

## Темплатный синтез комплексов лантанидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином

А. А. Распутин, А. И. Коптяев, Н. Е. Галанин,<sup>@</sup> Г. П. Шапошников

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, Россия

<sup>@</sup>E-mail: [nik-galanin@yandex.ru](mailto:nik-galanin@yandex.ru)

*Разработан метод темплатного синтеза комплексов лантанидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином, который позволяет получать комплексы с выходом 7–12 %, что выше более чем в три раза по сравнению с ранее использованной методикой.*

**Ключевые слова:** Дифенилтетрабензопорфирин, темплатный синтез, лантаниды.

## Template Synthesis of Lanthanides Complexes with 5,15-Diphenyltetrabenzoporphyrin

Anatoly A. Rasputin, Andrey I. Koptyaev, Nikolay E. Galanin,<sup>@</sup> and Gennady P. Shaposhnikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: [nik-galanin@yandex.ru](mailto:nik-galanin@yandex.ru)

*Method of template synthesis of lanthanides complexes with 5,15-diphenyltetrabenzoporphyrin was developed. It allows to obtain complexes with yield from 7 to 12 %, which is three times higher than in the known method. The structure of the complexes was established on the data of mass spectrometry (MALDI-TOF), <sup>1</sup>H NMR, IR and UV-Vis spectroscopy. It was determined that the yields of the compounds and their spectral characteristics depend on the ionic radius of the metals.*

**Keywords:** Diphenyltetrabenzoporphyrin, template synthesis, lanthanides.

### Введение

Тетрабензопорфирины являются одной из самых интересных в практическом плане групп тетрапиррольных макрогетероциклов. Уникальные физико-химические свойства металлокомплексов тетрабензопорфиринов обуславливают перспективность использования этих соединений, например, в тонкопленочной электронике,<sup>[1–5]</sup> медицине<sup>[6–8]</sup> и сенсорике.<sup>[9]</sup> Особое внимание в настоящее время привлекают мезо-арилзамещенные тетрабензопорфирины. Их важным отличием от незамененных соединений является повышенная растворимость, способствующая их выделению и очистке.

В настоящее время синтезирован большой ряд мезо-арилзамещенных тетрабензопорфиринов и их металлокомплексов, среди которых в большей степени изучены комплексы *d*-металлов (Zn, Cu, Ni, Pd).<sup>[10]</sup> Информация о комплексах лантанидов с мезо-арилзамещенными тетрабензопорфиринами в литературе крайне ограничена,<sup>[11,12]</sup> хотя эти соединения также представляют несомненный интерес.

До постановки настоящей работы был известен единственный метод синтеза комплексов трехвалентных металлов (In, Gd) с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином.<sup>[13]</sup> Он заключался в конденсации фталимида с ацетат-ионом в присутствии темплатного агента

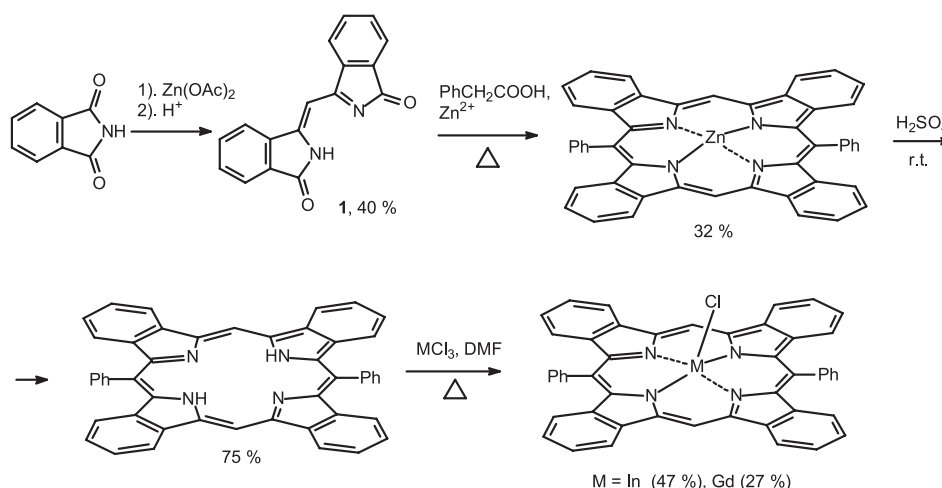


Схема 1. Известный метод синтеза металлокомплексов 5,15-дифенилтетрабензопорфирина.

