

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 54-386+54.057+579.66

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-31-38

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТРОЙНОГО
ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
ХИТОЗАН-Cu(II)-ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН

© В.А. Добыш*, Н.В. Коктыш*, Н.А. Белясова**, В.В. Корней*, В.А. Тарасевич*

*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
Республика Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36.

**Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220030, г. Минск, ул. Свердлова, 13.

Разработан метод синтеза и исследована структура тройного полимер-металлического комплекса на основе хитозана, гидрохлорида полигексаметиленгуанидина и ионов Cu (II). Установлено требуемое значение pH среды и соотношение компонентов для получения комплекса стехиометрического состава. Показано, что координационная сфера комплекса образована аминогруппами полимерных лигандов и гидроксильных групп. Приведена оценка антибактериальных свойств синтезированного комплекса по отношению к грамположительным и грамотрицательным санитарно-показательным бактериям.

Ключевые слова: полимер-металлический комплекс, хитозан, полигексаметиленгуанидин, медь, антибактериальная активность.

Формат цитирования: Добыш В.А., Коктыш Н.В., Белясова Н.А., Корней В.В., Тарасевич В.А. Исследование структуры и свойств тройного полимер-металлического комплекса хитозан – Cu(II) – полигексаметиленгуанидин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Том 7, N 1. С. 31–38. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-31-38

STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES
OF THE TRIPLE POLYMER-METAL COMPLEX
CHITOSAN-Cu(II)-POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE

© V.A. Dobysh*, N.V. Koktysh*, N.A. Belyasova**, V.V. Kornei*, V.A. Tarasevich*

*Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus,
36, Skorina St., Minsk, 220141, Belarus.

**Belarussian State Technological University,
13, Sverdlov St., Minsk, 220030, Belarus.

The method of synthesis has been developed and the structure of the triple polymer-metal complex based on chitosan, polyhexamethyleneguanidine hydrochloride and Cu (II) ions have been studied. The desired pH of the medium and the component ratio for stoichiometric complex are ascertained. The coordination sphere of the complex was shown to form by amine groups of polymeric ligands and hydroxyl groups. The estimation of the antibacterial properties of the synthesized complex against Gram-positive and Gram-negative sanitary-indicative bacteria is discussed.

Keywords: the polymer-metal complex, chitosan, polyhexamethylene guanidine, copper, antibacterial activity

For citation: Dobysh V.A., Koktysh N.V., Belyasova N.A., Kornei V.V., Tarasevich V.A. Study of structure and properties of the triple polymer-metal complex chitosan-Cu(II)-polyhexamethyleneguanidine. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol 7, no. 1, pp. 31–38. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-31-38

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимодействий комплементарных макромолекул с ионами металлов и продуктов этих реакций – полимерных комплексов – представляет одну из важнейших проблем химии полимеров и молекулярной биологии.

Для синтеза таких комплексов могут быть использованы как природные, так и синтетические полиэлектролиты, обладающие биологической и сорбционной активностью. В этой связи представляет интерес изучение взаимодействий хитозана и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) с ионами металлов.

Производные полиалкилгуанидинов и металлокомплексов на их основе удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к современным биоцидам. Они малотоксичны по отношению к теплокровным, нелетучи, хорошо растворимы в воде, не имеют запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различного рода микроорганизмам [1, 2].

Хитозан является перспективным биоматериалом. Интерес к нему связан с уникальными физиологическими и экологическими свойствами, такими как биосовместимость, биодеградация, физиологическая активность при отсутствии токсичности, доступность сырьевых источников для его получения [3]. Способность хитозана к комплексообразованию с ионами металлов позволяет получать новые соединения, обладающие рядом ценных свойств, в т.ч. антимикробной и фунгицидной активностью [4, 5].

