

УДК 541.49:546.562:546.742

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ
И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
25,26,27,28-ТЕТРАКИС[ГИДРАЗИНОКАРБОНИЛМЕТИЛОКСИ]-
КАЛИКС[4]АРЕНА
В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОЙ СРЕДЕ**

Т.И. Бычкова, Н.В. Трошанин, С.Н. Подъячев

Методами спектрофотометрии, рН-метрического титрования и математического моделирования изучены протолитические и комплексообразующие свойства меди(II) с тетрагидразидом (25,26,27,28-тетракис[гидразинокарбонилметилокси]каликс[4]ареном) в водно-диметилсульфоксидной среде. Определены константы диссоциации протонированных форм тетрагидразида и константы образования комплексных соединений. Зафиксированы и охарактеризованы моноядерные и полиядерные комплексные соединения с протонированными и молекулярной формами лиганда.

Ключевые слова: спектрофотометрия, рН-метрия, математическое моделирование, тетрагидразид, константы диссоциации, комплексные соединения меди(II), состав и устойчивость комплексов.

Введение

В настоящее время, каликс[n]арены занимают особое место среди различных типов искусственных рецепторов в связи с их уникальными пространственно-организованными топологиями. Введение простых функциональных групп, таких как сложные эфиры, амиды или кетоны, оказывает влияние на способность связывания каликс[n]аренов. Эти производные являются селективными лигандами для распознавания щелочных и щелочноземельных металлов. Введение дополнительных донорных атомов (карбонильного атома кислорода и аминного азота) в структуру рецептора способствует формированию эффективного связывающего центра. Такие каликс[n]арены нашли применение в качестве экстрагентов некоторых d-ионов и тяжелых ионов металлов.

Представляет интерес рассмотреть кислотно-основные и комплексообразующие свойства 25,26,27,28-тетракис[гидразинокарбонилметил-окси]каликс[4]арена, синтезированного на основе макроциклических соединений, обладающих трехмерной архитектурой, которые являются уже традиционными объектами супрамолекулярной химии.

Цель настоящего исследования – определение констант диссоциации протонированных и имидных форм тетрагидразида, состава и устойчивости моно- и полиядерных комплексных соединений меди(II) с тетрагидразидом.

Результаты и их обсуждение

Тетрагидразид, используемый в работе, синтезирован в лаборатории супрамолекулярных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Синтез тетрагидразида осуществлялся по методике [1].

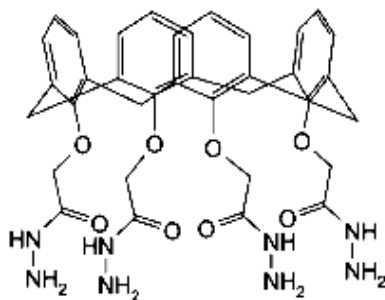


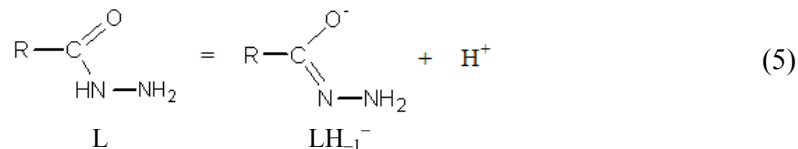
Рис. 1. 25,26,27,28-тетракис[гидразинокарбонилметилокси]каликс[4]арен (тетрагидразид)

Константы кислотной диссоциации протонированных форм тетрагидразида изучали рН-метрическим методом в водно-диметилсульфоксидном растворе (80 об. %, 0.48 мол. дол.) при температуре 25 ± 0.05 °С (термостатирование) аналогично [2]. В исследуемом водно-диметилсульфоксидном растворителе воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 2–7 мин. Выбор в качестве растворителя водно-диметилсульфоксидного раствора обусловлен растворимостью тетрагидразида.