(солей цинка или кадмия) с образованием 3-[(1-оксо-1*H*-изоиндол-3-ил)метил]-2,3-дигидро-1*H*-изоиндол-1-она (**1**), конденсации последнего с фенилуксусной кислотой в присутствии оксида цинка, деметаллировании полученного 5,15-дифенилтетрабензопорфирината цинка и кипячении образовавшегося основания порфирина с солями металлов в ДМФА. Таким образом, синтез осуществлялся в четыре химических стадии, которые могут быть представлены Схемой 1.

Выход по стадии комплексообразования зависит от ионного радиуса металла и снижается с его увеличением. В расчете на исходный фталимид, выход комплекса индия составляет 4.5 %, а гадолиния – 2.6 % (приведены выходы с учетом стадий очистки).

Несмотря на простоту осуществления каждой стадии и дешевизну основных реагентов, многостадийность и низкие выходы металлокомплексов не позволяют признать метод их получения рациональным. Поэтому, в настоящем сообщении представлен новый темплатный метод синтеза комплексов лантанидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином.

## Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения полученных соединений измерены на спектрофотометре Helios Zeta, ИК спектры – на приборе Avatar 360 FT-IR в области 400–4000 см<sup>-1</sup> в тонких пленках, спектры ЯМР <sup>1</sup>H в ДМСО-*d*<sub>6</sub> – на приборе Bruker Avance-500 (в качестве реперных использовались сигналы остаточных протонов растворителя при 2.51 м.д.). Масс-спектры комплексов (MALDI-TOF, матрица – 2,5-дигидроксibenзойная кислота или α-циано-4-гидроксикоричная кислота) зарегистрированы на приборе Shimadzu AXIMA Confidence. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer.

Для спектральных измерений использовали ДМФА квалификации «х.ч.», полученный от фирмы «Экос-1».

3-[(1-Оксо-1*H*-изоиндол-3-ил)метил]-2,3-дигидро-1*H*-изоиндол-1-он (**1**). Смесь 14.7 г (0.1 моль) фталимида и 21.8 г (0.1 моль) дигидрата ацетата цинка нагревали до 230 °С и выдерживали 30 мин. После охлаждения плав извлекали, измельчали, кипятили 10 мин в 100 мл 5 % раствора NaOH, отфильт-

ровывали, промывали водой до pH 7, высушивали, растворяли при интенсивном перемешивании в 50 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выдерживали 30 мин, разбавляли 200 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до pH 7 и высушивали. Остаток растворяли в ацетоне и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем Kieselgel 60 (элюент – ацетон), собирая основную красную зону. Выход 6.0 г (40 %), порошок красного цвета, растворим в ацетоне, ДМФА, уксусной кислоте, не растворим в воде. T<sub>пл.</sub> = 231–232 °С. Найдено (%): С 74.40, Н 3.70, N 10.19. Вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: С 74.45, Н 3.67, N 10.21. MALDI-TOF (режим отрицательных ионов) *m/z*: 273.37 [M–H]<sup>–</sup>. ЭСП (ДМФА) λ<sub>макс</sub> нм (A/A<sub>макс.</sub>): 354 (0.62), 469<sub>пл.</sub>, 500 (1.00), 534 (0.76). <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub> м.д.: 9.73 с (1H, NH), 8.09–7.75 м (8H, Ar-H), 5.82 с (1H, мезо-H).

Синтез комплексов лютеция (**2**), иттербия (**3**), эрбия (**4**), гольмия (**5**), гадолиния (**6**) и европия (**7**) с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином (общая методика). Смесь 0.2 г (0.72 ммоль) дибензодипиррометена **1**, 0.3 г (2.2 ммоль) фенилуксусной кислоты и 0.72 ммоль гексагидрата хлорида лантанида нагревали при температуре 320 °С в течение 1 ч, охлаждали, измельчали и экстрагировали ДМФА в аппарате Сокслета. Экстракт разбавляли водой, экстрагировали хлороформом, органический слой промывали водой, растворитель отгоняли, остаток растворяли в минимальном количестве ДМФА и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем Kieselgel 60. При использовании в качестве элюента толуола отделялась красно-коричневая зона, содержащая продукты конденсации **1** с фенилуксусной кислотой. Целевые металлокомплексы элюировали смесью толуол-ацетон-этанол (1:1:1), собирая основную зеленую зону. В каждом случае растворитель отгоняли, полученные металлокомплексы высушивали на воздухе при 120 °С. Все они – порошки зеленого цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, хлороформе, толуоле.