Целью настоящей работы является синтез, исследование строения и биоцидной активности тройных полимер-металлических комплексов на основе хитозана, ионов Cu(II) и гидрохлорида ПГМГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тройные полимер-металлические комплексы на основе хитозана, хлорида меди (II) и гидрохлорида ПГМГ получали путем добавления при перемешивании к раствору 0,077 г хитозана и 0,071 г гидрохлорида ПГМГ в 40 мл 0,01 М соляной кислоты различных количеств (0,017–0,085) г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 10 мл дистиллированной воды. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут и затем титровали 0,01 М раствором гидроксида натрия до требуемого pH (от 3,42 до 7,2) при температуре 20 °С. Образовавшиеся растворы комплексов упаривали на вакуумном роторном испарителе, остаток сушили при температуре 80 °С. Полученные продукты представляли собой твердые вещества зеленого (pH < 5), голубого (pH = 5–6) и фиолетового (pH > 6) цветов.

В работе использовали хитозан со средней молекулярной массой 800 кДа производства Sigma-Aldrich. Гидрохлорид ПГМГ со средней молекулярной массой 6400 Da, получали по методике, описанной в работе [6]. Двухводный хлорид меди (II) марки ч. (ГОСТ 4164-79) и гидроокись натрия марки ч.д.а. (ГОСТ 4328-77).

Электронные спектры записывали в диапазоне 190–900 нм на UV/VIS спектрофотометре SP-8001 (Metertech).

ИК-спектры комплексов в виде таблеток в KBr снимали на спектрофотометре TENSOR 27.

Характеристическую вязкость ($[\eta]$) водных растворов комплексов определяли методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм при температуре 25 °С.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе NETZSCH STA 449 F3 в токе азота в интервале температур 20–700 °С. Скорость нагрева образцов – 10 °С/мин., масса навески – 20 мг.

Антибактериальную активность тройных полимер-металлических комплексов оценивали суспензионным методом [7] по отношению к санитарно-показательным бактериям *Escherichia coli* В и *Bacillus subtilis* 168.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования полимерной системы хитозан-ПГМГ гидроксидом натрия в присутствии ионов меди при различных R (рассчитывается как массовое отношение $[\text{Cu}^{2+}]/([\text{хитозан}] + [\text{ПГМГ}])$). В кислой среде (pH < 4) кривые титрования в присутствии ионов Cu^{2+} совпадают с кривой хитозан-ПГМГ без ионов Cu^{2+} . Отсутствие изменений позволяет предположить, что в исследуемом интервале pH не происходит образования комплексов. Отсутствие координации может быть связано с протонированием первичных и вторичных аминогрупп полимеров.

При более высоких значениях pH характер кривых титрования изменяется, что указывает на появление взаимодействия аминогрупп хитозана и ПГМГ с ионами Cu(II) . Увеличение pH среды также влияет на изменение цвета раствора от бледно-голубого (pH = 5–6) до фиолетового (pH > 6), что косвенно свидетельствует об образовании комплексов хитозан- Cu(II) -ПГМГ.

При pH > 7 наблюдалось появление мутного раствора и образование осадка. Это может быть связано с осаждением гидроксида меди (II) и хитозана. Известно, что осаждение хитозана начинается при pH \geq 6,5 [8].

