

УДК 547.269+547.431

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКОГОЛИЗА НА ОСНОВЕ
6-МЕТИЛУРАЦИЛ-5-СУЛЬФОХЛОРИДА И СПИРТОВ****Масуд Абдо-Аллах , Шипидченко М.В.,
Попов Е. В., Кульгина З.П., Исак А. Д.****RESEARCH OF THE ALCOHOLIC REACTION BASED ON
6-METHYLURACYL-5-SULFOCHLORD AND ALCOHOLS****Abdo-Allah M., Shypidchenko M., Popov Ye., Kulyhina Z., Isak A.**

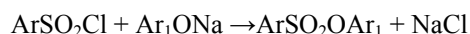
*Метилурацил, благодаря своим уникальным свойствам и доступности, приобретает все более широкое распространение в научных исследованиях. На его основе синтезированы цитостатики, антиоксиданты и биологически активные соединения. Показана рациональная возможность синтеза алкилсульфонатов на основе легкодоступного 6-метил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-сульфохлаорид (6-метилурацил-5-сульфохлаорид, МУСХ) и алкоголятов. Изучено влияние природы спирта на кинетику алкоголиза МУСХ. Установлено, что с увеличением длины алифатического радикала и понижением кислотности спиртов - константы скорости ацилирования уменьшаются. Выделено ряд новых, неописанных алкилсульфонатов, строение которых подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопией. **Ключевые слова:** Метилурацил, метилурацилсульфохлаорид, алкоголиз, кинетика, препаративный способ синтеза, ариловые эфиры арилсульфоновых кислот.*

Введение. Гетероциклические соединения – один из самых обширных и важных в практическом отношении классов органических соединений. Они широко распространены в природе, где играют огромную роль в таких ключевых процессах как передача наследственных признаков, дыхание, фотосинтез, работа ферментативного аппарата. Неудивительно, что интенсивные исследования гетероциклов ведутся во всех промышленно развитых странах. Для химиков-синтетиков, умеющих планировать и проводить синтезы сложных гетероциклов, довольно перспективным сырьем являются производные пиримидина. Пиримидиновая структура как ароматическая, так и гидрированная, входит в состав БАВ, лекарственных препаратов, пестицидов и регуляторов роста.

6-Метил-2,4-диоксо-1,2,3,4- тетрагидропиримидин является одним из представителей

гетероциклических соединений, которые в последнее время находят все более широкое применение в органическом синтезе, особенно в химии фармацевтических препаратов, биологически активных соединений. Эфиры алкан- и бензолсульфоновых кислот обладают акарицидным действием. В сельском хозяйстве для защиты растений от клещей используют ариловые эфиры простейших арилсульфоновых кислот, которые активны не только к личиночным стадиям, но и к яйцам клещей. Наибольшую активность проявляют 2-хлор- и 4-бромфениловые эфиры 4-хлорбензолсульфоновой кислоты.

Ариловые эфиры арилсульфоновых кислот с хорошим выходом получают по реакции хлорангидридов соответствующих сульфоновых кислот с фенолятами щелочных металлов:



Реакцию проводят при низкой температуре в водной среде в условиях хорошего перемешивания. Выделение продуктов реакции не представляет затруднений, так как эфиры сульфоновых кислот нерастворимы в воде.

Целью работы является исследование взаимодействия метилурацилсульфохлаорид с алкоголятами. Изучение влияния строения спиртов на скорость реакции алкоголиза.

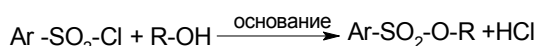
Введение сульфонилахлоридной группы $-\text{SO}_2\text{Cl}$ в молекулу органического соединения широко используется как для получения сульфохлоридов $\text{R-SO}_2\text{Cl}$, так и для получения сульфокислот последующим гидролизом сульфохлоридов. Последний способ является одним из основных при получении алкансульфокислот, так как алкансульфокислоты, в основном, получают фотолитическим сульфохлорирование алканов

смесью SO₂ и Cl₂ при облучении ультрафиолетовыми лучами.

