

## СИНТЕЗ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ ИЗ АМИДОКСИМОВ И НИТРИЛОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ И $ZnCl_2$

М. А. Соловьева, А. С. Шестаков, Д. Ю. Куксов, Р. С. Пирогов, М. В. Рубцов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 01.09.2017 г.

**Аннотация.** Установлены условия получения алифатических, ароматических и гетероциклических амидоксимов. В условиях совместного катализа хлоридом цинка и *p*-толуолсульфокислотой из бензамидоксима и бензонитрила получен 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол. Получен ряд комплексных соединений хлорида цинка и продуктов присоединения амидоксимов к цианамидам и осуществлен синтез *N*-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)бензамида на основе одного из этих комплексов.

**Ключевые слова:** 1,2,4-оксадиазолы, амидоксимы, нитрилы.

**Abstract.** The conditions for obtaining of aliphatic, aromatic and heterocyclic amidoximes were revealed. The 3,5-diphenyl-1,2,4-oxadiazol was obtained from benzamidoxime and benzonitrile under the combined catalysis by zinc chloride and *p*-toluensulfonic acid. A number of complexes containing zinc chloride and the adductes of cyanamides and amidoximes was obtained. The *N*-(3-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)benzamide was synthesized on the basis of one of these complexes.

**Keywords:** 1,2,4-oxadiazoles, amidoximes, nitriles.

Производные 1,2,4-оксадиазолов представляют собой значимый класс пятичленных гетероциклов, их разностороннее применение в химии отражено в обзорах [1-4]. Возрастающее количество публикаций, касающихся данных соединений, связано с важностью 1,2,4-оксадиазолов как в химии материалов (входят в состав полимеров, жидких кристаллов и ионных жидкостей, люминесцентных и оптоэлектронных материалов, а также ингибиторов коррозии), так и в фармакологии (используются в качестве противодиабетических, противовоспалительных, противомикробных и противораковых препаратов, а также в качестве иммуносупрессоров, фунгицидов и ларвицидов).

Синтез 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов в наши дни является одним из наиболее подробно описанных методов получения гетероциклических соединений на основе амидоксимов. Описание и анализ многочисленных реакций такого типа содержатся в нескольких обширных обзорах на эту тему [4-6]. Но и по сей день интерес

к синтезу гетероциклических систем на основе 1,2,4-оксадиазола с использованием амидоксимов не ослабевает.

Возросший интерес к синтезу 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов и нитрилов связан с развитием химии нуклеофильного присоединения к нитрилам, катализируемого ионами переходных металлов. Активация нитрилов за счет координации к катионам металлов является эффективным методом ускорения реакций нуклеофильного присоединения. Подобная активация приводит к увеличению скорости данного типа взаимодействий примерно в  $10^6 - 10^{10}$  раз по сравнению с реакциями со свободными нитрилами, а в некоторых случаях реакция ускоряется в  $10^{18}$  раз. Новые возможности, которые открывает катализ ионами металлов, инициировали наши исследования в этом направлении.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контроль за чистотой синтезированных соединений и ходом реакции осуществлялся методом ТСХ на пластинах Merck UV-254 (элюент хлороформ-метанол, 20:1). Проявление хроматограмм

© Соловьева М. А., Шестаков А. С., Куксов Д. Ю., Пирогов Р. С., Рубцов М. В., 2017

проводилось в УФ свете и парах йода. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены при 500 МГц на приборе Bruker DRX-500 при 20-30 °С в ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Химические сдвиги даны в единицах м.д. ( $\delta$ ) по отношению к ТМС. ИК спектры получены методом нарушенного внутреннего полного отражения на приборе Bruker Vertex 70. Примерный элементный состав комплексов определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger.

Результаты исследований методом ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

#### Общая методика синтеза амидоксимов 1-7

Методика А.