Смещение точки эквивалентности для

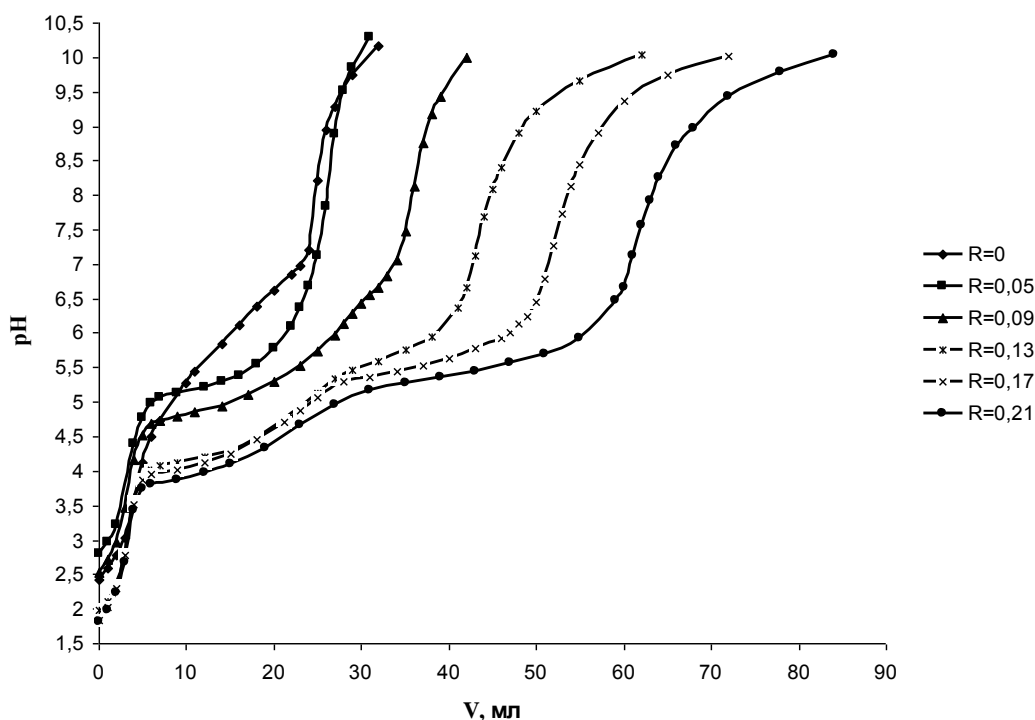


Рис. 1. Кривые титрования системы хитозан-ПГМГ в зависимости от отношения R

кривых титрования в присутствии Cu^{2+} зависит от R . При $R > 0,05$ наблюдается второе плато в области значений pH от 5,3 до 6. Оно становится более выраженным при увеличении концентрации металла. Можно предположить, что при $R \leq 0,05$ образуется комплекс стехиометрического состава (т.е. лигандное окружение сформировано ПГМГ и хитозаном).

Электронные спектры комплексов в интервале 220–400 нм при различных pH показаны на рис. 2. В кислой среде ($\text{pH} < 4$) максимум поглощения не наблюдается, что подтверждает отсутствие координационных связей между полимерами и ионами Cu^{2+} . Растворение хитозана и ПГМГ в кислом растворе приводит к протонированию аминогрупп и отсутствию полос поглощения, характерных для свободных NH_2 -групп. Увеличение pH сопровождается появлением двух максимумов в области 240 и 270 нм. В работах [2, 8] появление двух полос в данной области объясняется образованием разнолигандного комплекса состава $\{[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2]^{2+}, 2\text{OH}^-\}$. Отмечается, что образование таких комплексов приводит к искажению структуры, понижению ее симметрии и расщеплению электронных уровней. При этом в спектрах наблюдается увеличение числа полос поглощения. Смещение pH от 4 до 7 приводит к изменению цвета раствора от бледно-голубого до фиолетового. Это можно объяснить тем, что аминогруппы полимеров при входе в координационную сферу ионов меди

изменяют энергию 3d-орбиталей ионов Cu^{2+} и приводят к смещению d-d перехода в низкочастотную область. В ИК-спектрах тройных комплексов имеются полосы поглощения соответствующие гидрохлориду ПГМГ [9] и хитозану [10]. Основные различия наблюдаются в области валентных колебаний NH_2 -групп (3100–3450 cm^{-1}). Так в гидрохлориде ПГМГ полосы поглощения находятся при 3347 cm^{-1} и 3178 cm^{-1} , в хитозане – 3451 cm^{-1} , в комплексе хитозан- $\text{Cu}(\text{II})$ -ПГМГ – 3424 cm^{-1} и 3188 cm^{-1} . Смещение валентных колебаний аминогрупп можно объяснить образованием координационных связей между первичными и вторичными аминогруппами хитозана и ПГМГ с ионами $\text{Cu}(\text{II})$. Для системы хитозан- $\text{Cu}(\text{II})$ -ПГМГ рассчитаны значения характеристической вязкости комплексов в зависимости от pH раствора. Как следует из рис. 3 резкое изменение $[\eta]$ наблюдается при $\text{pH} > 5$, что свидетельствует о начале образования координационных связей между лигандами и ионами металла. Последующее уменьшение $[\eta]$ до $\text{pH} = 6,5$ можно объяснить связыванием ионов Cu^{2+} с образованием внутримолекулярных структур комплексов, вызывающих уменьшение предельных размеров беспорядочных клубков полимеров и соответствующее понижение вязкости раствора [11]. Термический анализ комплексов при $\text{pH} = 5,2$ – $6,3$ (рис. 4, табл. 1) показал, что их термолит протекает в четыре стадии. На дериватограммах веществ в области 60–150 °C имеется

