

ХИМИЯ

УДК 547.9:543.2

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_10_5

И. С. Черепанов, С. М. Ахметшин

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И БИОАКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА
В СИСТЕМЕ L-АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА – L-ГИСТИДИН*Ключевые слова: L-гистидин, L-аскорбиновая кислота, молекулярный комплекс, строение, спектроскопия, биоактивность.*

Молекулярные комплексы L-аскорбиновой кислоты являются перспективными соединениями, позволяющими оптимизировать ее свойства в части реакционной способности в пищевых системах, в том числе и стабильности при хранении. Наиболее важными производными представляются конъюгаты с аминокислотами, в частности аминокислотами; в настоящей работе предложена методика синтеза молекулярного комплекса L-аскорбиновой кислоты с L-гистидином, выполнены его выделение, очистка и идентификация на основании данных колебательной спектроскопии и элементного анализа. Регистрация и анализ ИК-спектров реакционной системы непосредственно после окончания синтеза позволяет идентифицировать ионные формы компонентов (полосы 1583 см^{-1} с плечом 1625 см^{-1} гистидина и 1720 см^{-1} при низкочастотном смещении моды 1676 см^{-1} аскорбиновой кислоты), а также подтвердить отсутствие окислительной деструкции аскорбиновой кислоты в ходе процессов (отсутствие полос продуктов окисления в интервале $1790\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Детализация структурных особенностей выделенного продукта после медленной кристаллизации в течение 4 ч дополнительно показывает в спектре твердой фазы нивелирование полосы 1248 см^{-1} (ионизация аскорбиновой кислоты по C3-OH-фрагменту), отчетливое проявление полос 1409 , 1500 и 2020 см^{-1} цвиттер-ионной формы гистидина. Описанные спектральные характеристики в совокупности с данными по температурам плавления подтверждают образование в исследуемой системе ассоциата с высокой степенью ионности, образующегося посредством взаимодействия ионизированной OH-группы при третьем C-атоме аскорбиновой кислоты с алкиламмонийной группой гистидина. Первичные биотесты показывают отсутствие токсичности синтезированного продукта, что предполагает дальнейшее изучение его свойств, в частности, стабильности в различных средах.

I. S. Cherepanov, S. M. Akhmetshin

SYNTHESIS AND STUDY OF L-ASCORBIC ACID – L-HISTIDINE MOLECULAR COMPLEX STRUCTURE
AND BIOACTIVITY*Keywords: L-histidine, L-ascorbic acid, molecular complex, structure, spectroscopy, bioactivity.*

Molecular complexes of L-ascorbic acid are promising compounds that make it possible to optimize its properties in terms of reactivity in food systems, including stability during storage. Conjugates with amino derivatives, in particular amino acids, are the most important derivatives; in this paper a method for the synthesis of a molecular complex of L-ascorbic acid with L-histidine is proposed, its isolation, purification and identification are performed based on vibrational spectroscopy data and elemental analysis. Registration and analysis of IR spectra of the reaction system immediately after the end of synthesis makes it possible to identify the ionic forms of the components (bands at 1583 cm^{-1} with a shoulder of 1625 cm^{-1} for histidine and 1720 cm^{-1} with low frequency shift of 1676 cm^{-1} mode for ascorbic acid), as well as to confirm the absence of oxidative degradation of ascorbic acid during the processes (absence of oxidation product bands in the range of $1790\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$). Detailing the structural features of the isolated product after slow crystallization for 4 hours additionally shows in the spectrum of the solid phase the leveling of the band 1248 cm^{-1} (ionization of ascorbic acid C3-OH fragment) and the distinct manifestation of the bands at 1409 , 1500 and 2020 cm^{-1} of the histidine zwitter-ionic form. The spectral characteristics described, combined with data on melting temperatures, confirm the formation of an ionic associate in the system studied, formed by the interaction of an ionized OH-group at the third C atom of ascorbic acid with the alkylammonium group of histidine. Express bioassays show the absence of the synthesized product toxicity, which implies further study of its properties, in particular stability in various media.