Диссоциация протонированных форм тетрагидразида в кислой области может быть представлена следующими уравнениями:

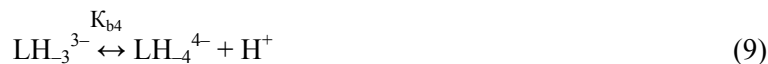


В щелочной среде происходит отщепление протона от молекулярной формы моногидразида (L) и переход его в имидную форму (LH_{-1}^-) согласно уравнению



для тетрагидразида этот процесс может быть представлен следующими равновесиями:





Для определения констант диссоциации протонированных форм тетрагидразида готовили водно-диметилсульфоксидные растворы гидразида (10 мл) с определенной концентрацией (0.001 М, 0.0012 М) и титровали водно-диметилсульфоксидными растворами хлороводородной кислоты (0.00752 М, 0.00792 М). В щелочной среде в качестве титранта использовали раствор гидроксида калия. При определении концентрации щелочи учитывали содержание карбонатов и гидрокарбонатов в растворе. Для предотвращения поглощения углекислого газа во время титрования пропускали аргон. Из подобных зависимостей путем компьютерного моделирования с помощью программы CPESP [3] рассчитывали константы равновесий. Величина ионного произведения воды в водно-диметилсульфоксидной среде, необходимая для расчета констант диссоциации, взята из работы [4].

На рис. 2–5 приведены кривые титрования и долевого распределение протонированных, молекулярной и имидных форм тетрагидразида.

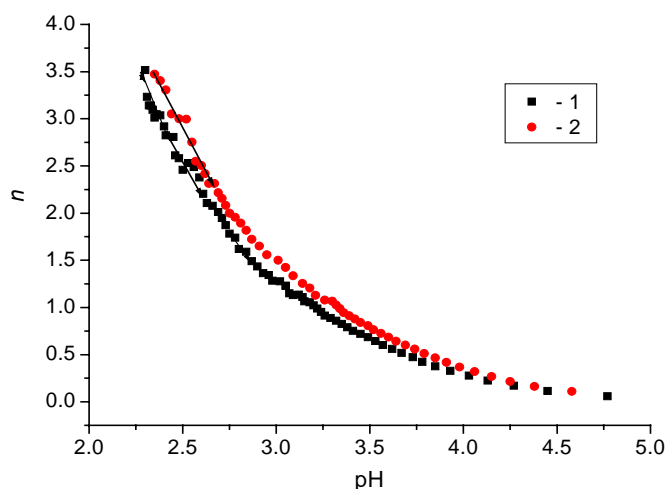


Рис. 2. Зависимость функции Бьеррума $\tilde{n}_{\text{экс}}$ от рН в водно-диметилсульфоксидном (0.48 мол. д. DMSO) растворе для тетрагидразида: 1 – $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{\text{HCl}} = 7.52 \cdot 10^{-3}$ М; 2 – $C_L = 1.2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{HCl}} = 7.92 \cdot 10^{-3}$ М; $T = 298$ К

Доли накопления монопротонированной формы тетрагидразида (HL^+) для двух концентраций тетрагидразида близки и составляют 0.54–0.55 (рН ~ 3.2–3.3). Доли накопления в водно-диметилсульфоксидном растворе дипротонированной (H_2L^{2+}), трипротонированной (H_3L^{3+}) и тетрапротонированной форм гидразида равны 0.36–0.41 (рН ~ 2.69–2.81), 0.56–0.61 (рН ~ 2.3), 0.11–0.14 (рН ~ 2.3) соответственно.

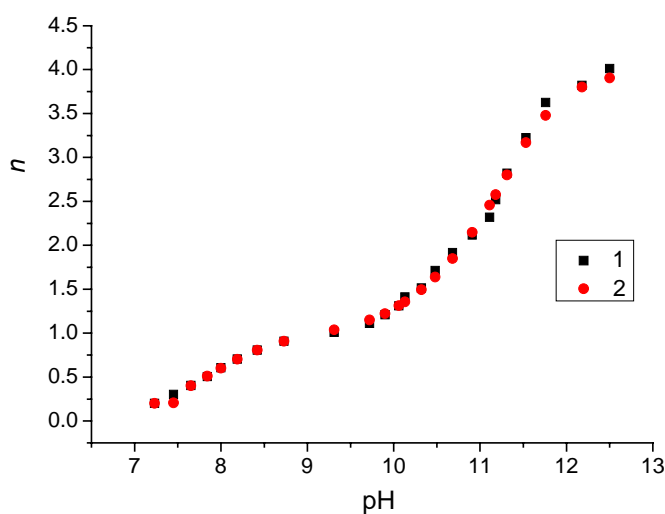


Рис. 3. Зависимость функции Бьеррума \tilde{n} от pH в водно-диметилсульфоксидном (0.48 мол. д. DMSO) растворе для тетрагидразида: $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{\text{NaOH}} = 2.016 \cdot 10^{-2}$ М; 1 – $\tilde{n}_{\text{экс}}$, 2 – $\tilde{n}_{\text{рас}}$; $T = 298$ К

