Оригинальная статья / Original article

УДК 547.918: 547.455.623

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-590-599>

Взаимодействие гидрата 1-герматранола со щавелевой кислотой

© В.П. Барышок*, Н.Т.З. Ле**

* Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

** Институт химии Вьетнамской академии наук и технологий,
г. Ханой, Социалистическая Республика Вьетнам

Резюме: Поликарбоновые кислоты участвуют во многих жизненных процессах, а герматраны проявляют высокую биологическую активность. В то же время реакции 1-замещенных герматранов с поликарбоновыми кислотами исследованы недостаточно. С одной стороны, сообщалось об устойчивых в присутствии воды соединениях герматранов с веществами, содержащими карбоксильную группу. С другой стороны, известно, что герматрановый цикл гидрата 1-герматранола в водной среде разрушается D-винной кислотой с образованием бис(μ-тарtrato)ди(гидроксо)-германата(IV) триэтаноламмония. Нами исследовано взаимодействие гидрата 1-герматранола ($H_2O \cdot HOGe(OCH_2CH_2)_3N$) со щавелевой кислотой ($HOOC(O)COOH$) в воде, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и изоамиловом спирте. Реакция в водной среде при 20–25 °C быстро приводит к расщеплению герматранового остова с образованием бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония $[(C_2O_4)_2Ge(OH)_2]^{2-} \cdot H^+ \cdot [(HOCH_2CH_2)_3NH]^+$. Выдерживание реакционного остатка после упаривания воды при 50 °C в вакууме 2 мм рт. ст. в течение 2 ч приводит в результате топохимической реакции соответственно к моно- и бис(герматран-1-ил)оксалату ($ROC(O)COOGe(OCH_2CH_2)_3N$ ($R = H$ и $N(CH_2CH_2O)_3Ge$), а также к восстановлению 1-герматранола. При дополнительном выдерживании этой реакционной массы в вакууме 2 мм рт. ст. при 100 °C в течение 40 мин в ней образуются бис(герматран-1-ил)оксид $O[Ge(OCH_2CH_2)_3N]_2$ и герматран-1-ил)формиат. При растворении в воде полученных реакционных смесей полученные соединения вновь превращаются в бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманат триэтаноламмония и 1-герматранол. Нагревание смеси гидрата 1-герматранола со щавелевой кислотой в среде диметилсульфоксида и ацетонитрила наряду с 1-герматранил-оксалатами приводит к образованию продукта гидролитического расщепления герматранового остова – бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония, а кипячение в изоамиловом спирте – преимущественно к реакции этерификации с выходом 1-изоамилоксигерматрана более 90 %.

Ключевые слова: гидрат 1-герматранола, щавелевая кислота, бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманат триэтаноламмония, (герматран-1-ил)оксалат, бис(герматран-1-ил)оксалат, герматран-1-ил)формиат, бис(герматран-1-ил)оксид, этерификация, расщепление, топохимическая реакция

Благодарности: Авторы благодарят И.А. Ушакова, доцента Института высоких технологий ИРНТУ, к.х.н., за снятие некоторых спектров ЯМР 1H и ^{13}C .

Информация о статье: Дата поступления 18 августа 2019 г.; дата принятия к печати 25 ноября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 декабря 2019 г.

Для цитирования: Барышок В.П., Ле Н.Т.З. Взаимодействие гидрата 1-герматранола со щавелевой кислотой // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 4. 590–599. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-590-599>

Interaction of 1-germatranol hydrate with oxalic acid

Viktor P. Baryshok*, Le Nhat Thuy Giang**

* Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

** Institute of Chemistry of Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Abstract: Polycarboxylic acids are involved in many life processes, along with germatranes exhibiting high biological activity. At the same time, the studies on the reactions of 1-substituted germatranes with polycarboxylic acids appear to be insufficient. On the one hand, compounds of germatranes with substances containing a carboxyl group are reported to be stable in the presence of water. On the other hand, it is known that the germatran cycle of 1-germatranol hydrate in an aqueous medium is destroyed by D-vinic acid with the formation of bis(μ-tartrato)di(hydroxo)germanate(IV) triethanolammonium. We have studied the interaction of 1-germatranol hydrate ($H_2O \cdot HOGe(OCH_2CH_2)_3N$) with oxalic acid ($HOOC(O)COOH$) in water, dimethyl sulfoxide, acetonitrile and isoamyl alcohol. The reaction in an aqueous medium at 20–25 °C quickly leads to the cleavage of the germatran framework with the formation of bis(oxalato-O,O')dihydroxygermanate triethanolammonium $[(C_2O_4)_2Ge(OH)_2]^{2-} \cdot H^+ \cdot [(HOCH_2CH_2)_3NH]^+$. Holding the reaction residue after concentrating the water at 50 °C in a vacuum of 2 mm Hg. st. for 2 h leads to the topochemical reaction, respectively to mono- and bis(germatran-1-yl)oxalate ($ROC(O)COOGe(OCH_2CH_2)_3N$ ($R = H$ and $N(CH_2CH_2O)_3Ge$), as well as to the restoration of 1-germatranol. Upon further holding of this reaction mass in a vacuum of 2 mm Hg. st. at 100 °C for 40 min, bis(germatran-1-yl)oxide $O[Ge(OCH_2CH_2)_3N]_2$ and germatran-1-yl formate are formed. Upon dissolution in water, the obtained reaction mixtures convert the obtained compounds back into bis(oxalato-O,O')dihydroxygermanate triethanolammonium and 1-germatranol. Heating the mixture of 1-germatranol hydrate with oxalic acid in dimethyl sulfoxide and acetonitrile, in addition to 1-germatran-1-yl oxalates, leads to the formation of the product of hydrolytic cleavage of the germatran framework – bis(oxalato-O,O')dihydroxygermanate triethanolammonium, and boiling in isoamyl alcohol – predominantly to the reaction of esterification with a yield of 1-isoamyl oxigermatran more than 90 %.