Введение

Молекулярные комплексы на основе биологически активных веществ являются относительно новыми и перспективными системами, в связи с чем интерес к их синтезу и исследованию в последние 10 лет существенно возрос [1-4]. К наиболее важным характеристикам молекулярных конъюгатов в сравнении с индивидуальными компонентами и их смесями относятся сохранение биологической активности,

повышение стабильности при хранении и высокая степень однородности.

Наибольший практический интерес в научных публикациях проявляется к L-аскорбиновой кислоте (Asc), как важному компоненту молекулярных ассоциатов. К настоящему времени синтезированы ее комплексы с полифенолами, антоцианами, протеинами, природными кислотами; описаны комплексы с линейными биополимерами [3-5].

Наиболее подробно изучены взаимодействия аскорбиновой кислоты с биологически активными азотистыми субстратами [6,7], при этом механизмы

процессов предполагают участие C=O и C₃-ОН-фрагментов Asc в конъюгации с N-атомами. Продуктами реакций в этих случаях описаны как ковалентные производные (основания Шиффа), так и молекулярные комплексы, в том числе солеобразные соединения, при этом аскорбиновая кислота может присутствовать в их структуре как в циклической, так и в ациклической форме.

Известны работы, авторами которых были синтезированы и описаны комплексы аскорбиновой кислоты с некоторыми аминокислотами (аланин, глицин, лизин, метионин) [8], как одними из наиболее важных и реакционноспособных биосубстратов, в структуре комплексов присутствующие как в молекулярной, так и в ионной форме. При этом было показано, что синтетические операции получения описанных продуктов должны обеспечивать достаточно мягкие условия с целью предотвращения развития ковалентного взаимодействия компонентов, а также протекания побочных процессов (окисление, неферментативное окрашивание).

В настоящей работе исследована динамика процессов и строение продуктов молекулярной конъюгации L-аскорбиновой кислоты с активным со-формером – L-гистидином (His), улучшающим биодоступность конъюгатов [9]. Для достижения поставленной цели наиболее важной задачей являлась представление методики синтеза, позволяющей реализовать описанные выше требования к молекулярному комплексообразованию.

Экспериментальная часть

Синтез. Все реагенты и растворители, используемые в работе, имели квалификацию ч.д.а; получение целевых продуктов проводили по модифицированной методике [8]: в колбу Кляйзена, соединенную с прямым холодильником и снабженную капельной воронкой и термометром, последовательно вводили через воронку по 10 мл водно-этанольных растворов, содержащих 0.001 моль L-аскорбиновой кислоты (в 96% EtOH) и 0.001 моль L-гистидина (в 80% EtOH, предварительная нейтрализация раствором Na₂CO₃). Нагреванием на водяной бане концентрировали реакционные системы, одновременно отгоняя избыток растворителя до момента, когда в приемник переставала собираться жидкая фаза. Остаток из колбы переливали в фарфоровые чашки, в которых в течение нескольких часов проходила кристаллизация целевого продукта, который высушивали в вакуум-эксикаторе, определяли температуру плавления и исследовали методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Изучение реакционной системы. По окончании синтеза микропробы растворов наносили в виде капли на солевые подложки CaF₂, которую в течение 15-20 секунд высушивали струей воздуха до состояния равномерной тонкой пленки. ИК-спектры полученных пленок регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (ООО «Инфраспек», СПб, Россия) в интервале волновых чисел 4000-860 см⁻¹ с

разрешением 4 см⁻¹ при 40 сканах относительно чистых CaF₂-подложек. Итоговые спектры обрабатывали в программе FSPEC 4.3.0.9 и для удобства представления и сопоставления умножали на соответствующие константы.

Выделение продукта. Медленное высушивание (25°C, 4 ч) приводило к образованию твердой фазы (промывалась CCl₄ для удаления возможных побочных органических продуктов), температура плавления которой была определена плавлением в колбах Кьельдаля в запаянных капиллярах равными T_{пл} = 86-87°C (с разл.), массовый выход продукта в форме порошка серого цвета составил 19,2 мг.