## Результаты и их обсуждение

### Синтез

Исходным соединением для синтеза металлокомплексов **2–7** послужил 3-[(1-оксо-1*H*-изоиндол-3-ил)метил]-2,3-дигидро-1*H*-изоиндол-1-он (**1**). Известная<sup>[14]</sup> методика его получения заключается в конденсации фталимида с ацетатом цинка с последующей обработкой реакционной массы раствором щелочи и деметал-

лировании соляной кислотой. Нами было установлено, что при такой обработке в полученном продукте остаются незначительные, но заметные количества соединений цинка, которые, в дальнейшем, приводят к образованию тетрабензопорфиринов цинка. Присутствие примесей последних в реакционных массах подтверждено их масс-спектрометрическим анализом. В этой связи, методика получения дибензодипиррометена **1** была модернизирована. Модернизация заключалась в замене соляной кислоты на серную, в которой деметаллирование протекает в гомогенной среде с количественным выходом. При разбавлении сернокислого раствора водой соединение **1** выпадает в осадок, который был отфильтрован, промыт водой и высушен. Очистка соединения **1** проводилась колоночным хроматографированием, его выход составил 40 %. Состав и строение **1** подтверждены данными элементного анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР и электронной спектроскопии и масс-спектрометрии (Рисунки 1S и 2S, см. дополнительную информацию).

Нагревание смеси соединения **1** с фенилуксусной кислотой и хлоридами лантанидов при температуре 320 °C в течение 1 ч приводит к образованию комплексов лантанидов **2–7** с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином (Схема 2).

Полученные металлокомплексы были очищены колоночным хроматографированием на силикагеле. При использовании в качестве элюента толуола в каждом случае сначала отделялась красно-коричневая зона, содержащая продукты взаимодействия **1** с фенилуксусной кислотой. Замена элюента на смесь толуол-ацетон-этанол (1:1:1) позволила отделить зеленые зоны, содержащие целевые соединения. Они представляют собой вещества зеленого цвета, растворимые в полярных и малополярных органических растворителях. Их чистоту

и индивидуальность подтверждали ТСХ. Выходы, значения  $R_f$  и данные элементного анализа комплексов **2–7** приведены в Таблице 1.

Данные элементного анализа позволяют предположить, что все металлокомплексы содержат в своем составе в качестве дополнительных экстралигандов одну или две молекулы воды, причем прогревание образцов при 120 °C не приводит к их удалению. Выходы соединений **2–7** находятся в пределах 18–30 %, причем с ростом ионных радиусов металлов выходы комплексов снижаются. Важно отметить, что попытки использования в синтезе хлоридов неодима и лантана не привели к желаемому результату. Мы полагаем, что из-за больших ионных радиусов этих металлов выходы комплексов незначительны, их молекулы сильно искажены, поэтому полностью деметаллируются при хроматографии. В обоих случаях, в выделенных зеленых зонах обнаружены только незначительные количества 5,15-дифенилтетрабензопорфирина, спектральные характеристики которого совпадают с известными.<sup>[14]</sup>

Таким образом, темплатный метод синтеза металлокомплексов **2–7** позволяет получать их в две химические стадии вместо четырех, причем выходы, в расчете на исходный фталимид, находятся в пределах 7–12 %, что более чем в три раза выше, чем в известном методе.<sup>[13]</sup> Строение соединений **2–7** подтверждено масс-спектрометрией, методами  $^1\text{H}$  ЯМР, колебательной и электронной спектроскопии.