boxyl group were reported to be stable in the presence of water. On the other hand, the germatranic cycle of 1-germatranol hydrate in an aqueous medium is acknowledged to be decomposed by D-tartaric acid to bis(μ -tartrato)di(hydroxy)germanate(IV) triethanolammonium form. In this work, the interaction of 1-germatranol hydrate ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) with oxalic acid ($\text{HO}(\text{O})\text{COOH}$) in water, dimethyl sulphoxide and acetonitrile alcohol was studied. The reaction in an aqueous medium at 20–25 °C quickly leads to the cleavage of the germatrane skeleton followed by the formation of $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ge}(\text{OH})_2]^{2-} \cdot \text{H}^+ \cdot [(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$ bis(oxalate-O,O') dihydroxygermanate triethanolammonium. As a result of the topochemical reaction, exposing the reaction residue following evaporation of water at 50 °C in a vacuum of 2 mm Hg for 2 h subsequently leads to the formation of $(\text{ROC}(\text{O})\text{COOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{R}=\text{H}))$ and $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ge}$ mono- and bis(germatran-1-yl)oxalate), as well as to the reduction of 1-germatranol. Under additional exposure of the reaction mixture in a 2 mm Hg vacuum at 100 °C for 40 min, $\text{O}[\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2$ bis(germatran-1-yl)oxide and (germatran-1-yl)formate is formed. Following the water dissolution of the reaction mixtures, the resulting compounds undergo another conversion to bis(oxalate-O,O')dihydroxygermanate triethanolammonium and 1-germatranol. Heating a mixture of 1-germatranol hydrate with oxalic acid in a dimethyl sulphoxide and acetonitrile medium along with 1-germatran-1-yl oxalates leads to the formation of a hydrolytic cleavage product of the germatrane skeleton, bis(oxalate-O,O')dihydroxygermanate triethanolammonium, while the boiling of isoamyl alcohol mainly provides for the esterification reaction with a 1-isoamyloxygermatrane yield exceeding 90 %.

Keywords: 1-germatranol hydrate, oxalic acid, bis(oxalate-O,O')dihydroxy germanate triethanolammonium, (germatran-1-yl)oxalate, bis(germatran-1-yl)oxalate, germatran-1-yl)formate, bis(germatran-1-yl)oxide, esterification, cleavage, topochemical reaction

Acknowledgements: The authors are grateful to I.A. Ushakov, Cand. Sci. (Chemistry), associate professor of the Institute of High Technologies, IRNITU, for the registration some ^1H and ^{13}C NMR spectra.

Information about the article: Received August 18, 2019; accepted for publication November 25, 2019; available online December 30, 2019.

For citation: Baryshok VP, Le NTG. Interaction of 1-germatranol hydrate with oxalic acid. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(4):590–599. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-590-599>

ВВЕДЕНИЕ

Герматраны обладают широким спектром биологического действия. Они проявляют противоопухолевый, ранозаживляющий и иммуностимулирующий эффекты, полезны при нарушениях обмена веществ, хронических респираторных и сердечно-сосудистых заболеваниях, болезнях органов пищеварения, печени, почек, некоторых формах аллергии, гипертонии и катаркте [1–21].

Заметно большая устойчивость герматранового цикла по сравнению с силатрановым к гидролитическому расщеплению позволяет использовать герматраны в качестве транспортирующего агента биологически активных фрагментов в живые клетки [11]. Гидрат 1-герматранола стимулирует иммунную систему [12, 13], может быть использован для профилактики пародонтита, гингивита и кариеса [14], обладает гемоглобинопротекторным и антиоксидантным действием, активирует триптофанил-тРНК-синтетазу [15], интенсифицирует рост растений [16, 17]. 1-(2-аминоэтокси)герматран снижает интенсивность перекисного окисления липидов [18]. Композиции герматранов с лекарственными препаратами и биологически активными веществами, в том числе с карбоновыми кислотами, представленные как комплексные соединения, снижают токсический эффект и увеличивают лечебный эффект фармакологи-

ческих препаратов [19–21].

Первый представитель 1-ацилосигерматранов $\text{RC}(\text{O})\text{OGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ – 1-ацетоксигерматран ($\text{R}=\text{CH}_3$), синтезирован с выходом 91 % реакцией 1-метоксигерматрана с 98%-й уксусной кислотой и ее ангидридом в среде о-дихлорбензола при 100 °C [22]. 1-Ароилокси-, 1-арилоксиацетокси-, 1- α -карбоксифурил- и 1- α -карбокси-тиенилгерматраны получены при взаимодействии 1-хлоргерматрана с соответствующими калийными солями карбоновых кислот в среде о-дихлорбензола с выходом 41,5–86 % [23]. Предложен также метод синтеза 1-ацилосигерматранов последовательной реакцией диоксида германия с триэтаноломином и карбоновыми кислотами в среде о-ксилола или изоамилового спирта [24, 25].

Сообщалось о синтезе 1-карбоксизамещенных герматрана, в том числе бис(герматран-1-ил)-оксалата, реакцией замещения гидроксильной группы в гидрате 1-герматранола карбоксильным анионом аммониевой соли соответствующей карбоновой кислоты без приведения каких-либо характеристик индивидуальных соединений [26].