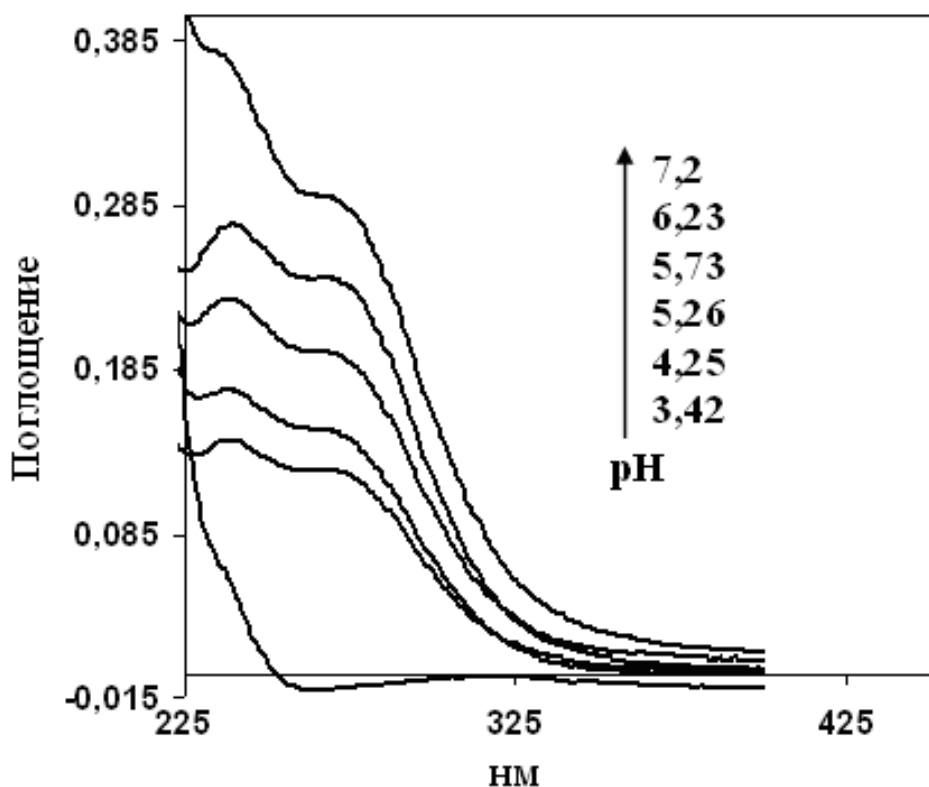


Рис. 2. Характер электронных спектров хитозан- Cu(II) -ПГМГ в области 220–400 нм при различных рН ($R = 0,05$)