Изучение строения конечных твердых фаз. ИК-спектры твердых продуктов в среднечастотной области снимали в режиме пропускания прессованием образцов с бромидом калия (1:200 KBr) при 40 циклах накопления в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹ с разрешением по волновому числу 4 см⁻¹ и обрабатывали в программе FSPEC 4.3.0.9. Состав подтверждался данными элементного анализа, выполненного на анализаторе «Vario MICRO Cube» (Elemental Analyzer GmbH, Germany): Найдено, %: С 43,82; Н 4,73; N 12,90. Вычислено, %: С 43,63; Н 4,85; N 12,73.

Изучение биоактивности. Биотестирование проводили в течение 24 ч методом подсчета под микроскопом в камере Горяева изменения числа инфузорий (*Tetrachimena Pyroformis*) в опытном (0,1% раствор комплекса) и контрольном (0,1% раствор NaCl) образцах в трех параллелях.

Обсуждение результатов

На первом этапе исследования изучали характер первичного взаимодействия компонентов анализом колебательных спектров, полученных сразу после синтеза в форме пленок на CaF₂-подложках [10]. Последнее не дает возможности напрямую сравнивать интенсивность полос с сигналами спектров, полученных запрессовкой образцов в KBr-матрицу, но позволяет оценить состояние реакционной системы до периода длительной кристаллизации, что по данным [8] может влиять на развитие и характер дальнейшего формирования структуры. Отнесение полос в ИК-спектрах реагентов в твердой фазе представлено в Таблице 1.

Тонкая структура сигналов ν_{OH} в спектре Asc-His сглаживается, что затрудняет отнесение полос, относимых к валентным колебаниям ОН-групп. Сопоставление положения полос Asc-His валентных колебаний в области кратных связей с положением сигналов реагентов показывает смещение полосы ν_{C=O} Asc 1754→1720 см⁻¹, а также понижение интенсивности полосы 1676 см⁻¹ (ν_{C=C}, Asc), что авторы [15] связывают с депротонированием аскорбиновой кислоты. Последняя, вероятно, претерпевает низкочастотное смещение [8,16] и перекрывается широким сигналом 1583 см⁻¹ с плечом 1625 см⁻¹ (ν^{as}_{COO}⁻, δ^{as}_{NH₃⁺}, δ_{NH₂}): данный эффект может быть связан с нековалентным связыванием ионной формы L-гистидина [17].

Таблица 1 - Отнесение полос в колебательных спектрах *L*-аскорбиновой кислоты и *L*-гистидинаTable 1 – Band assignment in vibrational spectra of *L*-ascorbic acid and *L*-histidine

<i>L</i> -Аскорбиновая кислота		<i>L</i> -Гистидин (в форме HisH ⁺ Cl ⁻)	
ν , см ⁻¹	Отнесение [11,12]	ν , см ⁻¹	Отнесение [13,14]
3540	ν_{OH} (C ₆)	3440	ν_{OH} (water)
3410	ν_{OH} (C ₃)	3130	ν_{NH}
3318	ν_{OH} (C ₅)	3080	$\nu=NH^+$
3217	ν_{OH} (C ₂)	3012	$\nu=CH$
3030	ν_{CH_2}	2010	$\delta^{as}_{NH_3^+} + \tau_{NH_3^+}$
1754	$\nu_{C=O}$	1640	$\delta^{as}_{NH_3^+}$
1674	$\nu_{C_2=C_3}$	1606	$\nu_{C=N}, \nu_{C=C}$
1497	δ_{CH_2}	1583	$\nu^{as}_{COO^-}$
1321	ν_{C_2-O}	1500	$\delta^s_{NH_3^+}$
1274	$\omega_{CH} + \delta_{C_2-OH}$	1411	$\nu^s_{COO^-}$
1248	δ_{C_3-OH}	1330	δ_{CH_2}
1221	$\rho_{C_4H_4}$	1300	ν_{C-N}
1142	$\nu_{C_3-O} + \delta_{C_5-OH}$	1260	$\nu_{C-C} + \nu_{C-O}, C-N$
1120	$\nu_{C_5-C_6} + \delta_{C_6-OH}$	1173	δ_{CH}
1076	ν_{C_6-O}	1140	$\delta_{CH}, \nu_{C=N}$
1026	$\delta_{ring}(C-O-C)$	1080	$\nu_{C-O/COO^-}, CN$
989	$\rho_{CH_2} + \nu_{C_5-O} + \delta_{C_5C_6H_6}$	960	δ_{OH}, CH
869	$\nu_{C_5-C_6}$	912	$\gamma=CH$
820	δ_{ring}	864	δ_{CN}