Продукты взаимодействия гидрата 1-герматранола с органическими кислотами как в этаноле, так и в воде представлены также как аммониевые соли 1-герматранола $[\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeOH}] \text{RCOO}^-$, водородные ком-

плексы по атому кислорода или карбоксилатные по атому Ge: $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{HOC}(\text{O})-\text{X}-\text{C}(\text{O})\text{OH}(\text{X}=\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}-, -\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{C}-, -\text{C}(\text{O})\text{CH}_2), -\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\text{CH}=\text{CH}-$ [19–21]. Однако ни одно из этих предположений до сих пор не получило обоснования. Приведенный в [20] довод о том, что химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H в D_2O протонов групп CH_2N и OCH_2 в различных комплексах 1-герматранола с органическими кислотами практически не отличаются (δ , м.д., 3,41–,42 т и 3,88–3,89 т соответственно), скорее, не согласуется с сохранением в них бициклического герматранового остова и предложенной для них оригинальной координацией атома азота герматрана с карбонильным атомом углерода органической кислоты. Малый внутренний сдвиг между сигналами протонов $\Delta[\delta(\text{OCH}_2) - \delta(\text{NCH}_2)]$ указывает на кватернизованный атом азота.

Кроме того, известно, что при взаимодействии гидрата 1-герматранола с D-винной кислотой в водной среде герматрановый цикл разрушается и образуется бис(μ -тарtrato)ди(гидроксо)германат(IV) триэтаноламмония [27].

Таким образом, строение аддуктов 1-герматранола с поликарбоновыми кислотами до сих пор достоверно не установлено.

Целью настоящего исследования являлось изучение взаимодействия гидрата 1-герматранола со щавелевой кислотой в среде воды, изоамилового спирта, диметилсульфоксида и ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на спектрометре Bruker Vertex-70 в микрослое и в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker DPX-400 (400,13 и 101,62 МГц соответственно) в DMCO-D_6 , CD_3CN или D_2O (внутренний стандарт – ацетонитрил CH_3CN).

Элементный анализ продуктов реакции выполнен на газоанализаторе Thermo Finnigan Flash EA 1112.

Температуру плавления определяли на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A.

Все растворители (диметилсульфоксид, ацетонитрил, изоамиловый спирт) квалификации ч. или ч.д.а. дополнительно очищали по методикам, описанным в [28].

Диоксид германия марки ч. использовали без дополнительной очистки.

Триэтаноламин марки ч. дополнительно перегоняли при 2 мм рт. ст. ($T_{\text{кип.}} - 162-163^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,1242$; $n_D^{20} = 1,4852$).

Гидрат 1-герматранола синтезировали по методике, представленной в работе [29]. Щавелевую кислоту квалификации ч.д.а. перекристаллизовывали из воды и использовали в виде дигидрата или предварительно обезвоживали выдерживанием в сушильном шкафу при 110°C в течение 1 ч.

Количественный состав реакционных смесей определяли по интегральной интенсивности химических сдвигов протонов характеристических групп в индивидуальных соединениях в спектрах ЯМР ^1H (табл. 1, 2).

А. Раствор 0,0200 г (0,079 ммол) гидрат-герматранола (1) в 0,2 мл дейтерированной воды и 0,0071 г (0,079 ммол) безводной щавелевой кислоты (1 : 1) в 0,1 мл D_2O смешивали и анализировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C (стандарт H_2O). Практически сразу после смешивания растворов в спектре ЯМР ^1H реакционного раствора дополнительно к химическим сдвигам ^1H групп NCH_2 и OCH_2 исходного герматранола 1 появляются равные им по интенсивности также два триплетных сигнала при 3,94 (OCH_2) и 3,47 м.д. NCH_2 . Добавление к реакционному раствору еще одного мольного эквивалента щавелевой кислоты приводит к полному превращению 1 в бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманат триэтаноламмония (2).

Элементный состав остатка (массой 0,0391 г после выдерживания раствора 2 в течение 5 суток в вакуум-эксикаторе (~10 мм рт. ст.) следующий, %: С – 24,30; Н – 5,21; N – 2,83; Ge – 14,91.

Таблица 1

Химические сдвиги ^1H , ^{13}C и КССВ в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония
 $[(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \cdot \text{H}^+[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}] 2$

Table 1

Chemical shifts ^1H , ^{13}C and $^3J_{\text{HH}}$ values in the ^1H and ^{13}C NMR spectra of bis(oxalato-O,O')-triethanolammonium dihydroxygermanate
 $[(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \cdot \text{H}^+[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}] 2$

Растворитель	^1H , δ , м.д. (число протонов, группа, КССВ $^3J_{\text{HH}}$, Гц)	^{13}C , δ , м.д. (группа)
DMCO-D_6	3,29 т (12Н, N^+CH_2 , 5,24)	55,49 (NCH_2)
	3,75 т (12Н, OCH_2 , 5,24)	55,54 (OCH_2) 165,6 ($\text{C}=\text{O}$)
D_2O	3,47 (OCH_2 , –) 3,94 (NCH_2 , –)	54,9 (NCH_2) 55,2 (OCH_2)

Таблица 2

**Химические сдвиги ^1H и ^{13}C в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C
 1-замещенных герматранов $\text{RGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$**