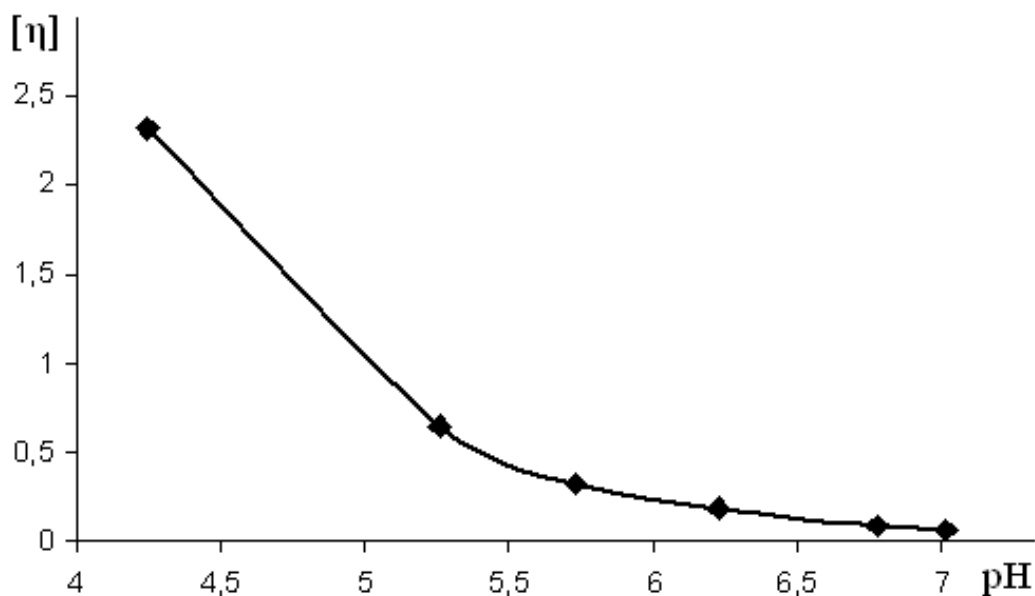


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости раствора комплекса хитозан- Cu(II) -ПГМГ от рН ($R = 0,05$)

эндотермический эффект, который соответствует процессам дегидратации.

Из работы [3] известно, что в воздушно-сухом хитозане содержится 6–11 масс. %

воды, которая полностью удаляется при 127 ± 4 °С. Последующий термоэффект, наблюдаемый в области 210–280 °С, является экзотермическим и связан с термоокислитель-

ной деструкцией молекул хитозана. Два эндотермических эффекта в области 310–400 °С и 410–510 °С относятся к разложению полигуанидинового лиганда, обусловленного последовательной деструкцией гуанидинового фрагмента и углеродного скелета. Синтезированные комплексы имеют меньшую термическую стабильность, чем исходные полимерные лиганды, что можно объяснить окислительными свойствами катиона меди. Согласно данным

спектроскопических, термогравиметрических и потенциометрических исследований структура тройного полимер-металлического комплекса хитозан-Cu(II)-ПГМГ имеет вид представленный на рис. 5. Результаты определения интенсивности роста бактерий *E. coli* В и *B. subtilis* 168 в присутствии исследуемых биоцидов, полученные в суспензионном методе представлены в табл. 2.