0.018 Моль гидрохлорида гидроксиламина растворяли в 5 мл дистиллированной воды, добавляли раствор 0.016 моль нитрила в 15 мл этанола и 0.018 моль карбоната натрия. Полученную смесь перемешивали при 40 °С в течение 10 часов после чего отфильтровывали и упаривали фильтрат на ротормном испарителе. К оставшемуся масляобразному осадку добавляли дистиллированную воду и оставляли в холодильнике до кристаллизации осадка.

Методика Б.

0.115 Моль гидрохлорида гидроксиламина растворяли в 130 мл этанола и добавляли 0.115 моль натрия. По окончании реакции и остывания смеси отфильтровывали выпавший осадок хлорида натрия. К фильтрату добавляли 0.1 моль нитрила и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 6 часов. Отгоняли этанол на ротормном испарителе, добавляли к остатку 3М р-р соляной кислоты и отфильтровывали через бумажный фильтр. Дважды экстрагировали толуолом, водную фазу после экстракции подщелачивали раствором аммиака до рН 8. Выпавшую массу помещали в холодильник, где она постепенно закристаллизовывалась.

#### N'-гидрокси-2-метоксиникотинимидамид 9

Раствор 13.86 г (0.1 моль) 2-хлороникотинонитрила **8** и 6.96 г (0,1 моль) гидрохлорида гидроксиламина в 100 мл 1М раствора метилата натрия кипятили в течение 3 часов. По окончании нагревания метанол отгоняли на ротормном испарителе, остаток промывали дважды 100 мл охлажденной воды и высушивали. Получено 2.12 г (13%) соединения **9**. Белый порошок. Т. пл. 210-211 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 3.92 (3H, с, ОСН<sub>3</sub>); 6.28 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 6.87 (1H, дд, *J* = 5.0; 7.6, H пирид.); 7.68 (1H, дд, *J* = 1.7; 4.9, H пирид.); 8.05 (1H, с, OH); 8.35 (1H, дд, *J* = 1.7; 7.8, H пирид.).

Спектр ИК,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3369, 3120, 3035, 1668, 1618, 1539, 1470. Найдено, %: С 50.10; Н 5.41; N 25.18. С<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 50.29; Н 5.43; N 25.14.

#### 1-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-2-гидроксиуанидин (11)

Метод А.

7.4 г (0.05 моль) (4,6-диметилпиримидин-2-ил)цианамида **10** и 10.4 г (0.15 моль) гидрохлорида гидроксиламина кипятили с обратным холодильником в 50 мл н-бутанола в течение 2 часов. Осадок отфильтровывали, промывали н-бутанолом и растворяли в горячей воде. К раствору добавляли 7 мл концентрированного раствора аммиака, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход 36%.

Метод Б.

Смесь 0.01 моль (4,6-диметилпиримидина-2-ил)цианамида **10**, 0.013 моль гидрохлорида гидроксиламина и 0.065 моль карбоната калия растворяли в этаноле и кипятили 3 часа. Реакционную массу выливали в 200 мл дистиллированной воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Выход 19%.

Светло-кремовый порошок, Т. пл. 205-206 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.47 (6H, с, 2СН<sub>3</sub>), 7.04 (1H, с, Н-5 пирим.), 8.49 (2H, уш.с., NH<sub>2</sub>), 11.00 (1H, уш.с., NH), 13.01(1H, уш.с., OH). Спектр ИК,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3411, 3274, 1701, 1600, 1544, 1421, 1361, 1334. Найдено, %: С 46.25; Н 6.23; N 38.69. С<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O. Вычислено, %: С 46.40; Н 6.12; N 38.65.