Table 2

**Chemical shifts of ^1H and ^{13}C in ^1H and ^{13}C NMR spectra
 of 1-substituted germatranes**

Соединение	R	Растворитель	^1H , δ , м.д. (число протонов, группа, КССВ $^3J_{\text{HH}}$, Гц)	^{13}C , δ , м.д. (группа)
1	HO	DMCO-D ₆	2,82 т (6H, NCH ₂ , 5,68) 3,62 т (6H, OCH ₂ , 5,68)	50,66(NCH ₂) 55,94(OCH ₂)
		CD ₃ CN	2,89 т (6H, NCH ₂ , 5,50) 3,73 т (6H, OCH ₂ , 5,64)	51,89(NCH ₂) 57,39(OCH ₂)
		DD ₂ O	3,05 т (6H, NCH ₂ , 5,68) 3,82 т (6H, OCH ₂ , 5,56)	52,27(NCH ₂) 58,05(OCH ₂)
3а	HOС(О)С(О)О	DMCO-D ₆	3,12 т (6H, NCH ₂ , 5,50) 3,86 т (6H, OCH ₂ , 5,50)	—
3б		DMCO-D ₆	2,92 т (12H, NCH ₂ , 5,64) 3,70 т (12H, OCH ₂ , 5,64)	—
4	HCOO	DMCO-D ₆	3,02 т (6H, NCH ₂ , 5,68) 3,77 т (6H, OCH ₂ , 5,68) 8,28 с (HCOO)	—
5		DMCO-D ₆	2,74 т (12H, NCH ₂ , 5,50) 3,56 т (12H, OCH ₂ , 5,50)	51,05(NCH ₂) 56,17(OCH ₂)
		CD ₃ CN	2,79 т (12H, NCH ₂ , 5,70) 3,65 т (12H, OCH ₂ , 5,62)	52,36(NCH ₂) 57,59(OCH ₂)
6	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ O	DMCO-D ₆	0,82 д (6H, CH ₃ , 6,32) 1,26 к (2H, CH ₂ CH ₃ , 6,76) 1,62 м (1H, CH) 2,84 т (6H, NCH ₂ , 5,68) 3,64 т (6H, OCH ₂ , 5,68) 3,61 т (2H, OCH ₂ CH ₂ CH, 6,72)	22,7(CH ₃) 24,2 (CH) 21,1 (CH ₂) 61,5 (CH ₂ O)

Взаимодействие 1-герматранола со щавелевой кислотой. Реакция в водной среде.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_{13}\text{Ge}_3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С — 24,62; Н — 5,16; N — 2,87; Ge — 14,88.

Б. Раствор 1,000 г (3,940 ммол) 1 и 0,497 г (3,940 ммол) дигидрата щавелевой кислоты в 10 мл воды нагревали до 45 °С в течение 2 ч, затем выдерживали в вакууме 2 мм рт. ст. при 50 °С в течение 1 ч. Полученная в результате топахимической реакции масса (I) имела следующий состав, % мол.: 1 — 25,6; (герматран-1-ил)оксалат (3а) — 27,5; бис(герматран-1-ил)оксалата (3б) — 8,0; бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония (2) — 38,9.

Дополнительное выдерживание реакционной массы I при 100 °С в вакууме 2 мм рт. ст. в течение 40 мин обусловило продолжение топахимической реакции. Состав реакционного остатка (II), % мол.: 1 — 24,6; (герматран-1-ил)оксалата (3а) — 14,8; бис(герматран-1-ил)оксалата (3б) — 10,5; бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония (2) — 38,8; (герматран-1-ил)формиата (4) — 10,9; бис(герматран-1-ил)оксалата (5) — 0,4. После растворения в D₂O реакционная смесь II превращается в дигидроксигерманат (2) и 1-герматранол (1).

Реакция в среде изоамилового спирта. Смесь 1,000 г (3,940 ммол) гидрата 1-герматранола (1) и 0,48 г (1,970 ммол) дигидрата щавелевой кислоты в 50 мл изоамилового спирта кипятили с азеотропной отгонкой воды в течение 7 ч до полного растворения реагентов. После упаривания растворителя при 130 °С досуха твердый остаток промывали сухим диэтиловым эфиром и выдерживали в вакууме 2 мм рт. ст. 1 ч. Получили 1,000 г светло-коричневого мелкокристаллического порошка. Его компоненты и состав по химическим сдвигам и их интегральной интенсивности в спектре ЯМР ^1H , % мол.: 1-изоамилоксигерманата (6) — 97,8; бис(герматран-1-ил)оксалата (3б) — 2,2.

Реакция в диметилсульфоксиде. Раствор 0,020 г (0,079 ммол) гидрата 1-герматранола (1) и 0,010 г (0,079 ммол) дигидрата щавелевой кислоты в 0,4 мл DMCO-D₆ нагревали до 80 °С в течение 1 ч, затем реакционный раствор анализировали методом ЯМР ^1H . Степень превращения 1 — 76,0 %; выход (герматран-1-ил)оксикарбонилметановой кислоты (3а) — 26,4 % мол.; бис(герматран-1-ил)оксалата 3б — 2,6 % мол.; бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония (2) — 45,0 % мол.

Реакция в среде ацетонитрила. Смесь 1,000 г (3,940 ммол) гидрата 1-герматранола и 0,497 г (3,940 ммол) дигидрата щавелевой кислоты в 40 мл ацетонитрила нагревали до 80 °С в течение 1 ч, затем реакционный раствор анализировали методом ЯМР ^1H . Степень превращения 1 — 76,0 %; выход (герматран-1-ил)оксикарбонилметановой кислоты (3а) — 26,4 % мол.; бис(герматран-1-ил)оксалата 3б — 2,6 % мол.; бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония (2) — 45,0 % мол.

Реакция в среде ацетонитрила.

Смесь 1,000 г (3,940 ммол) гидрата 1-герматранола и 0,497 г (3,940 ммол) дигидрата щавелевой кислоты в 40 мл ацетонитрила нагревали до 80 °С в течение 1 ч, затем реакционный раствор анализировали методом ЯМР ^1H . Степень превращения 1 — 76,0 %; выход (герматран-1-ил)оксикарбонилметановой кислоты (3а) — 26,4 % мол.; бис(герматран-1-ил)оксалата 3б — 2,6 % мол.; бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония (2) — 45,0 % мол.