Колебательные спектры реагентов и продукта непосредственно после синтеза приведены на Рис. 1.

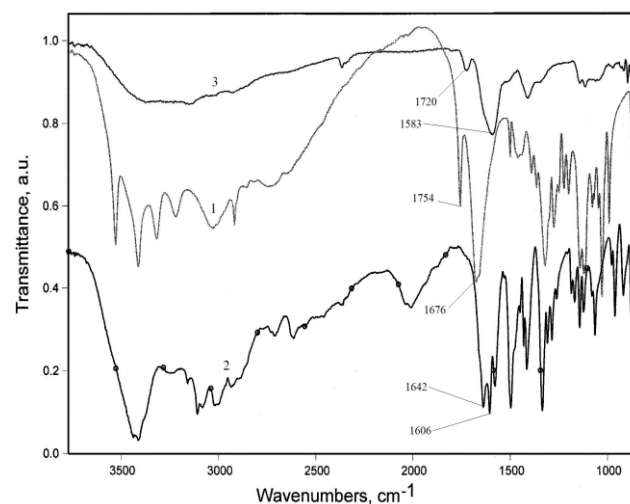


Рис. 1 – Колебательные спектры *L*-аскорбиновой кислоты 1 (KBr, 1:200), *L*-гистидина 2 (KBr, 1:200) и реакционной системы *L*-аскорбиновая кислота-*L*-гистидин 3 (пленка на CaF₂-подложке)

Fig. 1 – Vibrational spectra of *L*-ascorbic acid 1 (KBr, 1:200), *L*-histidine 2 (KBr, 1:200) and reaction system *L*-ascorbic acid - *L*-histidine 3 (film on the CaF₂-plate)

Невысокое спектральное разрешение профиля не позволяет более детально описать структурные особенности, тем не менее можно утверждать об отсутствии развития окислительных процессов с участием Asc в ходе синтеза, поскольку полосы

поглощения продуктов ее деструкции (1790-1800 см⁻¹) в спектре 3 не проявляются [10].

В спектре твердой фазы Asc-His после кристаллизации и высушивания (Спектр 3, Рис. 2) сигнал 1720 см⁻¹ практически сохраняет свое положение. Подобное достаточно существенное смещение карбонильной полосы должно логично свидетельствовать о ее вовлечении во взаимодействие с аминокомпонентами, что не подтверждается литературными данными [8]. В данном случае можно предположить, что указанный сдвиг обусловлен образованием межмолекулярных Н-связей -C=O...H-O- [16]. Резкий пик при 1248 см⁻¹ (а) отсутствует, подтверждая участие C₃-OH во взаимодействии, при этом полоса 1583 см⁻¹ почти не регистрируется (слабое плечо) (б), сигнал протонированного имидазольного цикла 3080 см⁻¹ (в) полностью нивелируется. С другой стороны полосы 1600 и 1637 см⁻¹, отвечающие колебаниям $\nu_{C=C}$ (Asc) [8], $\delta^{as}_{NH_3^+}$ (His) с наложением ($\nu_{C=N}$), проявляются как достаточно интенсивные, что в совокупности с пиками 1409 см⁻¹ ($\nu^s_{COO^-}$), 1500 см⁻¹ ($\delta^s_{NH_3^+}$) и смещенной к значениям 2020 см⁻¹ комбинационной полосой $\delta^{as}_{NH_3^+} + \tau_{NH_3^+}$ указывает на цвиттер-ионное состояние гистидина [18] в условиях ион-ионных взаимодействий. На возможное участие имидазольного кольца гистидина в ион-дипольном комплексобразовании [19] может указывать снижение интенсивности и небольшое смещение полосы в области 1140-1150 см⁻¹ (C-N колебания кольца) [20,21]. Полосы в области высоких частот, относимые к ν_{NH} , практически не изменяются, что свидетельствует о связывании пиримидинового N-атома имидазольного кольца [21], при этом дальнейшая структурная детализация взаимодействий фрагмента имидазола затруднительна.