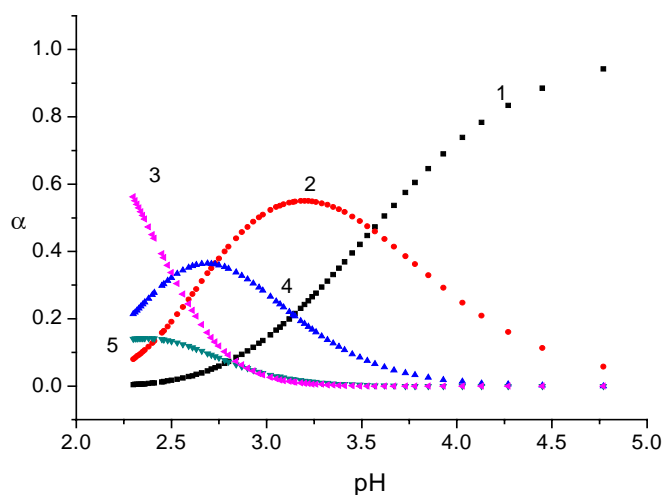


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения протонированных и молекулярной форм тетрагидразида в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO), $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{\text{HCl}} = 7.52 \cdot 10^{-3}$ М: 1 – L, 2 – HL^+ , 3 – H_3L^{3+} , 4 – H_2L^{2+} , 5 – H_4L^{4+} ; $T = 298$ К

Максимальные доли накопления имидных форм тетрагидразида LH_1^- , LH_2^{2-} , LH_3^{3-} , LH_4^{4-} составляют 0.9, 0.54, 0.35, 0.9 соответственно.

Значения констант диссоциации протонированных форм тетрагидразида, полученные для двух разных концентраций тетрагидразида, близки (см. табл. 1). Это может свидетельствовать об отсутствии в растворе иных равновесий, кроме указанных (1)–(4). Константы диссоциации, полученные в щелочной области, представлены в табл. 2.

Найденные константы диссоциации протонированных форм тетрагидразида использованы для расчета констант устойчивости комплексных соединений.

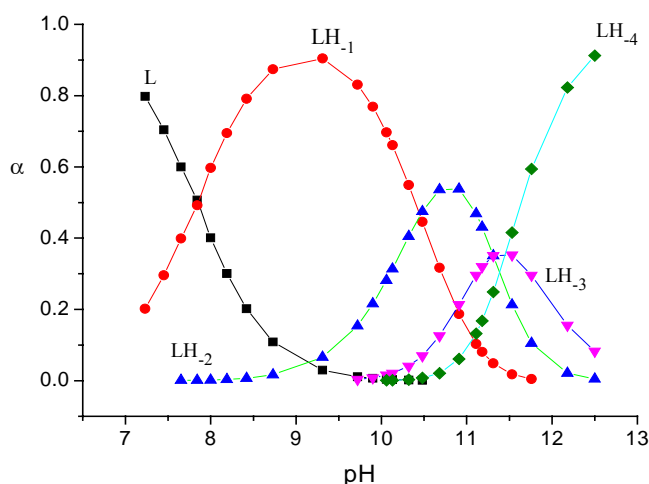


Рис. 5. Диаграмма долевого распределения молекулярной (L) и имидных форм (LH_1^- , LH_2^{2-} , LH_3^{3-} , LH_4^{4-}) тетрагидразида в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO); $C_L = 10^{-3}$ M, $C_{\text{NaOH}} = 2.016 \cdot 10^{-2}$ M; $T = 298$ K