ли до 45 °С в течение 2 ч. Затем растворитель испаряли, реакционный остаток выдерживали при 50 °С в вакууме 2 мм рт. ст. в течение 1 ч и анализировали методом ЯМР ^1H . Конверсия герматранола (1) составила 45,1 % мол.; выход составил, % мол.: 3а – 21,3; 3б – 8,4; 2 – 15,4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что диоксид германия образует с раствором щавелевой кислоты моно-, ди- и триоксалатогерманиевые кислоты [30–32]. Трис-(оксалато-О, О')германиевая кислота выделена в виде тригидрата и солей с неорганическими катионами и органическими основаниями. Бис(оксалато)германиевая кислота также

образует аналогичные соли и комплексы соответственно типа $[(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{H}\cdot\text{M}$ и $[(\text{HO})_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot\text{M}_2$ (где М – катион щелочного металла или аммония) [31, 32].

Смешивание растворов в D_2O гидрата 1-герматранола и безводной щавелевой кислоты в соотношении 1 : 1 немедленно приводит к появлению в спектре ЯМР ^1H реакционного раствора сигналов 2, равных по интенсивности химическим сдвигам ^1H групп NCH_2 и OCH_2 исходного герматранола. Слабополюсный сдвиг резонанса протонов группы NCH_2 свидетельствует о кватернизации в ней атома азота. Добавление к реакционному раствору еще одного мольного эквивалента щавелевой кислоты приводит к полному превращению 1 в 2 (схема (1)).

Таким образом, 1-герматранол в водном растворе реагирует со щавелевой кислотой в соотношении 1 : 2, а не 1 : 1 или, с учетом двухосновности и силы этой кислоты, даже 2 : 1, как можно было бы ожидать в случае кислотного гидролиза 1 с образованием оксалатов триэтаноламмония и орто-германиевой кислоты. При кислотном гидролизе 1-герматранола под действием щавелевой кислоты образуется комплексная соль бис-(оксалато-О, О')дигидроксигерманата триэтанол-аммония 2.

Выдерживание при 50 °С и остаточном давлении 2 мм рт. ст. в течение 2 ч реакционного остатка I, полученного по схеме (1) после упаривания водного реакционного раствора эквимольных количеств 1-герматранола и щавелевой кислоты, приводит к топохимической реакции и образованию 27,5 % мол. 1-моногерматранилоксалата (3а) и 8,0 % мол. 1,1'-бис(герматранил)оксалата (3б).

После дополнительного нагревания реакционной массы I до 100 °С в вакууме 2 мм рт. ст. в

течение 40 мин доля (герматран-1-ил)оксалата (3а) снижается вдвое, а бис(герматран-1-ил)оксалата (3б), напротив, немного возрастает. Кроме того, в реакционной смеси II появляются (герматран-1-ил)формиат (4) – 12,6 %, и бис(герматран-1-ил)оксан (5) – 0,4 %.

Образование формиата 4 обусловлено, возможно, процессом декарбоксилирования оксалатного фрагмента в моногерматранилоксалате 3а, содержание которого уменьшается до 14,8 % мол. (схема (2)).

Бис(герматран-1-ил)оксан (5) образуется из гидрата 1-герматранола (1) лишь при нагревании до 220 °С [33]. Его появление при 100 °С в твердофазной реакции обязано, скорее, полному термолизу оксалатной группы в бис(герматран-1-ил)оксалате (3б) (схема (3)).

В спектре ЯМР ^1H вновь растворенной в воде реакционной смеси I присутствуют химические сдвиги протонов лишь исходного герматрана 1 и комплекса 2.

лучен лишь в следовых количествах (2,2 % мол.). Вероятно, при 130 °С большая часть щавелевой кислоты декарбоксилируется и дегидратируется, и осуществляется ранее изученная реакция этерификации гидрата 1-герматранола растворителем – изоамиловым спиртом (схема (4)) [34].