#### 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол (12)

К смеси 2.5 г (18.4 ммоль) бензамидокси-ма **2** и 1.87 г (18.4 ммоль) бензонитрила в 15 мл ДМФА добавляли 1.04 г (5.5 ммоль) моногидрата п-толуолсульфокислоты и 0.75 г безводного ZnCl<sub>2</sub>. Смесь нагревали при 80 °С в течение 5 часов. Степень завершенности процесса контролировали с помощью ТСХ. После охлаждения к реакционной смеси добавляли 50 мл этилацетата и полученный раствор промывали трижды 50 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. Органическую фазу высушивали над безводным сульфатом магния. Раствор упаривали на ротормном испарителе и кристаллизовали в гексане. Получено 1.28 г (32%) соединения **12**. Бесцветные игольчатые кристаллы. Т. пл. 107-109 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.61-7.64 (3H, м, H аром.); 7.66-7.70 (2H, м, H аром.); 7.73-7.77 (1H, м, H аром.); 8.11-8.13 (2H, м, H аром.); 8.19-8.22 (2H, м, H аром.). Спектр ИК,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3274, 2912, 2844, 1633, 1606, 1562, 1444, 1362, 723. Найдено, %: С 75.58; Н 4.58; N

12.54.  $C_{14}H_{10}N_2O$ . Вычислено, %: С 75.66; Н 4.54; N 12.60.

#### Общая методика синтеза комплексов 13-15

5.5 ммоль амидоксима добавляли при перемешивании к раствору 5.5 ммоль  $ZnCl_2$  в 50 мл этилацетата. После этого к смеси добавляли 6.6 ммоль соответствующего цианамид. Смесь выдерживали в закрытом сосуде при перемешивании при 80 °С в течение 20 часов. Осадок после охлаждения отфильтровывали и высушивали.

#### N-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)бензамид (16)

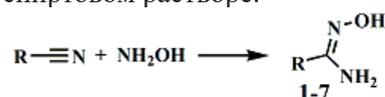
5.22 ммоль комплекса **13** добавляли к раствору 5.5 ммоль моногидрата п-толулсульфонокислоты в 25 мл ДМСО. Раствор выдерживали 1 ч при 65 °С после чего добавляли раствор 5.5 ммоль  $Na_2S \cdot H_2O$  в 120 мл воды. Образовавшийся осадок  $ZnS$  через 15 мин отфильтровывали, а водную фазу обрабатывали дважды 100 мл этилацетата. Органическую фазу высушивали над безводным сульфатом магния, упаривали на ротаторном испарителе до 15 мл обрабатывали 50 мл холодного гексана. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. Получено 203 мг (19%) соединения **16**. Бесцветный порошок. Т. пл. 141-142 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 2.30 (3H, с,  $CH_3$ ); 7.53-7.58 (2H, м, H аром.); 7.64-7.68 (1H, м, H аром.); 7.98-8.01 (2H, м, H аром.); 12.33 (1H, с, NH). Найдено, %: С 58.98; Н 4.52; N 20.74.  $C_{10}H_9N_3O_2$ . Вычислено, %: С 59.11; Н 4.46; N 20.68.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из литературных данных, взаимодействие амидоксимов с нитрилами представляется удобным способом получения 1,2,4-оксадиазолов. На ранних стадиях исследования этой реакции использовались достаточно жесткие условия, однако в последнее десятилетие появились работы, в которых гетероциклизация амидоксимов и нитрилов в 1,2,4-оксадиазол протекает в относительно мягких условиях в присутствии хлорида цинка и п-толулсульфонокислоты [7-9]. Тем не менее, единство в представлении о механизме

этой реакции, а именно о структуре интермедиатов, не достигнуто. Таким образом, исследование данного типа взаимодействия представляет теоретический и практический интерес.

Для синтеза необходимы амидоксимы, которые и были получены различными методами. Методы синтеза этих соединений довольно подробно рассмотрены в обзоре [10]. Наиболее распространенным способом получения незамещенных амидоксимов является предложенное Тиманом и Крюгером взаимодействие нитрилов с гидроксиламином в спиртовом растворе.



Методика заключается в нагревании при 60-80 °С в течение нескольких часов спиртового раствора нитрила и гидроксилamina, выделенного из гидрохлорида с помощью щелочного агента (карбоната натрия или калия, гидроксида или этоксида натрия и др.). Методики получения амидоксимов могут быть разделены на две группы [10]. В первом случае гидроксилamin высвобождается из гидрохлорида непосредственно в реакционной среде (методика А). Во втором случае предварительно готовится его раствор в абсолютном этаноле или метаноле (методика Б). С использованием как метода постепенного высвобождения гидроксилamina из его соли карбонатом натрия в водно-спиртовой среде, так и выделением гидроксилamina из гидрохлорида действием метилата натрия, был получен ряд амидоксимов **1-7** (Табл. 1).