Табл. 1

Константы диссоциации протонированных форм тетрагидразида в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO)

pK_a	$C_L = 1.2 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{\text{HCL}} = 7.92 \cdot 10^{-3}$ M	$C_L = 10^{-3}$ M, $C_{\text{HCL}} = 7.52 \cdot 10^{-3}$ M
pK_{a1}	2.03 ± 0.16	2.06 ± 0.11
pK_{a2}	2.89 ± 0.03	2.72 ± 0.03
pK_{a3}	3.10 ± 0.03	2.96 ± 0.03
pK_{a4}	3.66 ± 0.01	3.56 ± 0.01

Табл. 2

Константы протолитических равновесий тетрагидразида в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO)

pK_{b1}	7.83 ± 0.02
pK_{b2}	10.45 ± 0.07
pK_{b3}	11.31 ± 0.15
pK_{b4}	11.56 ± 0.11

Комплексообразование меди(II) с тетрагидразидом в водно-диметилсульфоксидной среде изучали методами спектрофотометрии и pH-метрического титрования. Спектры поглощения были сняты на спектрофотометрах Lambda 35 в кювете толщиной 1 см с точностью 0.001 ед. оптической плотности. Оптическую плотность растворов измеряли по отношению к растворам сравнения, содержащим все те же компоненты, что и исследуемый раствор, за исключением комплексообразователя. Все измерения проводили при температуре 25 °C. Для каждого исследуемого раствора проводили не менее двух параллельных измерений оптической плотности и pH. В работе приведены усредненные значения величин оптической плотности и pH исследуемых растворов.

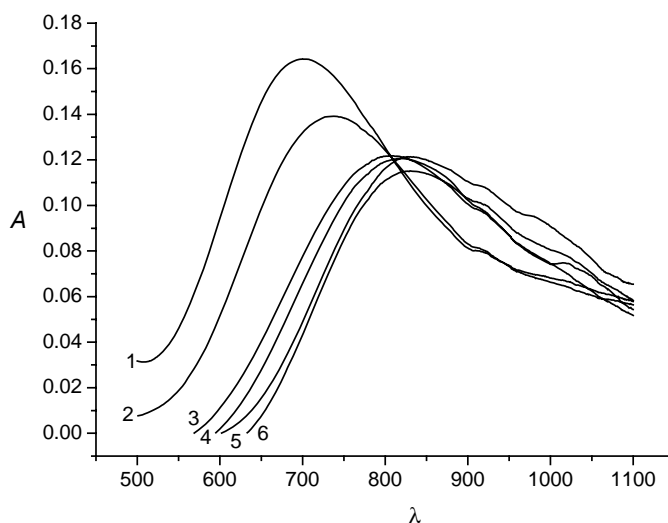


Рис. 6. Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д., 80 об. %), содержащих ионы меди(II) и тетрагидразид: $C_{Cu^{2+}} = 3.48 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 3.5 \cdot 10^{-3}$ М; 1 – рН 3.75, 2 – рН 2.41, 3 – рН 1.61, 4 – рН 1.43, 5 – рН 0.96, 6 – рН 0.70; A – оптическая плотность

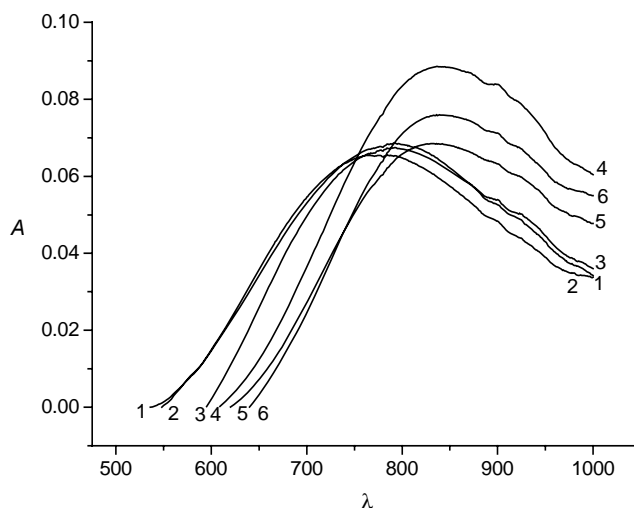


Рис. 7. Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д., 80 об. %), содержащих ионы меди(II) и тетрагидразид: $C_{Cu^{2+}} = 2.16 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М; 1 – рН 2.97, 2 – рН 3.37, 3 – рН 2.20, 4 – рН 1.65, 5 – рН 0.99, 6 – рН 1.17; A – оптическая плотность

