Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 544.478.1

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ТИПА АРОМАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ

Е.С. Бахвалова¹, А.В. Быков², А.И. Сидоров², Л.Ж. Никошвили², L. Kiwi-Minsker¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

170026, Россия, Тверь, наб. А. Никитина, 22

nlinda@science.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.775

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию влияния типа полимерной матрицы сверхсшитого полистирола на активность и стабильность палладиевых катализаторов кросс-сочетания Сузуки. Показано, что применение сверхсшитого полистирола, функционализированного третичными аминогруппами, может быть перспективным с точки зрения обеспечения стабильности катализатора при рециклах, однако для достижения 100 % конверсии арилгалогенида (4–броманизола) требуется применение сильного избытка фенилбороновой кислоты и основания. Катализатор на основе нефункционализированного сверхсшитого полистирола обладает более высокой активностью и позволяет, используя полуторакратный избыток фенилбороновой кислоты, достичь полной конверсии 4–броманизола за 60 мин реакции в мягких условиях (70 °С, растворитель – смесь этанола и воды в соотношении 5:1). Недостатком такой системы является сильная адсорбция продукта кросс-сочетания в гидрофобной полимерной матрице.

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, палладий, катализатор, наночастицы, сверхсшитый полистирол.

1. Введение

В настоящее время существует огромное разнообразие палладиевых катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки [1, 2]. Выявление причин, приводящих к потере активности катализаторов кросс-сочетания при многократном повторном использовании, все еще является одной из наиболее сложных проблем. Интерпретация данных, получаемых как в результате единичных экспериментов с применением общепринятых тестов (ртутный тест [3], тест горячей фильтрации), так и в ходе многократных испытаний катализаторов в рециклах, осложняется тем фактом, что в каталитическом цикле участвуют одновременно несколько форм Pd (растворенные молекулярные комплексы, наночастицы (НЧ) металлического Pd), которые взаимно превращаются друг в друга в ходе реакции [4]. Таким образом, различные процессы (агрегация, диссоциация, вымывание) неизбежно приводят к изменению морфологии катализатора и, как следствие, его активности и селективности. При этом скорости процессов, участвующих в превращении Pd , зависят от многих факторов [5, 6]: природы и концентрации прекурсора металла-

катализатора, арилгалогенида и арилбороновой кислоты, природы растворителя, температуры и др. Однако стабильность катализаторов кросс-сочетания, содержащих НЧ в качестве «резервуара» активных форм Pd , может зависеть не только от равновесия между гомогенными и гетерогенными этапами сложного каталитического цикла реакции Сузуки [7-9], но также от возможности и скорости миграции Pd в порах носителя. При этом в случае носителей с высокоразвитой поверхностью, необходимо учитывать также массоперенос самих реагентов в порах катализатора.

В рамках данной работы впервые исследованы возможные причины, объясняющие влияние типа полимерного носителя (сверхсшитого полистирола (СПС)) на различия в наблюдаемой форме кинетических кривых, а также стабильности катализаторов, содержащих НЧ палладия в качестве источника каталитически активной фазы.

2. Экспериментальная часть

Катализаторы были синтезированы методом пропитки СПС раствором $Pd(CH_3COO)_2$ в тетрагидрофуране. Использовался СПС, производимый компанией Purolite Int. (Великобритания), двух типов: $MN100$, содержащий в составе третичные аминогруппы (обозначен как СПС- NR_2), и $MN270$ (без дополнительных функциональных групп). Образцы катализаторов Pd^0 /СПС- NR_2 (1,0%(масс.) палладия) и Pd^0 /СПС (2,5%(масс.) палладия) были обработаны в токе водорода (100 мл/мин, 300 °С, 3 ч) и охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии диффузного отражения. Проверка каталитических свойств образцов осуществлялась в реакции Сузуки между 4-броманизолом (БрАн) и фенилбороновой кислотой (ФБК). Кросс-сочетание проводилось в термостатируемом стеклянном реакторе качания при следующих условиях: скорость перемешивания 800 двухсторонних качаний в минуту, 70 °С, инертная атмосфера (N_2), 1,0 ммоль БрАн, 1,5 ммоль ФБК, 2,0 ммоль $NaOH$, 0,47%(мольн.) Pd , растворитель – смесь этанола (96%(об.)) и воды в объемном соотношении 5:1 (общий объем жидкой фазы 30 мл), продолжительность эксперимента 60 мин. Анализ катализата проводился методом газовой хроматомасс-спектрометрии с применением газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Раствор дифениламина в изопропиловом спирте использовался в качестве внутреннего стандарта.

3. Результаты и их обсуждение

Ранее в ходе анализа образцов катализаторов методом ПЭМ было

показано, что применение СПС- NR_2 в качестве носителя позволяет сформировать НЧ Pd^0 диаметром 2–5 нм [10]. В отличие от СПС- NR_2 , в случае нефункционализированного СПС образуются более крупные НЧ Pd^0 диаметром 6–10 нм (см. рис. 1 а). При этом поверхность НЧ по данным РФЭС находится в частично окисленном состоянии (покрыта PdO).