### Масс-спектрометрия MALDI-TOF

При измерении масс-спектров комплексов **2–7** в качестве матрицы были использованы либо 2,5-дигидроксибензойная, либо  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричная

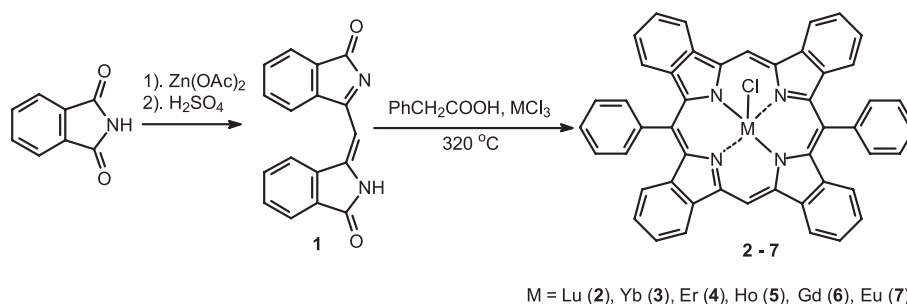


Схема 2. Темплатный синтез комплексов лантанидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином.

Таблица 1. Выход, значения  $R_f$  и данные элементного анализа соединений **2–7**.

Соединение	Выход, %	$R_f^c$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
<b>2</b> (Lu) <sup>a</sup>	29	0.76	64.23	3.41	6.21	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClLuN}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64.84	3.40	6.30
<b>3</b> (Yb) <sup>b</sup>	27	0.75	63.69	3.52	6.13	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClYbN}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63.68	3.56	6.19
<b>4</b> (Er) <sup>a</sup>	30	0.81	65.11	3.44	6.22	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClErN}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	65.40	3.43	6.36
<b>5</b> (Ho) <sup>b</sup>	26	0.78	64.33	3.56	5.98	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClHoN}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	64.26	3.60	6.24
<b>6</b> (Gd) <sup>b</sup>	23	0.80	64.14	3.60	6.01	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClGdN}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	64.81	3.63	6.30
<b>7</b> (Eu) <sup>b</sup>	18	0.82	65.34	3.58	6.10	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClEuN}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	65.20	3.65	6.34

<sup>a</sup> – в виде гидрата, <sup>b</sup> – в виде дигидрата, <sup>c</sup> – Silufol, ТГФ

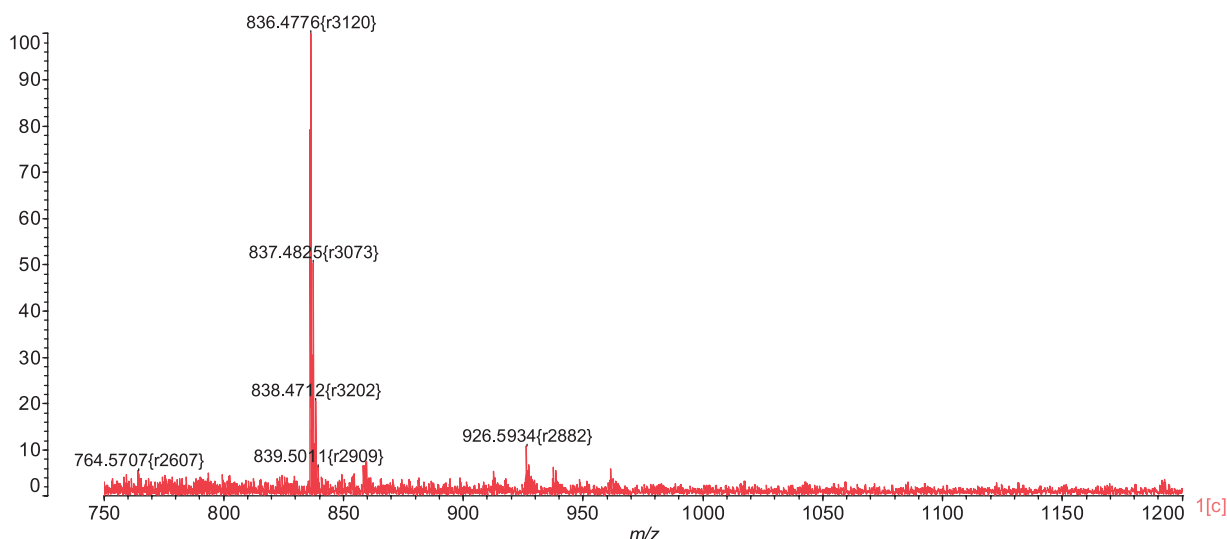


Рисунок 1. Масс-спектр комплекса 2.