Все ИК-спектры соединений **1-7** содержат характерные полосы поглощения. Аминогруппа в составе амидоксима дает две полосы поглощения 3440-3483 и 3313-3367  $cm^{-1}$  на фоне широкой полосы поглощения гидроксильной группы, отвечающие симметричным и асимметричным колебаниям. Группа  $-C=N-$  проявляется в виде интенсивной полосы поглощения при 1640-1650  $cm^{-1}$ .

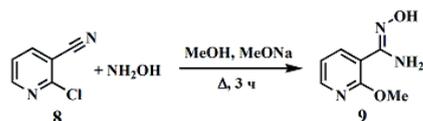
Амидоксим **9** был получен при обработке 2-хлор-3-цианопиридина **8** эквимолярным количеством гидрохлорида гидроксилamina в при-

Таблица. 1.

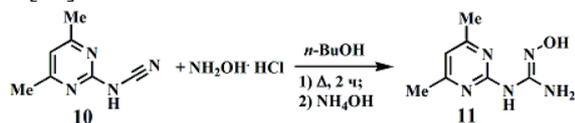
Характеристики соединений **1-7**.

№	R	Выход, %	$T_m$ , °С	ИК-спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$
1	Me	27 (Б)	134-136	3483, 3355, 3100, 2744, 1641
2	Ph	22 (А)	63-65	3444, 3355, 3134, 3035, 1643, 1575
3	3-Cl-Ph	33 (Б)	108-110	3458, 3313, 3112, 3024, 1686
4	4-F-Ph	31 (А)	104-106	3483, 3367, 3110, 2912, 1654
5	4-MeO-Ph	75 (Б)	106-108	3458, 3348, 3120, 2833, 1649
6	3-MeO-Ph	54 (А)	84-86	3485, 3382, 3120, 2970, 1649, 1579
7	3,4-MeO-Ph	43 (А)	133-135	3440, 3336, 3150, 3008, 1650, 1589

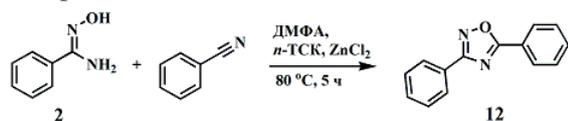
сутствии метилата натрия в метаноле. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре этого соединения наблюдаются характерные для протонов замещенного пиридинового ядра дублеты дублетов при 7.68 и 8.34 м.д. и мультиплет при 6.87 м.д. Амино- и гидроксильная группы представлены синглетами при 6.29 и 8.06 м.д. соответственно, метоксигруппа – синглетом при 3.93.



1-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-2-гидроксигуанидин **11** был получен обработкой (4,6-диметилпиримидин-2-ил)-цианамида **10** трехкратным избытком гидрохлорида гидроксиламина в бутаноле при кипячении в течение 2 часов [11].



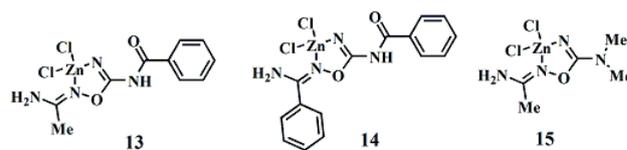
Для синтеза 1,2,4-оксадиазолов была использована методика с использованием хлорида цинка и *p*-толуолсульфокислоты в качестве катализаторов процесса [7]. Согласно литературным данным у 1,2,4-оксадиазолов, полученных на основе амидоксимов **1-7**, можно ожидать очень низкие температуры плавления. В связи с этим для синтеза был использован бензамидоксим **2**. При его нагревании в ДМФА с бензонитрилом был получен 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол **12**.