Однако присутствие воды как в исходных реагентах, так и в реакции этерификации приводит преимущественно к разрушению герматранового остова с образованием комплекса триэтанолламмония с диоксалатогерманиевой кислотой (2) (45,0 % мол.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реакция гидрата 1-герматранола (1) со щавелевой кислотой может осуществляться топохимически и является обратимой: в ДМСО и CH_3CN осуществляется как по пути замещения гидроксильной группы в 1-герматраноле, так и в направлении расщепления герматранового цикла, а в водной среде приводит лишь к кислотному гидролизу 1 с образованием бис(оксалато-О,О')дигидроксигерманата триэтаноламмония (2) (схема (6)).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lukevics E., Ignatovich L. In: The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Edited by Z. Rappoport. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2002. Vol. 2. P. 1653–1678.
2. Lukevics E., Ignatovich L. The Use of Metals in Medicine. In: Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: M. Gielen and E.R.T. Tiekink (eds.), J. Wiley, Chichester, England. 2005. Vol. 15. P. 279–295.
3. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Рига: Зинатне, 1990. 191 с.
4. Игнатенко М.А. Противоопухолевая активность кремний- и германий-органических соединений (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 1987. Т. 21. N 4. С. 402–408.
5. Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А. Биологическая активность органических соединений германия (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2012. Т. 46. N 11. С. 3–6. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2012-46-11-3-6>
6. Ye L., Zhang W. Synthesis and biological activity of 3-(2,8,9-trioxa-aza-1-germatricyclo-[3.3.3.0]undecane-1-yl)-hydroxycinnamic acid // Medicinal Chemistry. 2007. Vol. 3. Issue 5. P. 466–468. <https://doi.org/10.2174/157340607781745465>
7. Ye L., Luo Y., Peng X., Zhou Y., Ou X. Synthesis and biological activity of 3-(2,8,9-trioxa-aza-1-germatricyclo[3.3.3.0]undecane-1-yl)-caffeic acid // Medicinal Chemistry. 2009. Vol. 5. P. 382–384.
8. Ye L., Ou X., Peng X., Luo Y. Synthesis of 3-(2,8,9-trioxa-5-aza-1-germatricyclo-[3.3.3.0]undecane-1-yl)-3-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-propionic acid and its inhibitory effect on the cervical tumor U14 in vitro and in vivo // Medicinal Chemistry. 2012. Vol. 8. P. 595–598.
9. Лукевиц Э., Игнатович Л., Хохлова Л., Беляков С. Синтез, строение и токсичность арилгерматранов // Химия гетероциклических соединений. 1997. N 2 (356). С. 275–277.
10. Лукевиц Э.Я., Германе С.К., Трушуле М.А., Миронов В.Ф., Гар Т.К., Домброва О.А. [и др.]. Синтез и нейротропная активность герматранилметиламидов и -имидов // Химико-фармацевтический журнал. 1988. N 2. С. 163–167.
11. Башкирова С.А., Доскоч Я.Е., Бессонов А.Е., Березовская И.В., Калмыкова Е.А., Возможности сочетанного применения биологически активного вещества органического соединения германия и нестероидных противовоспалительных препаратов // Справочник врача общей практики. 2009. N 9. С. 61–65.
12. Пат. № 2108096, Российская Федерация, МПК А 61 К 31/28, А 61 К 37/04. Средство, стимулирующее в эксперименте синтез иммуноглобулинов / В.Ф. Миронов, Е.А. Чернышев, В.В. Малочкин, А.И. Мартынов, Г.А. Куликов; № 95110653/14; заявл. 26.06.1995; опубл. 10.04.1998.
13. Пат. № 2272624, Российская Федерация, МПК А 61 К 31/28. Применение 1-гидроксигерматрана (моногидрата) в качестве средства актопротекторного действия и стимулирующего тканевое дыхание в организме и способ его получения / А.Д. Исаев, С.А. Башкирова, К.В. Павлов; патентообладатель ООО «Сафрон»; № 2005117990/15; заявл. 10.06.2005; опубл. 27.03.2006.
14. Пат. № 2236196, Российская Федерация, МПК А 61 С 15/04. Зубная нить / С.И. Шкуренко, В.А. Купленая, В.В. Щербинин, А.Л. Крылов, А.В. Беляков, К.В. Галичев [и др.]. № 2003110014/15; заявл. 09.04.2003; опубл. 20.09.2004.
15. Барышок В.П., Абзаева К.А., Расулов М.М., Подгорбунская Т.А. 1-герматранол-гидрат – активатор триптофанил-тРНК-синтетазы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 1. С. 153–158. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-153-158>
16. Воронков М.Г., Левит Т.Х., Кириллов А.Ф., Барышок В.П., Козьмик Р.А., Скуртул А.М. [и др.]. Действие герматранола на морозостойкость винограда // Доклады АН СССР. 1988. Т. 299. N 2. С. 509–512.
17. Shigarova A.M., Grabelnych O.I., Baryshok V.P., Borovskii G.B. Possible mechanisms of the influence of germatranes on the resistance of wheat seedlings // Applied Biochemistry and Microbiology. 2016. Vol. 52. N 4. P. 410–415. <https://doi.org/10.1134/S0003683816040153>
18. Жигачева И.В., Бинюков В.И., Миль Е.М., Генерозова И.П., Расулов М.М. Влияние германийорганического соединения на функциональное состояние митохондрий растительного и животного происхождения // Научный альманах. 2015. N 7 (9). С. 955–966. <https://doi.org/10.17117/na.2015.07.955>
19. Пат. № 2104033, Российская Федерация, МПК А 61 К 47/22. Способ снижения токсичности лекарственных средств, металлов, органических и неорганических соединений и других токсинов / В.В. Щербинин, Е.А. Чернышев; № 97103219/15; заявл. 11.03.1997; опубл. 10.02.1998.
20. Пат. № 2233286, Российская Федерация, МПК А 61 К 31/28, С 07 F 7/30. Биохимические комплексы германия с высокой терапевтической активностью и широким спектром использования / Е.В. Соловьев, В.В. Щербинин, Е.А. Чернышев, М.В. Котрелев, К.В. Павлов, Н.Ю. Хромова [и др.]; № 2001107254/15; заявл. 17.08.1998; опубл. 20.01.2003.
21. Пат. № 2333912, Российская Федерация, МПК С 07 F 7/30. Соли 1-гидрокси-герматрана с окси-, кето- и дикарбоновыми кислотами / А.Д. Исаев, С.А. Башкирова; патентообладатель ООО «Сафрон»; № 2006146303/04; заявл. 26.12.2006; опубл. 20.09.2008.
22. Гар Т.К., Хромова Н.Ю., Сони́на Н.В., Никитин В.С., Полякова М.В., Миронов В.Ф. Синтез, химические свойства и их спектры Ge-замещен-

ных герматранов // Журнал общей химии. 1979. Т. 49. N 7. С. 1516–1522.