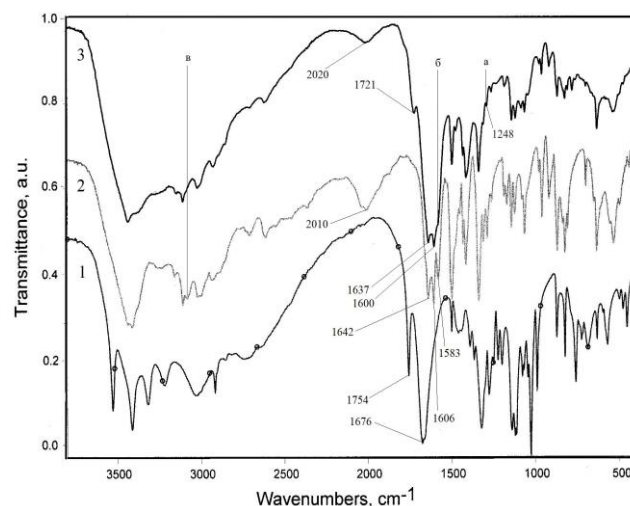
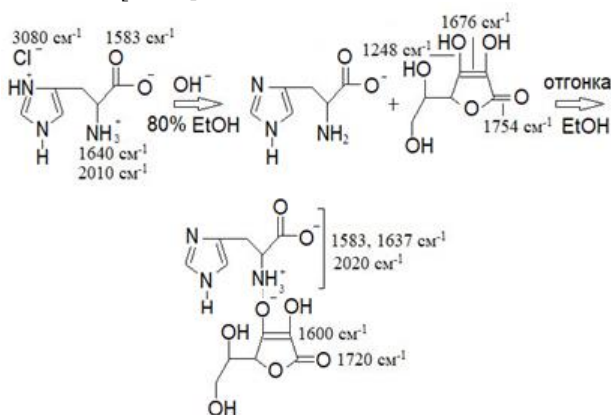


Рис. 2 – Колебательные спектры *L*-аскорбиновой кислоты 1 (KBr, 1:200), *L*-гистидина 2 (KBr, 1:200), реакционной системы *L*-аскорбиновая кислота-*L*-гистидин 3 (KBr, 1:200)

Fig. 2 – Vibrational spectra of *L*-ascorbic acid 1 (KBr, 1:200), *L*-histidine 2 (KBr, 1:200) and reaction system *L*-ascorbic acid - *L*-histidine 3 (KBr, 1:200)

Отмеченные эффекты свидетельствуют об образовании в исследуемой системе ионного ассоциата [13,17]



что также подтверждается разложением продукта при 86°C и обусловлено, вероятно, невысокой стабильностью аскорбат-иона в условиях реакции Майяра, активно протекающей с его участием при нагревании в воздушно-сухих условиях [22].

Оценка результатов биотестирования показывает, что в контрольном и исследуемом образцах наблюдается одинаковое число клеток инфузорий, что свидетельствует об отсутствии токсичности исследованного продукта [23].