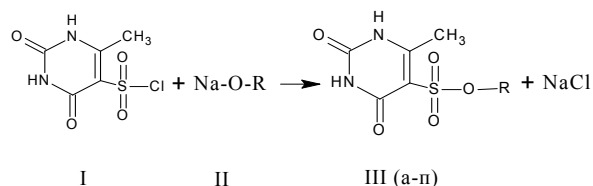
Сульфохлориды являются важными промежуточными продуктами в синтезе сульфаниламидных препаратов. Они широко используются для получения амидов, анилидов, эфиров сульфокислот, гербицидов, фунгицидов и др. соединений. Среди различных сульфоновых кислот и их производных найдены соединения с высокой пестицидной активностью [1]. Фунгицидные свойства обнаружены у многих ароматических сульфонов [2, 3]. Но практического применения пока что не нашли, что связано и их высокой фитотоксичностью.

Гербицидными свойствами обладают соли различных сульфоновых кислот [4], многие эфиры сульфоновых алифатического, ароматического, алициклического и гетероциклического рядов [5,6]. Не исключена возможность, что и среди эфиров метилурацилсульфокислоты найдутся соединения с аналогичными свойствами.

Эфиры сульфокислот обычно получают взаимодействием спирта, сульфонилхлорида и основания (пиридин, триэтиламин, диметиланилин, безводный ацетат натрия):



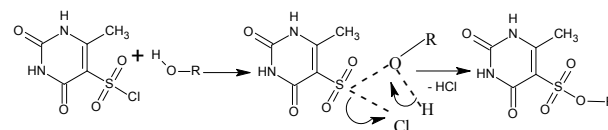
Эфиры метилурацилсульфохлорида и спиртов и фенолов с хорошим выходом получают при взаимодействии хлорангидрида с алкоголями или фенолятами щелочных металлов.



где R = CH₃(IIIa); C₂H₅(IIIб); C₃H₇-n(IIIв); C₃H₇-i(IIIг); CH₂CH₂OCH₃(IIIд); C₄H₉-n(IIIе); C₄H₉-s(IIIж); C₄H₉-i(IIIз); C₄H₉-t(IIIи); C₅H₁₁-n(IIIи); C₅H₁₁-i(IIIк); C₆H₁₃-n(IIIл); C₇H₁₅-n(IIIм); C₈H₁₇-ш(IIIн); C₁₀H₂₁-n(IIIо); C₆H₅ (IIIп).

Эту реакцию часто проводят при комнатной или при более низкой температуре для уменьшения побочных реакций, в которых образуются алкены, простые эфиры и алкилгалогениды. При этом обнаружено, что и в случае 6-метилурацил-5-сульфохлорида (МУСХ) соблюдаются те же закономерности что и при алкоголизе арилсульфохлоридов. Взаимодействие (МУСХ) с высшими первичными спиртами проходит намного быстрее и с более высокими выходами по сравнению со вторичными и тем более с третичными спиртами.

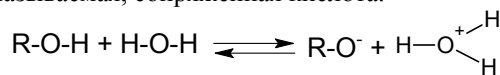
При изучении реакции (МУСХ) со спиртами, являющихся еще более слабыми кислотами, чем вода [7-9] и в смесях спиртов [9,10], установлено, что алкоголиз осуществляется подобно гидролизу сульфохлоридов и протекает по S_N2 механизму, но скорость реакции в первом случае значительно меньше. Влияние природы спирта на кинетику алкоголиза МУСХ показано, что с увеличением длины алифатического радикала, уменьшается кислотность спирта и константы скорости образования сульфэфиров уменьшаются. При этом реакция алкоголиза может протекать через стадию образования промежуточного комплекса строения:



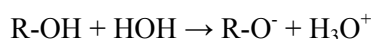
Отталкивание и притяжение электронов внутри молекул наиболее целесообразно рассматривать относительно какого-либо стандарта, в качестве которого обычно выбирают водород [11]. Индукционный эффект водорода считается равным нулю. Он выбран основой для сравнения с другими атомами и группами атомов.

По Ингольду индуктивный эффект считают отрицательным (-I-эффект), если X в CH₃ – X более электроотрицателен, чем углерод, и положительный (+I-эффект), если углерод более электроотрицательный, чем X. С удлинением углеродной цепи и ее разветвлением сила индукционного эффекта возрастает, что, в свою очередь, приводит к понижению константы диссоциации спиртов как кислот в их гомологическом ряду [12].