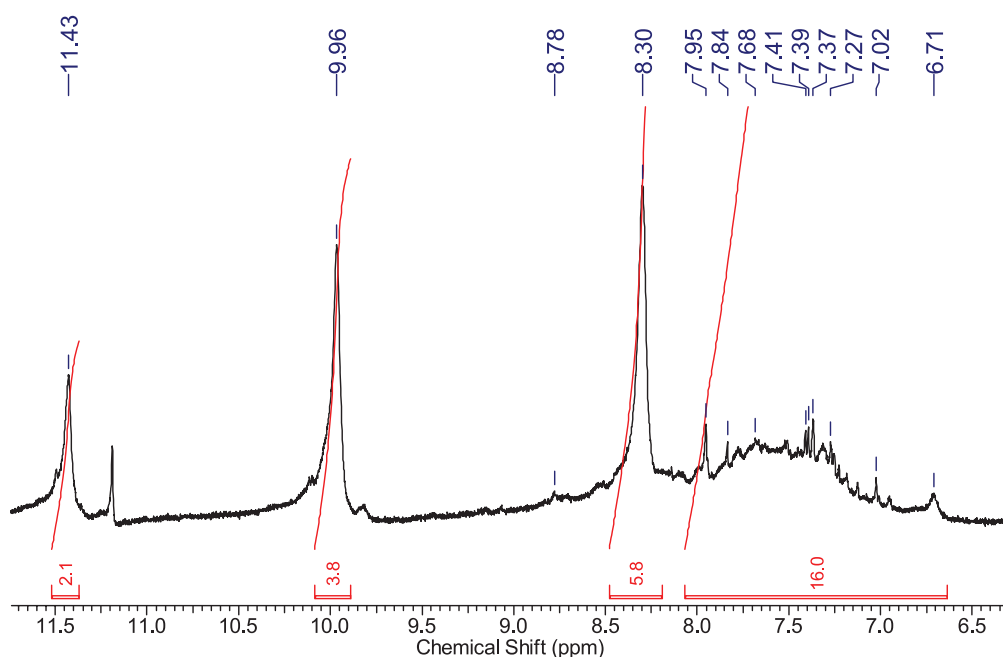
кислоты. Было установлено, что природа матрицы в данном случае не оказывает существенного влияния на характер и качество масс-спектров. В каждом случае, основным сигналом в аналитической области спектров являлся кластер, соответствующий иону  $[M-Cl+H]^+$ . На Рисунке 1 представлен масс-спектр комплекса лютеция 2.

Кроме сигнала с  $m/z$  836.48, соответствующего иону  $[M-Cl+H]^+$ , в спектре присутствует сигнал при 926.59 Да ( $[M-Cl+90]^+$ ). Такие сигналы являются характерными для масс-спектров мезо-фенилзамещенных тетрабензопорфиринов и соответствуют продукту присоединения к молекулярному иону фрагмента  $PhCH_2$ .<sup>[15]</sup> Масс-спектры остальных комплексов по характеру схожи со спектром соединения 2. Изотопное расщепление сигналов ионов  $[M-Cl+H]^+$  в масс-спектрах комплексов 2–7 представлено на Рисунках 3S–8S (см. дополнительную информацию).

### Спектроскопия $^1H$ ЯМР

В ряду синтезированных соединений только соединение 2 является комплексом с диамагнитным лютецием. Его спектр  $^1H$  ЯМР, измеренный в  $DMCO-d_6$ , представлен на Рисунке 2.

Спектр содержит 4 группы сигналов. В наиболее слабом поле присутствует синглет при 11.43 м.д., характеризующий резонанс двух протонов в мезо-положениях макроцикла, сигнал при 9.96 м.д. соответствует резонансу четырех протонов в о-положениях фенильных заместителей, при 8.30 м.д. – шести протонов в м- и п-положениях, а широкий, слабо разрешенный мультиплет в области 8.15–6.25 м.д. характеризует резонанс 16 протонов макроцикла. По сравнению со спектром  $^1H$  ЯМР 5,15-дифенилтетрабензопорфирина палладия,<sup>[16]</sup> в спектре комплекса 2 сигналы протонов в мезо-

Рисунок 2. Спектр  $^1H$  ЯМР комплекса 2.