Заключение

Синтезирован, выделен и идентифицирован продукт молекулярной ассоциации в системе *L*-аскорбиновая кислота – *L*-гистидин. Установлено, что полученный продукт является комплексом ионного строения, образующимся посредством взаимодействия протонированных аминогрупп *L*-гистидина с частично депротонированными (C3)-ОН-группами *L*-аскорбиновой кислоты, возможно также участие имидазольного кольца гистидина в ион-дипольных ассоциациях. Первичное биотестирование исследованного продукта показывают отсутствие токсичности, что предполагает перспективность дальнейшего изучения его свойств, в частности, стабильности в различных средах.

Литература

1. U. Spizzirri, G. Garullo, L. De Cicco, A. Crispini, F. Scarpelli, D. Restuccia, F. Aiello *Helyion*, **5**, e02291 (2019).
2. Y. Inoue, M. Horage, R. Suzuki, D. Niiyama, R. Urano, S. Ando, J. Kikuchi, I. Murata, I. Kanamoto *Int. J. Pharm.*, **7**, 9–21 (2017).
3. P. Chanphai, H. Tajmir-Riahi *Int. J. Biol. Macromol.*, **137**, 966–972 (2019).
4. M. Farias, P. Albuquerque, P. Soares, D. de Sa, A. Vicente, M. Carneiro-da-Cunha *Int. J. Biol. Macromol.*, **107**, 1559–1566 (2018).
5. C. Garnero, M. Longhi *J. Pharm. Biol. Anal.*, **45**, 536–542 (2007).
6. M. Pischetsrieder, B. Larisch, U. Muller, T. Severin *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 3004–3006 (1995).
7. E. A. Dikumar, N. G. Kozlov, L. A. Mel'nychuk *Chem. Nat. Compd.*, **40**(4) 406–407 (2007).
8. M.A. Nadtochii, T.A. Melent'eva *Pharm. Chem. J.*, **35**, 518–519 (2001).

9. E. Skurydina, S. Myz, S. Kuznetsova, T. Shakhtshneider *Journal of Siberian Federal University*, **16**, 4, 539–551 (2023);
10. И.С. Черепанов, Э.Ш. Мухдарова *Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета*, **25**, 3, 248–258 (2022).
11. W. Lohmann, D. Pagel, V. Penka *Eur. J. Biochem.*, **138**, 479–480 (1984).
12. E. Ferrer, P. Williams, E. Baran *Z. Naturforsch.*, **53b**, 256–262 (1998).
13. S. Aruna, M. Vimalan, P. Thomas, K. Thamizharazan, K. Ambujam, J. Madhavan, P. Sagayaraj *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 180–185 (2007).
14. J. Gerbrand Mesu, T. Visser, F. Soulimani, B. Weckhuysen *Vibr. Spectrosc.*, **39**, 114–125 (2005).
15. L. Liping, L. Kexin, D. Huipu, L. Jia, Z. Jie *Nat. Prod. Commun.*, **15**, 1–9 (2020).
16. H. Tajmir-Riahi *J. Inorg. Biochem.*, **40**, 181–188 (1990).
17. A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. Mofidabadi *Prog. Org. Coat.*, **157**, 106288 (2021).
18. P. Anandan, R. Jayavel, R. Saravanan, G. Parthipan, C. Vedhi., R. Mohan Kumar *Optical Materials*, **34**, 1225–1230 (2012).
19. I. Mudukotuwa, V. Grassian *Langmuir*, **30**, 8751–8760 (2014).
20. V. Parvathi, J. Sai Chandra, Y. Sunandamma, H. Alanda Lakshmi *Rasayan J. Chem.*, **13**,1, 395–404 (2020).
21. A. Samuel, O. Olanipekun, O. Okediran, Bolarinwa, T. Oladayo *Der Pharma Chemica*, **9**, 10, 55–58 (2017).
22. I. Ziderman, K. Gregorski, S. Lopez, M. Friedman *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 1480–1486 (1989).
23. Э.В. Битуева, С.Д. Жамсаранова, Л.В. Антипова *Известия вузов. Пищевая технология*, **1**, 125 (2006).