Спирты способны реагировать с хлорангидридами сульфокислот в присутствии основания с образованием соответствующих сложных эфиров. Спирты способны проявлять как кислотные, так и основные свойства. Как слабые кислоты спирты диссоциируют по связи O–H с образованием алкоксид-иона, при этом образуется, так называемая, сопряженная кислота.



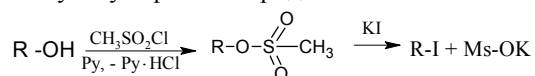
Кислотные свойства спиртов оценивают по константе кислотности K_a :



В водном растворе кислотность спиртов снижается с увеличением молекулярной массы (удлинением углеродной цепочки) и разветвленности. Как слабые кислоты, спирты вступают в реакции со щелочными, щелочно-земельными и некоторыми другими металлами, и с сильными основаниями, например с гидридами или амидами металлов, реактивами Гриньяра.

Спирты могут вести себя так же, как слабые основания Льюиса, образуя с сильными минеральными кислотами соли алкоксония. При этом они также могут образовывать и донорно-акцепторные комплексы с кислотами Льюиса. Обычно, подобные реакции не останавливаются на указанной стадии и ведут к нуклеофильному замещению гидроксильной группы или отщеплению воды. Количественно основность спиртов оценивают по константе основности pK_b или связанной с ней константой кислотности сопряженной кислоты pK_{aH^+} [13]. Спирты являются слабыми основаниями, и их основность возрастает с увеличением длины или разветвленности углеводородного радикала при гидроксильной группе. Данный эффект наблюдается из-за роста положительного индуктивного эффекта радикала в данном ряду, за счёт которого увеличивается отрицательный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы.

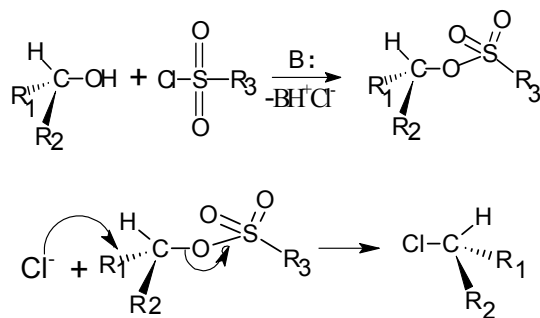
Гидроксильную группу также превращают в сульфатную группу, которая является хорошей уходящей группой. Для этих целей спирт сначала превращают в сульфонат, который затем подвергают реакции нуклеофильного замещения. В качестве реагентов для модификации гидроксильной группы обычно используют метансульфонилхлорид или *n*-толуолсульфонилхлорид.



При действии алифатических спиртов на ароматические и гетероциклические сульфохлориды легко получаются эфиры сульфокислот. При этом первичные спирты реагируют быстрее вторичных и значительно быстрее третичных, которые являются более слабыми кислотами. Возможно селективное образование первичного сложного эфира сульфокислоты в присутствии вторичных и третичных спиртовых групп. Наибольшее практическое значение имеет получение алкилтозилатов ($R-O-SO_2C_6H_4CH_3$), алкилмеситилатов ($R-O-SO_2CH_3$) и алкилтрифторатов ($R-O-SO_2CF_3$).

На скорость взаимодействия сульфохлоридов со спиртами значительное влияние оказывает присутствие оснований. В роли основания чаще всего используется пиридин, который одновременно выступает и как нуклеофильный катализатор. Вместо пиридина с этой целью часто используют алифатические третичные амины, например, триэтиламин, триэтанолламин или пиридин.

Сульфонаты являются прекрасными уходящими группами и легко замещаются на атом галогена по механизму S_N2 , при этом наблюдается обращение конфигурации:



Источником галогенид-иона, обычно, является соответствующая неорганическая соль (NaBr, LiCl, CsF, KF и т. д.). В качестве растворителя используют диполярные апротонные растворители: ДМСО, ДМФА, ацетонитрил. Замещение происходит, как правило, с обращением конфигурации.