23. Qinglan X., Jitao W., Hua L., Honggen H., Xinkan Y. Studies on metal-atranes and synthesis and molecular structure of 1-acyloxy-2,8,9-trioxa-5-aza-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecanes // *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue*. 1998. Vol. 5. Issue 2. P. 26–31 // *Chem. Abs.*, 130, 9909

24. Baryshok V.P., Le N.T.G., Voronkov M.G. 1-Acyloxygermatranes // *Russian Journal of General Chemistry*. 2013. Т. 83. N 8. P. 1501–1502. <https://doi.org/10.1134/S1070363213080045>

25. Baryshok V.P., Le N.T.Z. Reaction of 1-germatranol hydrate with carboxylic acids // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85. N 12. P. 2748–2753. <https://doi.org/10.1134/S1070363215120154>

26. Воронков М.Г., Кочина Т.А., Елисеев Г.С. Герматранильные производные биологически активных карбоновых кислот // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. N 56. С. 921–925.

27. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. Взаимодействие гидрата 1-герматранола с D-винной кислотой в воде // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 42. N 4.

С. 100–103.

28. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла; пер. с чешского В.А. Вавера [и др.]. М.: Мир. 1966. 753 с.

29. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. Синтез 1-герматранола и его С-замещенных // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. 1987. Т. 4. С. 880–882.

30. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 452 с.

31. Авдеевская К.А., Тананаев И.В., Миронова В.С. Диоксалатогерманаты щелочных металлов и аммония // *Журнал неорганической химии*. 1968. Т. 13. N 5. С. 1313–1316.

32. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. 264 с.

33. Миронов В.Ф. Термические превращения герматранола. Бис(герматранил)оксан // *Металлоорганическая химия*. 1993. Т. 6. N 2. С. 243–246.

34. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Романенко Л.С., Барышок В.П. Метод синтеза 1-органоксигерматранов // *Металлоорганическая химия*. 1989. Т. 2. N 6. С. 1308–1310.

REFERENCES

1. Lukevics E, Ignatovich L. In: Rappoport Z. (ed.) *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*. Chichester: John Wiley and Sons, Ltd. 2002. Vol. 2. P. 1653–1678.

2. Lukevics E, Ignatovich L. The Use of Metals in Medicine. In: M. Gielen M, Tiekink ERT. (eds.) *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents*: Chichester, England: J. Wiley. 2005. Vol. 15. P. 279–295.

3. Lukevics EYa, Gar TK, Ignatovich LM, Mironov VF. *Biological activity of germanium compounds*. Riga: Zinatne; 1990. 191 p. (In Russian)

4. Ignatenko MA. Antitumor activity of silicon- and germanium-organic compounds (review). *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* = Chemical and Pharmaceutical Journal. 1987;21(4):402–408. (In Russian)

5. Menchikov LG., Ignatenko MA. Biological Activity of Organogerman Compounds (review). *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* = Chemical and Pharmaceutical Journal. 2012;46(11):3–6. (In Russian) <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2012-46-11-3-6>

6. Ye L, Zhang W. Synthesis and biological activity of 3-(2,8,9-trioxa-aza-1-germatricyclo-[3.3.3.0]undecane-1-yl)-hydroxycinnamic acid. *Medicinal Chemistry*. 2007;3(5):466–468. <https://doi.org/10.2174/157340607781745465>

7. Ye L, Luo Y, Peng X, Zhou Y, Ou X. Synthesis and biological activity of 3-(2,8,9-trioxa-aza-1-germatricyclo[3.3.3.0]undecane-1-yl)-caffeic acid. *Medicinal Chemistry*. 2009;5:382–384.

8. Ye L, Ou X, Peng X, Luo Y. Synthesis of 3-(2,8,9-trioxa-5-aza-1-germatricyclo-[3.3.3.0]undecane-1-yl)-3-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-propionic acid and its inhibitory effect on the cervical tumor U14 in vitro and in vivo. *Medicinal Chemistry*. 2012;8(595–598).

9. Lukevics E, Ignatovich L, Khokhlova L, Belyakov S. Synthesis, Structure, and Toxicity of Arylgermatranes. *Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii* = Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1997;2:275–277. (In Russian)

10. Lukevics EYa, Hermene SK, Trushule MA, Mironov VF, Gar TK, Dombrowa OA, et al. Synthesis and neurotropic activity of germatranilylmethylamides and –imides. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* = Chemical and Pharmaceutical Journal. 1988;2:163–167 (in Russian).

11. Bashkirova SA, Doskoch YaE, Bessonov AE, Berezovskaya IV, Kalmykova EA. The effects of a combined application of biologically active substance of organic compound germanium and non-steroid antiinflammatory drugs. *Spravochnik vracha obshchei praktiki* = General practitioner handbook. 2009;9:61–65. (In Russian)

12. Mironov VF, Chernyshev EA, Malochkin VV, Martynov AI, Kulikov GA. *Compound stimulating during experiment synthesis of immunoglobulins*. Patent RF, no. 2108096;1995. (In Russian)

13. Isaev AD, Bashkirova SA, Pavlov KV. *Using 1-hydroxygermatrane monohydrate as actoprotecting agent and stimulating tissue respiration in body and method for its preparing*. Patent RF, no. 2272624; 2005. (In Russian)

14. Shkurenko SI, Kuplenaya VA, Shcherbinin VV, Krylov AL, Belyakov AV, Galichev KV, et al. *Dental floss*. Patent RF, no. 2236196; 2003. (In Russian)

15. Baryshok VP, Abzaeva KA, Rasulov MM, Podgorbunskaya TA. 1-Germatranol hydrate as an activator of tryptophanyl-tRNA synthetase. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2018;8(1):153–158. (In Russian)