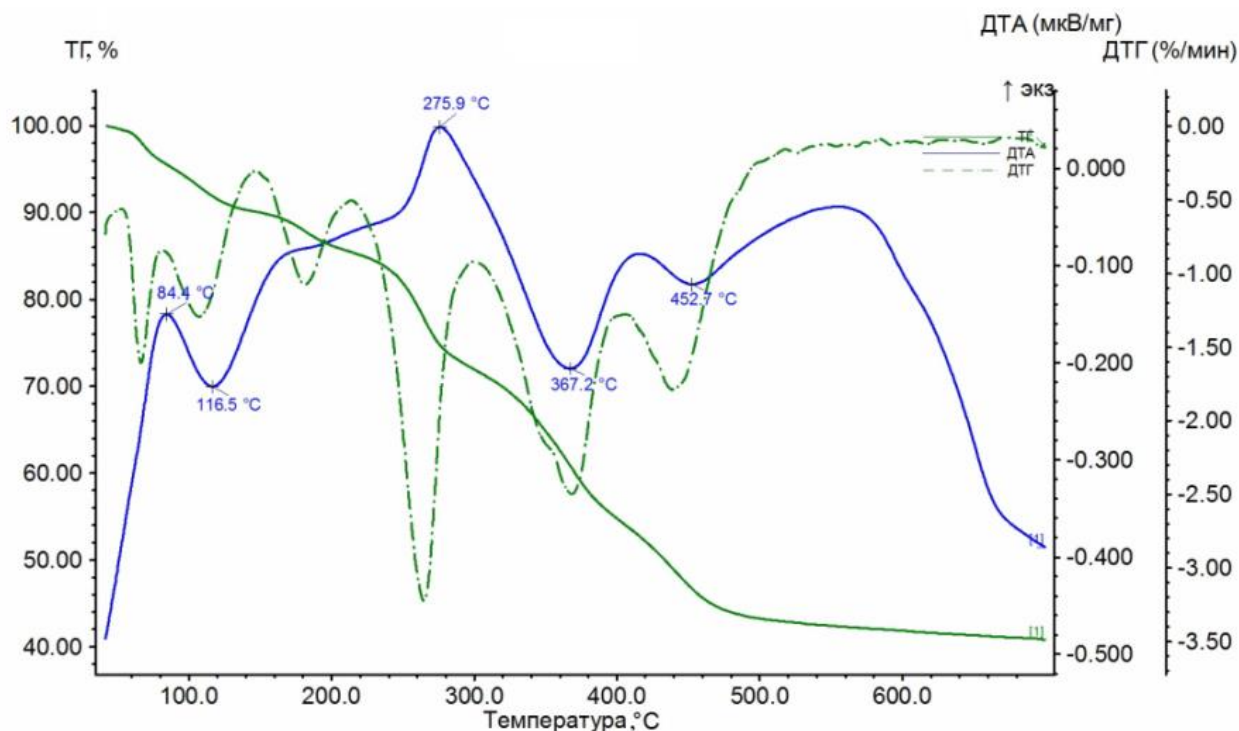


Рис. 4. Термогравиметрический анализ комплекса хитозан-Cu(II)-ПГМГ при pH = 6,23

Таблица 1

Данные термогравиметрического анализа

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы, %
Гидрохлорид ПГМГ	340–420	380 (-)	60
	430–520	483 (-)	93
Хитозан	60–150	121 (-)	10
	260–360	305 (+)	66
Хитозан-ПГМГ при pH = 6,23	40–100	69 (-)	2
	110–300	263 (+)	25
	310–410	377 (-)	49
Комплекс Хитозан-Cu(II)-ПГМГ при pH = 5,26	420–520	468 (-)	65
	60–150	124 (-)	9
	210–280	245 (+)	28
Комплекс Хитозан-Cu(II)-ПГМГ при pH = 6,23	310–400	370 (-)	48
	410–510	450 (-)	60
	60–150	117 (-)	10
Комплекс Хитозан-Cu(II)-ПГМГ при pH = 6,23	210–290	276 (+)	28
	310–400	367 (-)	46
	410–510	453 (-)	59

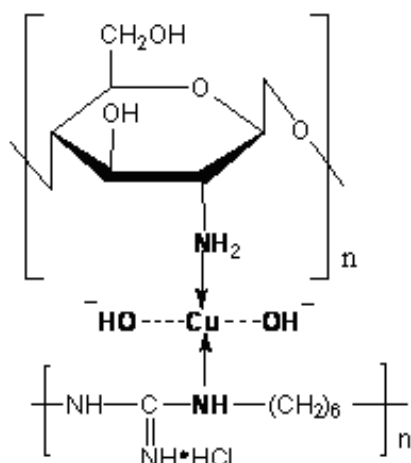


Рис. 5. Схематическая структура координационного узла тройного полимер-металлического комплекса хитозан-Cu(II)-ПГМГ

Таблица 2

Интенсивность роста бактерий *E. coli* В и *B. subtilis* 168 в среде с биоцидами

№	Концентрация биоцидов			
	0,01%	0,005%	0,001%	0,0005%
<i>Escherichia coli</i> В				
1	—*	+	+++	++++
2	—*	+	+++	++++
3	—	—	—*	+
4	++	+++	++++	++++
<i>Bacillus subtilis</i> 168				
1	—	—*	+/-	++++
2	—	—	—*	++++
3	—	—	—*	+
4	++	+++	++++	++++

Примечание: 1 – комплекс хитозан-Cu(II)-ПГМГ при pH = 5,26; 2 – комплекс хитозан-Cu(II)-ПГМГ при pH = 6,23; 3 – гидрохлорид ПГМГ; 4 – хитозан. «—» – отсутствие роста; * – минимальная ингибирующая концентрация; «++++» – наиболее интенсивный рост.

Наиболее активным к бактериям *E. coli* В среди испытанных образцов оказался гидрохлорид ПГМГ. Его минимальная ингибирующая концентрация (МИК) составила 0,001%, в то время как МИК для образцов комплексов – 0,01%. При этом хитозан вообще не проявил антимикробной активности, даже в самой высокой концентрации 0,01%.