При изучении реакции МУСХ со спиртами, которые являются более слабыми основаниями чем вода, в смеси спиртов, установлено, что алкоголиз осуществляется подобно гидролизу по механизму S_N2 , но скорость реакции в первом случае значительно меньше. Влияние природы спирта на кинетику алкоголиза МУСХ показало, что с увеличением длины алифатического радикала, увеличением кислотности спиртов - константы скорости ацилирования уменьшаются. Метанолиз осуществляется медленнее гидролиза, но в три-пять раз быстрее этанолиза. Наблюдаемые различия обусловлены изменением энтальпии и энтропии.

Метод алифатического радикального замещения гидроксила на высокорекционноспособную группу — мощный препаративный метод в синтетической органической химии. Этот метод позволяет получать из спиртов в две стадии, помимо галогенидов, самые различные соединения, такие как: простые эфиры, сложные эфиры карбоновых кислот, амиды кислот и сульфамиды и другие соединения.

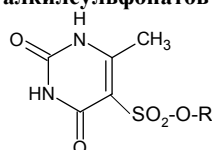
Предварительные исследования (использование программы PAAS) показали, что среди полученных соединений имеются такие, которые проявляют антиоксидантные свойства и могут быть использованы в качестве цитостатиков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали метилурацилсульфохлорид, предварительно очищенный перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Индивидуальность продукта определяли по температуре плавления и хроматографированием на пластинках Silufol-254. Спирты предварительно абсолютировали нагреванием исходного спирта с предварительно прокаленной негашеной известью или обезвоженным сульфатом меди.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства 5-алкилсульфонатов 6-метилурацила общей формулы



№№п/п	-O-R	Выход, %	Т.пл, °С	Найдено, %				Брутто-формула
				Вычислено, %				
				C	H	N	S	
01	-CH ₃	95,4	215-216,5	32,63	3,61	12,27	14,56	C ₆ H ₈ N ₂ O ₅ S
				32,73	3,66	12,72	14,56	
02	-C ₂ H ₅	92,8	299-299,4	36,04	4,28	11,88	13,76	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₅ S
				35,89	4,30	11,96	13,69	
03	-C ₃ H _{7-n}	89,8	192-194	38,58	4,89	11,22	13,08	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₅ S
				38,70	4,87	11,28	12,91	
04	-C ₃ H _{7-i}	74,5	275	13,61	4,82	11,17	13,11	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₅ S
				38,70	4,87	11,28	12,91	
05	-H ₂ CH ₂ OCH ₃	86,1	310	36,31	4,62	11,73	12,21	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ S
				36,36	4,57	11,60	12,13	
06	-C ₄ H _{9-n}	88,7	196-196,5	41,11	5,43	10,78	12,33	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₅ S
				41,19	5,38	10,68	12,23	
07	-C ₄ H _{9-s}	72,1	283	41,26	5,31	10,54	12,29	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₅ S
				41,19	5,38	10,68	12,23	
08	-C ₄ H _{9-i}	78,2	261-261,5	41,24	5,30	10,61	12,35	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₅ S
				41,19	5,38	10,68	12,23	
09	-C ₄ H _{9-t}	88,5	>360	41,12	5,41	10,58	12,26	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₅ S
				41,19	5,38	10,68	12,23	
10	-C ₅ H _{11-n}	86,9	245-246	43,39	5,88	10,07	11,72	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₅ S
				43,48	5,84	10,14	11,61	
111	-C ₅ H _{11-i}	93,7	249-250	43,54	5,86	10,11	11,76	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₅ S
				43,48	5,84	10,14	11,61	
112	-C ₆ H _{11-цикло}	88,0	>350	45,90	6,22	9,61	11,22	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₅ S
				45,84	5,59	9,72	11,12	
113	-C ₆ H _{13-n}	92,3	>330	45,48	6,22	9,90	11,16	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₅ S
				45,52	6,25	9,65	11,05	
114	-C ₆ H ₅	94,8	198-199	46,88	3,51	9,91	11,45	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₅ S
				46,81	3,57	9,92	11,36	

В трехгорлой колбе с механической мешалкой и обратным холодильником в 100 мл абсолютного спирта (C₁ – C₁₀) при интенсивном размешивании и охлаждении растворяли 0,055 г/атом натрия или калия. После прекращения выделения водорода к раствору полученного алкоголята небольшими порциями при размешивании придавали 0,05 моль метилурацилсульфохлаорида.