В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре полученного оксадиазола наблюдаются характерные дублеты орто-протонов бензольного ядра при 8.11 и 8.21 м.д. и набор триплетов при 7.62; 7.68 и 7.75 м.д. В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения 2912  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания С-Н связей), 1633  $\text{cm}^{-1}$ , 1606  $\text{cm}^{-1}$ , 1562  $\text{cm}^{-1}$ , 1444  $\text{cm}^{-1}$  (пульсационные колебания углеродного скелета бензольного кольца и С=N связей оксадиазольного цикла), 723  $\text{cm}^{-1}$  (внеплоскостные деформационные колебания, харак-

терные для монозамещенных бензолов). Низкий выход (32 %) связан, по-видимому, с побочными процессами, что подтверждается результатами нагревания бензамидоксима с хлоридом цинка и *p*-толуолсульфокислотой в ацетонитриле. В результате был выделен продукт, в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре которого наряду с 5 протонами монозамещенного бензольного ядра наблюдаются уширенные сигналы при 7.95 и 7.31 м.д. и который является, скорее всего, результатом гидролиза бензамидоксима.

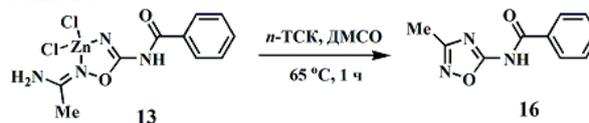
Согласно литературным данным, в ходе образования 1,2,4-оксадиазола образуется интермедиат, представляющий цинксодержащее комплексное соединение [7, 8, 12]. Структура этого координационного соединения остается дискуссионной. Нами был получен ряд соединений, структура которых, согласно данным ИК-спектроскопии может быть определена как это представлено для соединений **13-15**.



В ИК-спектрах соединений **13-15** в ближней области наблюдаются полосы поглощения, характерные для групп  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{N}=\text{N}$ , что подтверждает структуру этих соединений.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа для соединений **14** и **15** однозначно указывают на наличие в комплексе  $\text{ZnCl}_2$  (8.11% Zn и 8.18% Cl в соединении **14** и 11.85% Zn и 10.93% Cl в соединении **15**). Отличие от абсолютных показателей связано с тем, что градуировка для органической матрицы, необходимая для количественного анализа методом РФА, отсутствует.

Нагревание комплексного соединения **13** с *p*-толуолсульфокислотой в диметилсульфоксиде приводит к образованию целевого 1,2,4-оксадиазола **16**.



В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **16** наряду с сигналами побочного бензида наблюдаются

Таблица. 2.

Характеристики соединений **13-15**.

№	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	ИК-спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
13	90	235-237	3404, 3332, 3259, 3213, 2330, 1704, 1655, 1597
14	67	118-120	3437, 3348, 3303, 3244, 2918, 2848, 1722, 1643
15	67	210-212	3437, 3348, 3298, 3209, 2918, 2848, 1641, 1562

характерные сигналы амидного протона (синглет 12.34 м.д.), характерный дублет орто-протонов бензольного ядра при 8.00 м.д. и два триплета при 7.56 и 7.50 м.д. и синглет метильной группы при 2.29 м.д.

Таким образом, 1,2,4 оксадиазолы могут быть получены из амидоксимов и нитрилов в процессе, катализируемом хлоридом цинка и п-толуолсульфокислотой с выделением промежуточного цинксодержащего комплекса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез ряда алифатических, ароматических и гетероциклических амидоксимов. Впервые получен 2-метоксиникотиниламидоксим. Подтверждена возможность получения 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазола из бензамидоксима и бензонитрила в условиях катализа п-толуолсульфокислотой и хлоридом цинка. Получен ряд комплексных соединений хлорида цинка и продуктов присоединения амидоксимов к цианамидам. Подтверждена возможность получения 1,2,4-оксадиазолов на основе этих координационных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pace A. The new era of 1,2,4-oxadiazoles / A. Pace, P. Pierro // *Org. Biomol. Chem.* — 2009. — Vol. 7, № 21 — P. 4337-4348.
2. The synthesis of fluorinated heteroaromatic compounds. Part 1. Five-membered rings with more than two heteroatoms. A review. / A. Pace [et al.] // *Org. Prep. Proced. Int.* — 2005. — Vol. 37, № 5 — P. 447-506.
3. 1,2,4-Oxadiazoles. In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III.* / K. Hemming [et al.] // Elsevier. — 2008. — Vol. 5. — P. 243-314.