Грамположительные бактерии *B. subtilis* 168 оказались более чувствительными к исследуемым веществам, чем грамотрицательные *E. coli* В. МИК фактически всех испытанных образцов, за исключением хитозана, составила 0,001%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор N X15B-002 от 04.05.2015).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образование тройных полимер-металлических комплексов на основе хитозана, ионов меди и ПГМГ происходит в интервале pH = 5–6,5. Внутренняя сфера таких комплексов образована двумя молекулами полимеров и двумя гидроксильными группами, при этом хитозан и гидрохлорид ПГМГ образуют координационные связи за счет свободной пары электронов азотов аминных групп. Для полученных соединений характерна высокая активность к грамположительным бактериям при меньшем содержании гидрохлорида ПГМГ.

The work was performed with financial support from the Belarusian Republican Foundation for fundamental research (contract N X15B-002 from 04.05.2015).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тарасевич В.А., Магатун В.Н., Белясова Н.А., Антоновская Л.И., Добыш В.А. Синтез и бицидные свойства производных полигексаметиленгуанидина // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 3. С. 79–84.
2. Dobysh V.A. Koktysh N.V., Tarasevich V.A., Agabekov V.E., Makatun V.N., Antonovskaya L.I., Belyasova N.A. Synthesis and study of properties of the polyhexamethyleneguanidine complexes with the ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82, № 11. P. 1764–1769. DOI: 10.1134/S1070363212110035
3. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под. ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
4. Kramareva N.V., Finashina A.V., Kucherov A.V., Kustov L.M. Copper complexes stabilized by chitosans: peculiarities of the structure, redox, and catalytic properties // Kinetics and Catalysis. 2003. Vol. 44, № 6. P. 793–800. DOI: 10.1023/B:KICA.0000009056.74699.b8
5. Низельский Ю.Н., Козак Н.В., Рябов С.В., Кобылинский С.М., Керча Ю.Ю. Строение бактерицидоактивных комплексов меди (2+) на поверхности хитозана: материалы Восьмой международной конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М., 2006. С. 114–118.
6. Добыш В.А., Курман П.В., Шабуня П.С., Коктыш Н.В., Тарасевич В.А., Агабеков В.Е., Магатун В.Н., Белясова Н.А. Влияние молекулярно-массовых и структурных характеристик полигексаметиленгуанидина на его бицидную активность // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, N 10. С. 1690–1694.
7. Белясова Н.А., Антоновская Л.И., Михайловский И.С., Самойлов М.В., Мельникова Г.Б., Тарасевич В.А., Добыш В.А. Получение и антимикробные свойства дисперсных форм липидов и полигексаметиленгуанидина // Известия НАН Беларуси. Сер. биол. наук. 2014. N 3. С. 66–69.
8. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 1267–1276. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00685-1
9. Zhang Y., Jiang J., Chen Y. Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 6189–6198. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00828-3
10. Monteiro O., Airoldi C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions // Journal of Colloid and Interface Science. 1999. Vol. 212. P. 212–219. DOI: 10.1006/jcis.1998.6063
11. Rosthauser J.W., Winston A. Crosslinking of hydroxamic acid copolymers through iron chelation // Macromolecules. 1981. Vol. 14. P. 538–543. DOI: 10.1021/ma50004a015