По окончании выдержки отгоняли избыток спирта, остаток после удаления спирта обрабатывали горячей водой и фильтровали. После перекристаллизации из подходящего растворителя выделены хроматографически чистые алкилсульфонаты.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Выводы

Отработан препаративный способ синтеза алкилсульфонатов путем взаимодействия метилурацилсульфохлаорида с растворами алкоголятами в избытке соответствующего спирта.

Выделено ряд новых, неописанных алкилсульфонатов, строение которых подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопией.

Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. / Н.Н Мельников. М: Химия, 1987, с.712
2. Пат.3873591 США, МПК⁷ C 07 C 143/40. Halo-substituted cyanomethyl benzenesulfonates / Herbert Q Smith, Sameeh Said Toukan Pennwalt Corp., Philadelphia - №376492; заявл. 5.07.1973; опубл. 25.03.1975.
3. Патент GB1427516 (1976). Fungicidal Compositions and processes using azonaphthol sulphonic acid derivatives.

4. Патент DE2533102 (1977). Double salt of copper alkyl phenolsulphonate and basic calcium – useful as agricultural germicide.
5. Пат.3954828 США, МПК⁷ С 07 С 143/68. Perfluoroalkanesulfonate ester herbicides / Tomas L. Fridinger Pbi-Gordon Corp. St.Paul, Minn - № 575648; заявл. 8.05.1975; опубл. 04.05.1976.
6. Wegler K. Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel Herausg./ K. Wegler. Berlin: Springer, Verlag, 1982, Bd. 8. S.485
7. Визгерт Р. В. Синтез и реакционная способность производных сульфокислот. / Р. В. Визгерт, Е. С. Митченко. К: Наукова Думка, 1992, с.276
8. Jenkins F.E. Solvolysis of sulphonyl chlorides. / F.E Jenkins., A.N. Hambly // J. Chem. Soc. - 1961, - 14(1), p. 190-212
9. Линецкая З.Г. Кинетика гидролиза некоторых сульфохлоридов ароматического и жирного ряда. / З.Г. Линецкая., Н.В. Сапожникова // Докл. АН СССР. - 1952, - 6(4), с. 763-766
10. Tommila E. Solvolysis of aliphatic halides. / E.Tommila, J.Jutila, H.Burström, // Acta.Chem.Scand. - 1952, - 6, p.844-853
11. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии. / О.А. Реутов. М: Изд-во МГУ, 1964, с. 700
12. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. / К. Ингольд. М: Мир, 1973, с.1056
13. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. / А.С. Днепровский., Т.И. Темникова. Л: Химия, 1991, с.560

References

1. Mel'nykov N.N. Pestysydy. Khimiya, tekhnolohiya i zastosuvannya. / N.N Mel'nykov. M: Khimiya, 1987, s.712
2. Pat.3873591 SSHA, МПК 7 S 07 S 143/40. Halo-substituted cyanomethyl benzenesulfonates / Herbert Q Smith, Sameeh Said Toukan Pennwalt Corp., Philadelphia - №376492; заявл. 5.07.1973; опубл. 25.03.1975.
3. Pat. GB1427516 (1976). Fungicidal Compositions and processes using azonaphthol sulphonic acid derivatives.
4. Pat. DE2533102 (1977). Double salt of copper alkyl phenolsulphonate and basic calcium - useful as agricultural germicide
5. Pat. 3954828 SSHA, МПК 7 S 07 S 143/68. Perfluoroalkanesulfonate ester herbicides / Tomas L. Fridinger Pbi-Gordon Corp. St.Paul, Minn - № 575648; заявл. 8.05.1975; опубл. 04.05.1976.
6. Wegler K. Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel Herausg./ K. Wegler. Berlin: Springer, Verlag, 1982, Bd. 8. S.485
7. Vizhert R. V. Syntez i reaktsiyna zdatnist' pokhidnykh sul'fokyslot. / R. V. Viz-hert, E. S. Mitch-ko. K: Naukova Dumka, 1992, s.276
8. Jenkins F.E. Solvolysis of sulphonyl chlorides. / F.E Jenkins., A.N. Hambly // J. Chem. Soc. - 1961 - 14 (1), p. 190-212
9. Lynetskaya Z.H. Kinytyka hidrolizu deyaknykh sul'fokhlorydiv aromatichnoho i zhyrnogo ryadu. / Z.H. Lynetskaya., N.V. Sapozhnykova // Dokl. AN SRSR. - 1952 - 6 (4), s. 763-766
10. Tommila E. Solvolysis of aliphatic halides. / E.Tommila, J.Jutila, H. Burström, // Acta.Chem.Scand. - 1952 - 6, s.844 - 853
11. Reutov O.A. Teoretychni osnovy orhanichnoyi khimiyi. / O.A Reutov. M: Yzd-vo MHU, 1964, s. 700
12. Inhol'd K. Teoretychni osnovy orhanichnoyi khimiyi. / K. Inhol'd. M: Svit, 1973, s.1056
13. Dniprov's'kyu A.S., Temnikova T.I. Teoretychni osnovy orhanichnoyi khimiyi. / A.S. Dniprov's'kyu., T.I. Temnykiv. L: Khimiya, 1991, s.560