С учетом полидентатного характера тетрагидразида для серийных исследований соотношения между концентрациями комплексообразователя и лиганда в водно-органическом растворителе выбраны равными 1 : 1 (рис. 6), 2 : 1 (рис. 7) и 4 : 1. Введение гидразида в растворы ионов меди (рис. 6, 7) приводит к некоторому повышению оптической плотности и смещению максимума полосы поглощения, что указывает на образование комплексных соединений в системе.

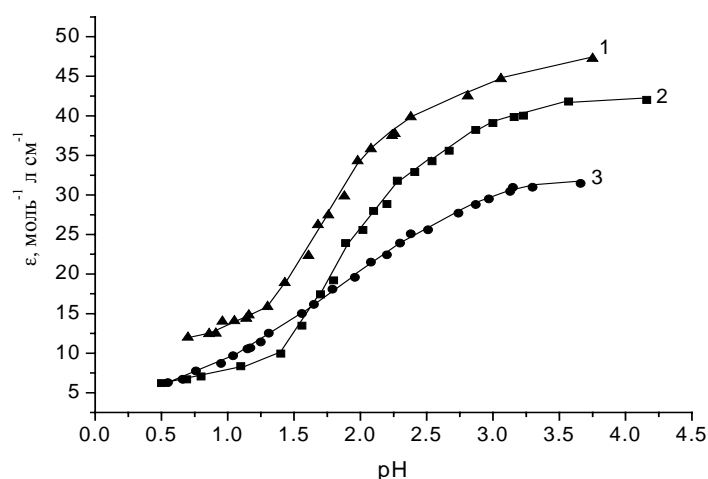


Рис. 8. Зависимости коэффициента экстинкции (ϵ) от рН водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д. ДМСО) меди(II) с тетрагидразидом (L), содержащих: 1 – $C_{Cu^{2+}} = 3.48 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 3.5 \cdot 10^{-3}$ М, λ 700 нм; 2 – $C_{Cu^{2+}} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, λ 718 нм; 3 – $C_{Cu^{2+}} = 2.16 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, λ 697 нм

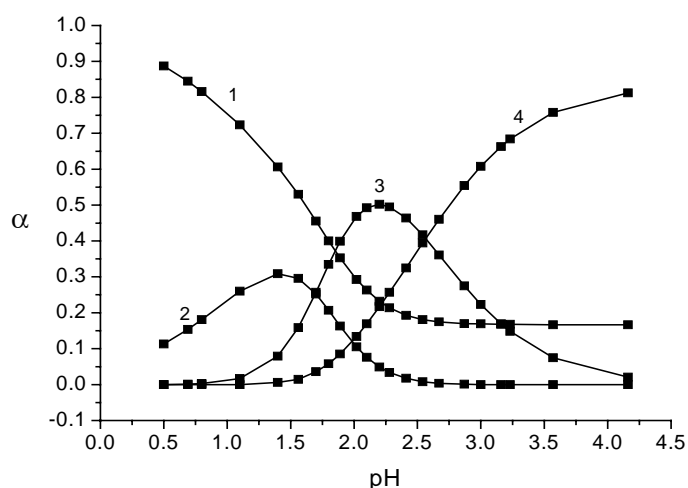


Рис. 9. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе медь(II) – тетрагидразид (L) – вода – диметилсульфоксид (80 об. %, 0.48 мол. д.): $c_{Cu(II)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 10^{-3}$ моль/л; T 298 К: 1 – Cu^{2+} , 2 – $Cu(LH_3)^{5+}$, 3 – $Cu(LH)^{3+}$, 4 – $Cu(L)^{2+}$

Из анализа спектров поглощения растворов выбраны длины волн (λ): 700, 718 нм для соотношений металл : лиганд 1 : 1 и 697 для соотношений 2 : 1, при которых были измерены оптические плотности растворов в зависимости от рН в водно-диметилсульфоксидном растворе (рис. 8).