REFERENCES

1. Tarasevich V.A., Makatun V.N., Belyasova N.A., Antonovskaya L.I., Dobysh V.A. Synthesis and biocidal properties of derivatives polyhexamethyleneguanidine. Izvestiya NAN Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk [Proceedings of the NAS of Belarus. Chemical series]. 2010, no. 3, pp. 79–84. (in Russian)
2. Dobysh V.A. Koktysh N.V., Tarasevich V.A., Agabekov V.E., Makatun V.N., Antonovskaya L.I., Belyasova N.A. Synthesis and study of properties of the polyhexamethyleneguanidine complexes with the ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} . Russian Journal of General Chemistry. 2012, vol. 82, no. 11, pp. 1764–1769. DOI: 10.1134/S1070363212110035
3. Skryabina K.G., Vikhorevoi G.A., Varlamova V.P. *Khitin i khitozan: Poluchenie, svoistva i primeneniye* [Chitin and chitosan: Preparation, Properties and Applications]. Moscow, Nauka Publ., 2002, 368 p.
4. Kramareva N.V., Finashina A.V., Kucherov A.V., Kustov L.M. Copper complexes stabilized by chitosans: peculiarities of the structure, redox, and catalytic properties. Kinetics and Catalysis. 2003, vol. 44, no. 6, pp. 793–800. DOI: 10.1023/B:KICA.0000009056.74699.b8
5. Nizel'skii Yu.N., Kozak N.B., Ryabov S.V., Kobylinskii S.M., Kercha Yu.Yu. Stroenie bakteritsidoaktivnykh kompleksov medi (2+) na poverkhnosti khitozana [The structure of the bactericidal active complex of copper (2+) on the surface of chitosan]. Materialy 8 Mezhdunarodnoi konferentsii «Sovremennye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana» [Proc. 8-th Int. Conf. «Modern perspectives in the study of chitin and chitosan»]. Moscow, 2006, pp. 114–118.
6. Dobysh V.A., Kurman P.V., Shabunya P.S., Koktysh N.V., Tarasevich V.A., Agabekov V.E., Makatun V.N., Belyasova N.A. Influence of the molecular weight and structural characteristics of polyhexamethyleneguanidine on its biocidal activity. Zhurnal obshchei khimii [Russian Journal of General Chemistry]. 2012, vol. 82, no. 10, pp. 1690–1694. (in Russian)
7. Belyasova N.A., Antonovskaya L.I., Mikhailovskii I.S., Samoilov M.V., Melnikova G.B., Tarasevich V.A., Dobysh V.A. Antimicrobial properties of disperse forms of lipids and polyhexamethyleneguanidine. Izvestiya NAN Belarusi. Seriya biologicheskikh nauk [Proceedings of the NAS of Belarus. Biological series]. 2014, no. 3, pp. 66–69. (in Russian)

8. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*. 2002, vol. 43, pp. 1267–1276. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00685-1

9. Zhang Y., Jiang J., Chen Y. Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts. *Polymer*. 1999, vol. 40, pp. 6189–6198. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00828-3

10. Monteiro O., Airoldi C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, vol. 212, pp. 212–219. DOI: 10.1006/jcis.1998.6063

11. Rosthauser J.W., Winston A. Crosslinking of hydroxamic acid copolymers through iron chelation. *Macromolecules*. 1981, vol. 14, pp. 538–543. DOI: 10.1021/ma50004a015

Критерии авторства

Добыш В.А., Коктыш Н.В., Белясова Н.А., Корней В.В., Тарасевич В.А. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Добыш В.А., Коктыш Н.В., Белясова Н.А., Корней В.В., Тарасевич В.А. имеют на статью авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Владимир А. Добыш

Институт химии новых материалов
НАН Беларуси
Республика Беларусь, 220141, г. Минск,
ул. Ф. Скорины, 36
К.х.н., с.н.с.
dobusch.w@mail.ru

Наталья В. Коктыш

Институт химии новых материалов
НАН Беларуси
Республика Беларусь, 220141, г. Минск,
ул. Ф. Скорины, 36
М.н.с.
k.e.d@mail.ru

Наталья А. Белясова

Белорусский государственный технологический университет
Республика Беларусь, 220030, г. Минск,
ул. Свердлова, 13
К.б.н., доцент
n195404@gmail.com

Валентина В. Корней

Институт химии новых материалов
НАН Беларуси
Республика Беларусь, 220141, г. Минск,
ул. Ф. Скорины, 36
М.н.с.
kvala@mail.ru

Contribution

Dobysch V.A., Koktysh N.V., Belyasova N.A., Kornei V.V., Tarasevich V.A. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Dobysch V.A., Koktysh N.V., Belyasova N.A., Kornei V.V., Tarasevich V.A. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interest

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

AUTHORS' INDEX

Affiliations

Vladimir A. Dobysch

Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus
36, Skorina St., Minsk, 220141, Belarus
Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher
dobusch.w@mail.ru

Natalia V. Koktysh

Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus
36, Skorina St., Minsk, 20141, Belarus
Research Assistant
k.e.d@mail.ru

Natalia A. Belyasova

Belarusian State Technological University
13, Sverdlov St., Minsk, 220030, Belarus
Ph.D. (Biology), Assistant Professor
n195404@gmail.com

Valentina V. Kornei

Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Sciences of Belarus
36, Skorina St., Minsk, 20141, Belarus
Research Assistant
kvala@mail.ru

Поступила 21.09.16

Received 21.09.2016