References

1. U. Spizzirri, G. Garullo, L. De Cicco, A. Crispini, F. Scarpelli, D. Restuccia, F. Aiello *Helyion*, **5**, e02291 (2019).
2. Y. Inoue, M. Horage, R. Suzuki, D. Niiyama, R. Urano, S. Ando, J. Kikuchi, I. Murata, I. Kanamoto *Int. J. Pharm.*, **7**, 9–21 (2017).
3. P. Chanphai, H. Tajmir-Riahi *Int. J. Biol. Macromol.*, **137**, 966–972 (2019).
4. M. Farias, P. Albuquerque, P. Soares, D. de Sa, A. Vicente, M. Carneiro-da-Cunha *Int. J. Biol. Macromol.*, **107**, 1559–1566 (2018).
5. C. Garnero, M. Longhi *J. Pharm. Biol. Anal.*, **45**, 536–542 (2007).
6. M. Pischetsrieder, B. Larisch, U. Muller, T. Severin *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 3004–3006 (1995).
7. E. A. Dikumar, N. G. Kozlov, L. A. Mel'nychuk *Chem. Nat. Compd.*, **40**(4) 406–407 (2007).
8. M.A. Nadtochii, T.A. Melent'eva *Pharm. Chem. J.*, **35**, 518–519 (2001).
9. E. Skurydina, S. Myz, S. Kuznetsova, T. Shakhtshneider *Journal of Siberian Federal University*, **16**, 4, 539–551 (2023);
10. I.S. Cherepanov, E.Sh. Mukhdarova *Bulletin of MSTU. Research of Murmansk state technical university*, **25**, 3, 248–258 (2022).
11. W. Lohmann, D. Pagel, V. Penka *Eur. J. Biochem.*, **138**, 479–480 (1984).
12. E. Ferrer, P. Williams, E. Baran *Z. Naturforsch.*, **53b**, 256–262 (1998).
13. S. Aruna, M. Vimalan, P. Thomas, K. Thamizharazan, K. Ambujam, J. Madhavan, P. Sagayaraj *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 180–185 (2007).
14. J. Gerbrand Mesu, T. Visser, F. Soulimani, B. Weckhuysen *Vibr. Spectrosc.*, **39**, 114–125 (2005).
15. L. Liping, L. Kexin, D. Huipu, L. Jia, Z. Jie *Nat. Prod. Commun.*, **15**, 1–9 (2020).

16. H. Tajmir-Riahi *J. Inorg. Biochem.*, **40**, 181–188 (1990).
17. A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. Mofidabadi *Prog. Org. Coat.*, **157**, 106288 (2021).
18. P. Anandan, R. Jayavel, R. Saravanan, G. Parthipan, C. Vedhi., R. Mohan Kumar *Optical Materials*, **34**, 1225–1230 (2012).
19. I. Mudukotuwa, V. Grassian *Langmuir*, **30**, 8751–8760 (2014).
20. V. Parvathi, J. Sai Chandra, Y. Sunandamma, H. Alanda Lakshmi *Rasayan J. Chem.*, **13**,1, 395–404 (2020).
21. A. Samuel, O. Olanipekun, O. Okediran, Bolarinwa, T. Oladayo *Der Pharma Chemica*, **9**, 10, 55–58 (2017).
22. I. Ziderman, K. Gregorski, S. Lopez, M. Friedman *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 1480–1486 (1989).
23. E.V. Bitueva, S.D. Ghamsaranova, L.V. Antipova *Proceedings of Universities. Food Technology*, **1**, 125 (2006).

© **И. С. Черепанов** – кандидат химических наук, доцент, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФПХ), Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, cherchem@mail.ru; **С. М. Ахметшин** – студент, кафедра ФПХ, УГУ, cherchem@mail.ru.

© **I. S. Cherepanov** – PhD (Chemical Sci.), Associate professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry (FACH), Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, cherchem@mail.ru; **S. M. Akhmetshin** – Student, the FACH Department, USU, cherchem@mail.ru.