<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-153-158>

16. Voronkov MG, Levit TKh, Kirillov AF, Baryshok VP, Koz'mik RA, Skurtul AM, et al. Action of germatranol on frost resistance of vine. *Doklady Akademii Nauk SSSR = Doklady of the USSR Academy of Sciences*. 1988;299(2):509–512. (In Russian)

17. Shigarova AM, Grabelnykh OI, Baryshok VP, Borovskii GB. Possible mechanisms of the influence of germatranes on the resistance of wheat seedlings. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2016;52(4):410–415. <https://doi.org/10.1134/S0003683816040153>

18. Zhigacheva IV, Binyukov VI, Mil EM, Genozova IP, Rasulov MM. Influence of organogermanium compound on the functional state of mitochondria of plant and animal origin. *Nauchnyi al'manakh = Science almanac*. 2015;7:955–966. (In Russian) <https://doi.org/10.17117/na.2015.07.955>

19. Shcherbinin VV, Chernyshev EA. *Method of decrease of toxicity of medicinal agents, metals, organic and inorganic compounds and other toxins*. Patent RF, no. 2104033; 1997. (In Russian)

20. Solov'ev EV, Shcherbinin VV, Chernyshev EA, Kotlev MV, Pavlov KV, Khromova NYu, et al. *Germanium biochemical complexes with high therapeutic activity and broad spectrum applying*. Patent RF, no. 2233286; 1998. (In Russian)

21. Isaev AD, Bashkurova SA. *Salts of 1-hydroxygermatrane with oxy-, keto- and dicarbonic acids*. Patent RF, no. 2333912; 2006. (In Russian)

22. Gar TK, Khromova NYu, Sonina NV, Nikitin VS, Polyakova MV, Mironov VF. Synthesis, chemical properties and the spectra of Ge-substituted germatranes. *Zhurnal obshchey khimii = Journal of General Chemistry*. 1979;49(7):1516–1522. (In Russian)

23. Qinglan X, Jitao W, Hua L, Honggen H, Xinkan Y. Studies on metal-atranes and synthesis and molecular structure of 1-acyloxy-2,8,9-trioxa-5-aza-1-germatricycle[3.3.3.01,5]undecanes. *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue*. 1998;5(2):26–31 // Chem. Abs., 130, 9909 (1999).

24. Baryshok VP, Le NTG, Voronkov MG. 1-Acyloxygermatranes. *Russian Journal of General Chem-*

istry. 2013;83(8):1501–1502. <https://doi.org/10.1134/S1070363213080045>

25. Baryshok VP, Le NTZ. Reaction of 1-germatranol hydrate with carboxylic acids. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015;85(12):2748–2753. <https://doi.org/10.1134/S1070363215120154>

26. Voronkov MG, Kochina TA, Eliseev GS. Germatranyl biologically active derivatives of carboxylic acids. *Fizika i khimiya stekla = Glass Physics and Chemistry*. 2012;38(S6):921–925. (In Russian)

27. Baryshok VP, Le NTG. Interaction of 1-germatranol hydrate with D-tartaric acid in water medium. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov Communications*. 2015;42(4):100–103. (In Russian)

28. Keil B. (ed.) *Laboratorní technika organické chemie*. Praha: Nakladatelství Československé Akademie Ved, 1963. (Russ. ed.: Keil B. (ed.) *Laboratornaya tekhnika organicheskoi khimii*. Moscow: Mir; 1966, 753 p.)

29. Voronkov MG, Ovchinnikova ZA, Baryshok VP. The synthesis of 1-germatranol and its C-substitutes. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskaya = Bulletin of the Academy of Sciences of the SSSR. Division of Chemical Sciences*. 1987;4:880–882. (In Russian)

30. Tananaev IV, Shpirt MYa. *Chemistry of Germanium*. Moscow: Khimiya; 1967. 452 p. (In Russian)

31. Avduevskaya KA, Tananaev IV, Mironova VS. Dioxalatogermanates of alkali metals and ammonium. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Journal of Inorganic Chemistry*. 1968;13(5):1313–1316. (In Russian)

32. Nazarenko VA. *Analytical chemistry of Germanium*. Moscow: Nauka; 1973. 264 p. (In Russian)

33. Mironov VF. Thermal transformations of germatranol. Bis(germatranyl)oxane. *Metalloorganicheskaya khimiya = Organometallic chemistry*. 1993;6(2):243–246. (In Russian)

34. Voronkov MG, Ovchinnikova ZA, Romanenko LS, Baryshok VP. Method of synthesis of 1-oxo-oxo-germatranes. *Metalloorganicheskaya khimiya = Organometallic chemistry*. 1989;2(6): 1308–1310 (In Russian)

Критерии авторства

Барышок В.П., Ле Н.Т.З. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution

Viktor P. Baryshok, Le Nhat Thuy Giang carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Viktor P. Baryshok, Le Nhat Thuy Giang have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Барышок Виктор Петрович,
д.х.н., профессор, профессор кафедры
химических технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, Российская Федерация,
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
✉e-mail: baryvik@yandex.ru

Ле Ньят Тхюи Занг,
к.х.н., доцент, химик-исследователь,
Институт химии Вьетнамской академии
наук и технологий,
Социалистическая Республика Вьетнам,
г. Ханой, ул. Хоанг Кук Вьет, 18,
e-mail: nhatgiang99h_05@yahoo.com

AUTHORS' INDEX

Viktor P. Baryshok,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Irkutsk National Research Technical University 83,
Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉e-mail: baryvik@yandex.ru

Le Nhat Thuy Giang,
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor,
Researcher,
Institute of Chemistry of Vietnam Academy
of Science and Technology,
18, Hoang Kuok Viet St., Hanoi, Vietnam,
e-mail: nhatgiang99h_05@yahoo.com