Для соотношения 1 : 1 при разных концентрациях компонентов ($C_{Cu^{2+}} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М и $C_{Cu^{2+}} = 3.48 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 3.5 \cdot 10^{-3}$ М) обнаружены комплексы одного и того же состава. Долевое распределение комплексных форм для соотношений 1 : 1 и 2 : 1 представлено на рис. 9, 10 соответственно.

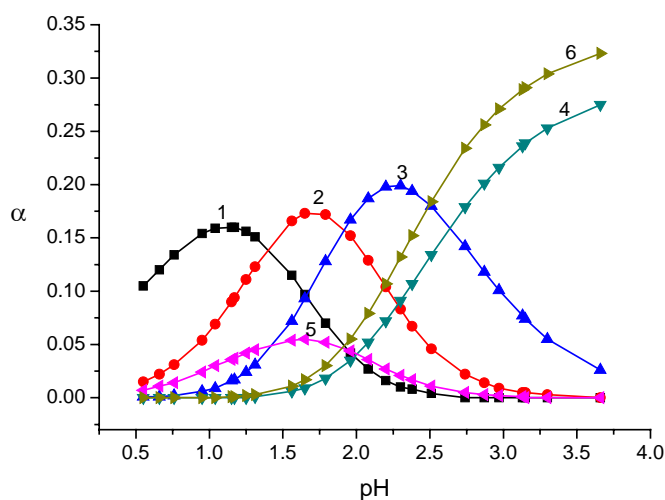


Рис. 10. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе медь(II) – тетрагидразид (L) – вода – диметилсульфоксид (80 об. %, 0.48 мол. д.): $c_{\text{Cu(II)}} = 2.16 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 10^{-3}$ моль/л; T 298 К: 1 – $\text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$, 2 – $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$, 3 – $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, 4 – $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$, 5 – $\text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$, 6 – $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$

Табл. 3

Константы образования комплексных соединений меди(II) с тетрагидразидом (L) в водно-диметилсульфоксидном растворе (0.48 мол. д. ДМСО)

Равновесие	$\lg \beta$	α	pH
1. $\text{Cu}^{2+} + \text{LH}_3^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$	3.71 ± 0.08	0.31	1.40
2. $\text{Cu}^{2+} + \text{LH}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$	5.20 ± 0.06	0.23	2.17
3. $\text{Cu}^{2+} + \text{LH}^+ \leftrightarrow \text{Cu}(\text{LH})^{3+}$	6.31 ± 0.07	0.50	2.20
4. $\text{Cu}^{2+} + \text{L} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{L})^{2+}$	7.40 ± 0.09	0.81	4.16
5. $2\text{Cu}^{2+} + \text{LH}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$	7.32 ± 0.05	0.06	1.79
6. $2\text{Cu}^{2+} + \text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$	10.26 ± 0.03	0.32	3.66
7. $3\text{Cu}^{2+} + \text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_3(\text{L})^{6+}$	13.52 ± 0.22	0.58	3.14

В системе медь(II) – тетрагидразид по результатам спектрофотометрического исследования при соотношениях 1 : 1 и 2 : 1 зафиксированы комплексы с протонированными формами гидразида состава $\text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$, $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$, $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, $\text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$ и биядерный комплекс с молекулярной формой лиганда – Cu_2L^{4+} . Значения констант образования комплексов приведены в табл. 3.

При изучении процессов комплексообразования меди(II) с тетрагидразидом при соотношении 4 : 1 (при разных концентрациях ионов меди и тетрагидразид) оптические плотности растворов изменялись незначительно (табл. 4). Это обстоятельство не позволило использовать спектрофотометрию, поэтому комплексообразование изучали методом рН-метрии.

Для рН-метрического титрования готовили водно-диметилсульфоксидные растворы с соотношением компонентов $\text{Cu(II)} : \text{тетрагидразид}$, равным 4 : 1, а затем титровали водно-диметилсульфоксидным раствором хлороводородной кислоты (0.01 М). На рис. 11 приведена зависимость функции Бьеррума \tilde{n} от рН в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с тетрагидразидом. Долевое распределение комплексных форм представлено на рис. 12.