**Таблица 2.** Положения сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР комплексов **3–7**, м.д. ( $\text{DMSO}-d_6$ , 20 °C)

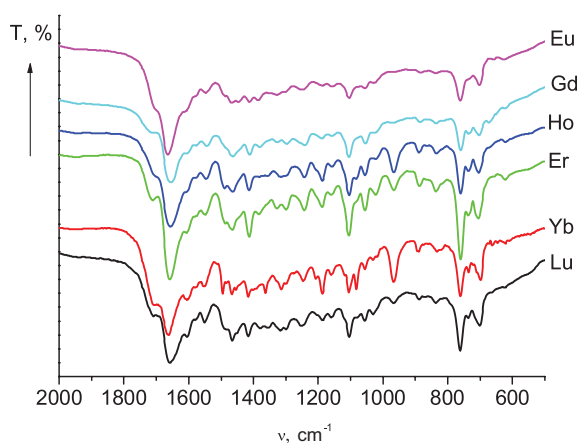
Соединение	мезо-Н	о-Ph	м+n-Ph	бензо-Н
<b>3</b> (Yb)	13.21	11.65	8.12–7.81	7.72–6.99
<b>4</b> (Er)	21.00	13.39	8.26–7.96	7.55–7.04
<b>5</b> (Ho)	8.31	8.01–7.66		7.56–7.03
<b>6</b> (Gd)	10.02	8.63–8.47	8.33–7.80	7.59–6.92
<b>7</b> (Eu)	9.85	8.73–8.66	8.29–7.95	7.65–7.02

положениях и фенильных заместителей смещены в слабое поле на 0.32–0.21 м.д., а протонов изоиндольных фрагментов – находятся в той же области, что свидетельствует о сходстве электронного и геометрического строения соединений. Положения сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР соединений **3–7** представлены в Таблице 2, а спектры комплексов **4**, **6** и **7** приведены на Рисунках 9S–11S.

Важно отметить, что вследствие парамагнитной природы металлов спектры комплексов **3–7** имеют низкое качество, сигналы всех протонов уширены и слабо разрешены. Улучшить качество спектров нам не удалось. Обычная методика улучшения разрешения спектров  $^1\text{H}$  ЯМР мезо-арилзамещенных тетрабензопорфиринов, а именно – добавление к растворам порфиринов трифторуксусной кислоты для получения их протонированных форм,<sup>[17]</sup> в настоящем случае неприменима из-за деме-таллирования комплексов. По сравнению со спектром порфирина **2**, в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР остальных комплексов наблюдается смещение сигналов протонов как в слабое (комплексы Yb, Er), так и в сильное поле (комплексы Ho, Gd, Eu).

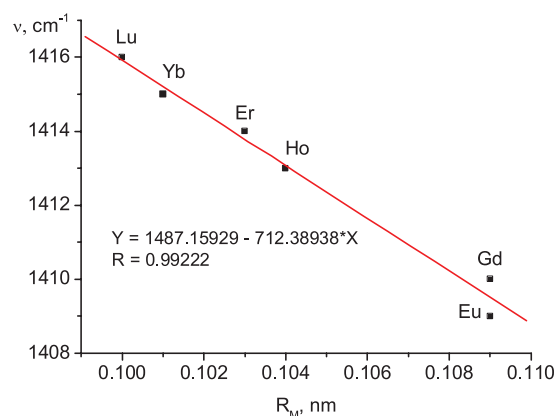
### Колебательная спектроскопия

ИК спектры соединений **2–7** (Рисунок 3), измеренные в пленках на стекле из иодида таллия, весьма близки между собой по характеру. Все они содержат характерные полосы в области 700–706  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания связей C–H, а также полосы при 760–765  $\text{cm}^{-1}$  (пульсационные колебания углеродного скелета фенильных заместителей), 1102–1104  $\text{cm}^{-1}$  и 1630–1640  $\text{cm}^{-1}$  (колебания связей C=N), 1462–1465  $\text{cm}^{-1}$  (колебания связей C=C в макроцикле). Особый интерес представляют полосы в области 1410–1416  $\text{cm}^{-1}$ , характе-

**Рисунок 3.** ИК спектры комплексов **2–7**.

ризующие колебания связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ <sup>[18]</sup> между макроциклами и фенильными кольцами.

Было установлено, что частоты этих колебаний линейно зависят от ионных радиусов металлов (Рисунок 4).

**Рисунок 4.** Зависимость положения полос  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$  от ионного радиуса металла в ИК спектрах комплексов **2–7**.

Из полученных данных следует, что с ростом ионных радиусов металлов (и, очевидно, их молекулярных масс) колебания связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$  сдвигаются в область высоких частот. Для других полос какой-либо определенной зависимости их положения от ионных радиусов лантанидов не обнаружено.