*Воронежский государственный университет  
Соловьева М. А., аспирантка кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии;  
E-mail: pomazanova.mari@mail.ru*

*Шестаков А. С., д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии  
E-mail: schas@vmail.ru*

4. Каюкова Л.А. Синтез 1,2,4-оксадиазолов / Л.А. Каюкова // *Хим. - фарм. журн.* — 2005. — Т. 39, №10 — С. 32-40.

5. Clapp L.B. 1,2,4-Oxadiazoles / L.B. Clapp // *Adv. Heterocycl. Chem.* — 1976. — Vol. 20. — P. 65-116.

6. Jochims J.C. 1,2,4-Oxadiazoles. In: *5 - Membered Rings with more than Two Heteroatoms and Fused Carbocyclic Derivatives: Comprehensive Heterocycl. Chem. II* / J.C. Jochims. — London: Pergamon Press, 1996. — Vol. 4. — P. 179-228.

7. PTSA-ZnCl<sub>2</sub>: an efficient catalyst for the synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and organic nitriles / J.K Augustine [et al.] // *J. Org. Chem.* — 2009. — Vol. 74, № 15 — P. 5640-5643.

8. Zinc(II)-Mediated Nitrile–Amidoxime Coupling Gives New Insights into H<sup>+</sup>-Assisted Generation of 1,2,4-Oxadiazoles / D.S. Bolotin [et al.] // *Inorg. Chem.* — 2014. — Vol. 53, № 19 — P. 10312-10324.

9. Metal-involving Generation of Aminoheterocycles from N-Substituted Cyanamides: toward Sustainable Chemistry (a Minireview) / D.S. Bolotin [et al.] // *Inorg. Chem.* — 2016. — Vol. 45, № 2 — P. 446-454.

10. Eloy F. The Chemistry of Amidoximes and Related Compounds. / F. Eloy, R. Lenaers // *Chem. Rev.* — 1962. — Vol. 62, № 2 — P. 155-183.

11. Bee J.A. s-Triazolopyrimidines. Part IV. Synthesis as potential therapeutic agents / J.A. Bee, F.L. Rose. // *J. Chem. Soc.* — 1966. — P. 2031-2038.

12. N15 NMR study of the mechanism of the reaction of amidoximes with nitriles in the presence of ZnCl<sub>2</sub> and HCl / V.N. Yarovenko [et al.] // *Russ. Chem. Bull.* — 1994. — Vol. 43, № 4 — P. 627-629.

*Voronezh State University  
Solovyova M. A., post-graduate student,  
department of high molecular compounds and  
colloid chemistry  
E-mail: pomazanova.mari@mail.ru*

*Shestakov A. S., Dr. Sci. Chem., Head of high molecular compounds and colloid chemistry department  
E-mail: schas@vmail.ru*

Соловьева М. А., Шестаков А. С., Куксов Д. Ю., Пирогов Р. С., Рубцов М. В.

*Куксов Д. Ю., студент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии*  
*E-mail: dima.kuksov.95@mail.ru*

*Kuksov D. Yu, student, department of high molecular compounds and colloid chemistry*  
*E-mail: dima.kuksov.95@mail.ru*

*Пирогов Р. С., студент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии*  
*E-mail: pirogowrs@mail.ru*

*Pirogov R. S., student, department of high molecular compounds and colloid chemistry*  
*E-mail: pirogowrs@mail.ru*

*Рубцов М. В., студент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии*  
*E-mail: keller2433@gmail.com*

*Rubtsov M. V., student, department of high molecular compounds and colloid chemistry*  
*E-mail: keller2433@gmail.com*