Табл. 4

Оптические плотности водно-диметилсульфоксидных растворов (80 об. %, 0.48 мол. д.) меди(II) с тетрагидразидом при соотношении компонентов 4 : 1

$C_{\text{Cu(II)}} = 4.08 \cdot 10^{-3} \text{ М}; C_{\text{L}} = 10^{-3} \text{ М}$		$C_{\text{Cu(II)}} = 8.04 \cdot 10^{-3} \text{ М}; C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$	
pH	A_{805}	pH	A_{797}
0.98	0.1265	0.70	0.2687
1.20	0.1255	0.84	0.2690
1.22	0.1202	1.13	0.2587
1.38	0.1242	1.22	0.2572
1.53	0.1260	1.34	0.2610
1.65	0.1243	1.49	0.2683
1.72	0.1225	1.77	0.2623
1.81	0.1234	1.83	0.2608
2.06	0.1187	2.03	0.2586
2.29	0.1220	2.22	0.2701
2.38	0.1211	2.32	0.2638
2.47	0.1197	2.53	0.2633
3.24	0.1327	2.82	0.2639
		2.98	0.2652
		3.18	0.2815

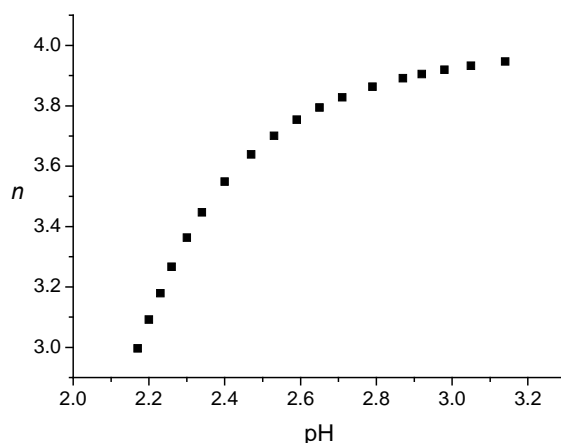


Рис. 11. Зависимость функции Бьеррума \tilde{n} от pH в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с тетрагидразидом: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.08 \cdot 10^{-3} \text{ М}, C_{\text{L}} = 10^{-3} \text{ М}$

По результатам pH-метрического титрования в дополнение к зафиксированному комплексу обнаружен полиядерный комплекс состава Cu_3L^{6+} с молекулярной формой тетрагидрида. Константы образования комплексов представлены в табл. 3. Здесь также представлены значения pH растворов, при которых наблюдаются максимальные доли накопления (α) комплексных форм.

Из табл. 3 следует, что устойчивость протонированных комплексных форм состава 1 : 1 ($\text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$, $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$, $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$) ниже, чем $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$, и повышается по мере их депротонизации. Это может быть объяснено меньшей основностью первых трех гидразидных фрагментов, а также возможной координацией к металлу концевому атому азота соседнего гидразидного фрагмента, в результате которой осуществляется тридентатная координация лиганда в комплексе $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$.

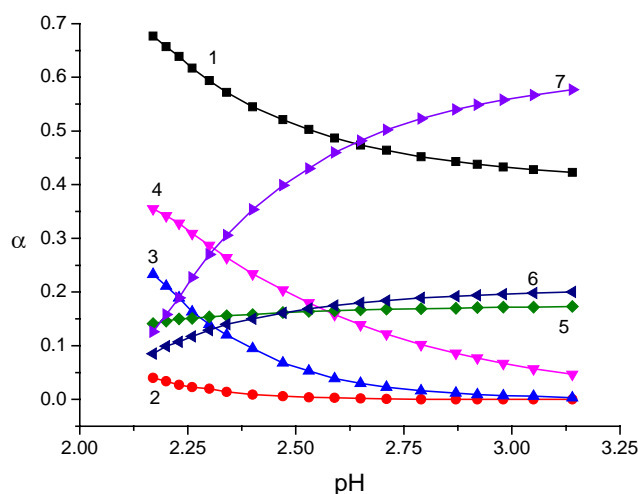


Рис. 12. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе медь(II) – тетрагидразид (L) – вода – диметилсульфоксид (80 об.%, 0.48 мол. д.): $c_{\text{Cu(II)}} = 4.08 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 10^{-3}$ моль/л; T 298 К: 1 – Cu^{2+} , 2 – $\text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$, 3 – $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$, 4 – $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, 5 – $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$, 6 – $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$, 7 – $\text{Cu}_3(\text{L})^{6+}$