### Электронная спектроскопия

Электронные спектры поглощения комплексов **2–7** (Рисунок 12S) имеют вид, характерный для металлокомплексов тетрабензопорфиринов, т.е. содержат в видимой области две основные полосы: полосу Q в области 627–630 нм, и более интенсивную полосу B в области 423–427 нм. Положение максимумов полос и их коэффициенты экстинкции представлены в Таблице 3.

**Таблица 3.** Электронные спектры поглощения комплексов **2–7** в ДМФА,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lgε).

Соединение	Q	B
<b>2</b> (Lu)	627 (4.73)	423 (5.10)
<b>3</b> (Yb)	628 (4.62)	425 (5.07)
<b>4</b> (Er)	628 (4.71)	426 (5.11)
<b>5</b> (Ho)	628 (4.64)	427 (5.05)
<b>6</b> (Gd)	629 (4.62)	427 (5.06)
<b>7</b> (Eu)	630 (4.60)	427 (5.03)



По сравнению со спектром поглощения 5,15-дифенилтетрабензопорфирина цинка,<sup>[14]</sup> максимумы полос *Q* в спектрах синтезированных комплексов смещены гипсохромно на 3–6 нм, а полос *B* – на 5–10 нм. Это связано, вероятно, с выходом ионов металлов из координационной сферы порфирина, следствием чего является ослабление  $d_{\pi}-p_{\pi}$  и увеличение  $\sigma$ -взаимодействия металл-макроцикл, что и приводит к гипсохромному смещению максимумов полос поглощения.<sup>[19]</sup> В ряду же комплексов **2–7** возрастание ионных радиусов лантанидов приводит к незначительному батохромному сдвигу обеих полос поглощения. Причиной этого может быть увеличение степени искажения порфириновых макроциклов.

## Заключение

В результате работы разработан новый метод темплатного синтеза комплексов лантанидов с 5,15-дифенилтетрабензопорфирином, который позволяет увеличить их выход более чем в 3 раза при уменьшении числа химических стадий с четырех до двух.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение 14-23-00204.

## References

### Список литературы

1. Shea P.B., Kanicki J., Cao Y., Ono N. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 173506–173506-3.
2. Shea P.B., Kanicki J., Ono N. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 014503–014503-7.
3. Shea P.B., Kanicki J., Pattison L.R., Petroff P., Kawano M., Yamada H., Ono N. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 034502–034502-7.
4. Shea P.B., Pattison L.R., Kawano M., Chen C., Chen J., Petroff P., Martin D.C., Yamada H., Ono N., Kanicki J. *Synth. Met.* **2007**, 157, 190–197.
5. Shea P.B., Chen C., Kanicki J., Pattison L.R., Petroff P., Yamada H., Ono N. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 233107–233107-3.
6. Drobizhev M., Karotki A., Kruk M., Rebane A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 175–182.
7. Vinogradov S.A., Lo L.W., Jenkins W.T., Evans S.M., Koch C., Wilson D.F. *Biophys. J.* **1996**, 70, 1609–1617.
8. Vinogradov S.A., Wilson D.F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 103–111.
9. Tikhomirova K.V., Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 59–66.
10. Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Koifman O.I. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 412–428.
11. Galanin N.E., Yakubov L.A., Shaposhnikov G.P., Bykova V.V., Anan'eva G.A. *Liq. Cryst. Their Appl.* **2010**, 2, 25–31 (in Russ.).
12. Galanin N.E., Yakubov L.A., Shaposhnikov G.P., Pakhomov G.L. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 771–777.
13. Galanin N.E. Diss. doc. chem. sci. Ivanovo: ISUCT, **2010**. 300 p. [Галанин Н.Е. Дисс. докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, **2010**. 300 с.].
14. Kudrik E.V., Islyaikin M.K., Frantseva S.V. *Zh. Obshch. Khim.* **1997**, 67, 1202–1205 (in Russ.).
15. Lee M.R., Liou S.T., Cheng R.J. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **1997**, 8, 62–67.
16. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4175–4185.
17. Filatov M.A., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3468–3475.
18. Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A. *Uspekhi Khimii* **2001**, 70, 656–686 (in Russ.).
19. Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. New York: Wiley, **1981**. 286 p.

Received 01.07.2016

Accepted 19.10.2016