Абдо-Аллах М., Шипідченко М.В., Попов Є. В., Кулигіна З.П., Ісак О.Д. Дослідження реакції алкоголізу на основі 6-метилурацил-5-сульфохлориду і спиртів

Метилурацил, завдяки своїм унікальним властивостям і доступності, набуває все більш поширення в наукових дослідженнях. На його основі синтезовані цитостатики, антиоксиданти і біологічно активні сполуки. Показана раціональна можливість синтезу алкілсульфонатів на основі легкодоступного 6-метил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-сульфохлориду (6-метилурацил-5-сульфохлорида, МУСХ) і алкоголітів. Вивчено вплив природи спирту на кінетику алкоголізу МУСХ. Встановлено, що зі збільшенням аліфатичного радикалу і зниженням кислотності спиртів - константи швидкості ацилювання зменшуються. Виділено ряд нових, неописаних алкілсульфонатів, будова яких підтверджена даними елементного аналізу, ІЧ- і ЯМР-спектроскопії.

Ключові слова: Метилурацил, метилурацилсульфохлорид, алкоголіз, кінетика, препаративний спосіб синтезу, арилові ефіри арілсульфонових кислот.

Abdo-Allah M., Shipidchenko M.V., Popov Ye., Kulygina Z.P., Isak A. Research of the alcoholysis reaction based on 6-methyluracil-5-sulfochloride and alcohols

For chemists-synthetic who know how to plan and carry out syntheses of compound heterocycles, pyrimidine derivatives are a rather promising raw material. The pyrimidine structure, both aromatic and hydrogenated, is part of the biologically active compounds, drugs, pesticides and growth regulators. Methyluracil, due to its unique properties and availability, is becoming more widespread in scientific research. On its basis, cytostatics, antioxidants and biologically active compounds were synthesized.

Sulfochlorides are widely used for the preparation of amides, anilides, esters of sulfonic acids, herbicides, fungicides and other compounds.

Esters of alkane and benzenesulfonic acids have an acaricidal effect.

A rational possibility of synthesizing alkyl sulfonates based on readily available 6-methyluracil-5-sulfochloride and alcohols is shown. The influence of the nature of alcohol on the kinetics of alcoholism of the MUSC was studied. It has been established that with an increase in the length of the aliphatic radical and a reduction in the acidity of the alcohols, the rate constants of the acylation decrease. A number of new, undescribed alkyl sulfonates have been identified, the structure of which has been confirmed by elemental analysis, IR- and NMR spectroscopy.

Key words: methyluracil, methyluracilsulphochloride, alcoholysis, kinetics, preparative synthesis, aryl esters of arylsulfonic acids, biologically active compounds, pesticides.

Масуд Абдо-Аллах - аспірант кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)

Шипідченко Марина Володимирівна – інженер I категорії кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). martik77@i.ua

Попов Євген Вадимович – д.т.н., професор, завідувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східно-Українського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). popov@iht.lg.ua

Кулігіна Зоя Павлівна – асистент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). kulyginazp@mail.ru

Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). Isak_ad@ukr.net.

Рецензент: д.т.н., проф. **Суворін А.В.**

Стаття подана 2.05.2018