Возможность такой координации сохраняется и в комплексе $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$. Образование биядерных комплексов $\text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$ и $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$ весьма выгодно, поскольку сопровождается присоединением Cu^{2+} к $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$ и $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$ с достаточно высокими значениями ступенчатых констант образования ($\lg K = 2.11$ и 2.86 соответственно, табл. 3). Аналогичный факт можно отметить и при образовании тримерного комплекса $\text{Cu}_3(\text{L})^{6+}$. Присоединение иона меди к димерному комплексу $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$ отражается на значении ступенчатой константы, равной 3.26.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что тетрагидразид (25,26,27,28-тетраakis[гидразинокарбонилметилокси]каликс[4]арен) образует устойчивые комплексные соединения меди(II) в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. ДМСО).

Литература

1. *Quinlan E., Matthews S.E., Gunnlaugsson T.* Colorimetric recognition of anions using preorganized tetra-amidourea derived calix[4]arene sensors // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72, No 20. – P. 7497–7503.
2. *Бычкова Т.И., Гиматдинова Э.И., Трошанин Н.В., Подъячев С.Н.* Протолитические и комплексообразующие свойства некоторых моно-, ди- и тетрагидразидов в водно-диметилсульфоксидной среде // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2012. – Т. 154, кн. 3. – С. 64–78.
3. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
4. *Быкова Л.Н., Новиков А.В.* Ионное произведение некоторых апротонных диполярных растворителей // *Журн. аналит. химии.* – 1983. – Т. 38, № 7. – С. 1191–1196.

Поступила в редакцию
08.04.13

Бычкова Тамара Ильинична – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Tamara.Bychkova@ksu.ru*

Трошанин Никита Владиславович – учащийся, Лицей при Казанском (Приволжском) федеральном университете, г. Казань, Россия.

Подьячев Сергей Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.

* * *

PROTOLYTIC AND COMPLEX FORMATION PROPERTIES OF 25,26,27,28-TETRAKIS[HYDRAZINOCARBONYLMETHYLOXY]CALIX[4]ARENE IN WATER-DIMETHYLSULFOXIDE MEDIA

T.I. Bychkova, N.V. Troshanin, S.N. Podyachev

Abstract

The protolytic and complex formation properties of copper(II) with tetrahydrazide (25,26,27,28-tetrakis[hydrazinocarbonylmethyloxy]calix[4]arene) were studied in water-dimethylsulfoxide media using spectrophotometry, pH-metric titration, and mathematical modeling. The dissociation constants for the protonated forms of the tetrahydrazide and the formation constants for the complexes have been determined. Mono- and polynuclear complexes with molecular and protonated forms of the ligand were observed.

Keywords: spectrophotometry, pH-metric titration, mathematical modeling, tetrahydrazide, dissociation constants, complexes of copper(II), composition and stability of complexes.

References

1. Quinlan E., Matthews S.E., Gunnlaugsson T. Colorimetric recognition of anions using preorganized tetra-amidourea derived calix[4]arene sensors. *J. Org. Chem.*, 2007, vol. 72, no. 20, pp. 7497–7503.
2. Bychkova T.I., Gimatdinova E.I., Troshanin N.V., Podyachev S.N. Protolytic and complexing properties of some mono-, di- and tetrahydrazides in water-dimethylsulfoxide media. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2012, vol. 154, no. 3, pp. 64–78. (In Russian)
3. Salnikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. Polynuclear complexes in solutions. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1989. 288 p. (In Russian)
4. Bykova L.N., Novikov A.V. Ionic product of some dipolar-aprotic solvents. *Zh. Analit. Khim.*, 1983, vol. 38, no. 7, pp. 1191–1196. (In Russian)

Received
April 8, 2013

Bychkova Tamara Ilinichna – PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *Tamara.Bychkova@ksu.ru*

Troshanin Nikita Vladislavovich – High School Student, Lyceum of Kazan Federal University, Kazan, Russia.

Podyachev Sergei Nikolaevich – PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, A.E. Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia.