1007/s10593-015-1797-z.

Received 15 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Тарасова, Н.М. Взаимодействие 5-замещенных 2-(аллилсульфанил)-1,3,4-тиадиазолов с галогенами / Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким, В.В. Шарутин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 5–10. DOI: 10.14529/chem160401

FOR CITATION

Tarasova N.M., Kim D.G., Sharutin V.V. Interaction of 5-Substituted 2-(Allylsulfanyl)-1,3,4-Thiadiazoles with Halogens. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 4, pp. 5–10. DOI: 10.14529/chem160401