Несмотря на указанное различие в диаметрах полученных НЧ, использование нефункционализированного СПС позволило за 20 мин реакции достичь более 97 % конверсии БрАн в отличие от Pd^0 /СПС- NR_2 , для которого конверсия БрАн за то же время составила порядка 72 % (см. рис. 2). Однако при повторном использовании Pd^0 /СПС претерпел существенную потерю активности (конверсия БрАн за 60 мин составила всего лишь 55%) в то время как изменение активности Pd^0 /СПС- NR_2 при повторном использовании было незначительным.

Важно отметить, что перед повторным использованием каждый катализатор был помещен на фильтрующую мембрану (диаметр пор 0,45 мкм) и промыт последовательно этанолом, водой, изопропиловым спиртом и хлороформом. Возможные потери катализатора компенсировались за счет объединения трех партий, взятых с аналогичных испытаний, что позволяло получить точную массу усредненного образца.

Рис. 1. а – ПЭМ микрофотография исходного катализатора Pd^0 /СПС, б – ПЭМ микрофотография катализатора Pd^0 /СПС после первого использования.

Из представленных данных интересно два факта, каждый из которых требует отдельного рассмотрения: существенные отличия в поведении образцов в ходе первого использования в реакции Сузуки; различная стабильность при повторном использовании.

Рис. 2. а – кинетические кривые, полученные с использованием $Pd^0/СПС-NR_2$, б – кинетические кривые, полученные с использованием $Pd^0/СПС$.

Что касается первого использования $Pd^0/СПС-NR_2$ и $Pd^0/СПС$, то преждевременное (задолго до достижения 100% конверсии арилгалогенида) появление «плато» на кинетической кривой (см. рис. 2 а) может указывать либо на необратимую дезактивацию катализатора, либо на недостаток одного из реагентов. Быстрой дезактивации $Pd^0/СПС-NR_2$ не происходит, что очевидно из результатов повторного использования. Необратимая блокировка пор полимерного носителя в процессе реакции также исключена (см. рис. 3 а). Остановка реакции может быть объяснена недостатком ФБК или $NaOH$. В связи с этим были проведены эксперименты по варьированию количества ФБК при постоянном содержании БрАн. Было показано, что повышение количества ФБК от 1,5 ммоль до 2,5 ммоль (при количестве $NaOH$ 3,0 ммоль) приводит к постепенному возрастанию скорости кросс-сочетания с достижением более 95% конверсии БрАн за 20 мин реакции. При этом селективность по 4-метоксибифенилу (МБФ) снижается с 98% до 96%, что связано с накоплением бифенила (продукта гомосочетания ФБК) при высоких значениях конверсии БрАн. Таким образом, $Pd^0/СПС-NR_2$ является более стабильным, но менее селективным катализатором реакции Сузуки по сравнению с $Pd^0/СПС$ (селективность по МБФ близка к 99,5%). Данный факт, по-видимому, связан с относительно более высокой гидрофильностью $СПС-NR_2$ по сравнению с его нефункционализированным аналогом, что приводит к улучшенной диффузии и адсорбции воды и спиртов, а также растворенных в них ФБК, $NaOH$ и побочных продуктов кросс-сочетания неорганической природы, в объеме полимера.

Рис. 3. а – распределение удельного объема пор в зависимости от их диаметра для $\text{Pd}^0/\text{СПС-}NR_2$, б – распределение удельного объема пор в зависимости от их диаметра для $\text{Pd}^0/\text{СПС}$.

В случае $\text{Pd}^0/\text{СПС}$ после первого использования в реакции Сузуки происходит перераспределение НЧ (см. рис. 1 б), которое характеризуется снижением их среднего диаметра до значений порядка 6 нм и формированием гроздеподобных агрегатов. Заметных потерь палладия не наблюдается. Таким образом, естественно предположить, что происходит либо блокировка пор СПС, либо адсорбция одного из реагентов на поверхности НЧ палладия, затрудняющие каталитический процесс. Как видно из результатов низкотемпературной адсорбции азота (см. рис. 3 б), после первого использования катализатора $\text{Pd}^0/\text{СПС}$ в реакции Сузуки можно говорить даже о высвобождении доли мелких мезопор (менее 10 нм), а также микропор, удельный объем которых возрастает на 15%, вследствие перераспределения НЧ палладия в объеме СПС. При этом данные РФЭС свидетельствуют о том, что в случае $\text{Pd}^0/\text{СПС}$ (в отличие от $\text{Pd}^0/\text{СПС-}NR_2$) происходит почти двукратное увеличение содержания кислорода на поверхности катализатора, взятого после повторного использования в реакции Сузуки, что связано с заметным вкладом полосы $O\ 1s$, принадлежащей простой эфирной связи $-O-CH_3$ МБФ. Предположение о сильной адсорбции МБФ на $\text{Pd}^0/\text{СПС}$ хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (см. рис. 4), а также с фактом сильного возрастания электростатичности данного катализатора после повторного использования по сравнению с исходным образцом.

По данным ИК-спектроскопии было обнаружено, что в случае образца $\text{Pd}^0/\text{СПС-}NR_2$ после двукратного использования в реакции Сузуки интенсивности полос поглощения, отвечающих валентным ($2922\ \text{cm}^{-1}$, $2857\ \text{cm}^{-1}$) и деформационным колебаниям $C-H$ алканов ($1449\ \text{cm}^{-1}$,

1420 см^{-1}), валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ бензольных колец (3017 см^{-1}), валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ бензольных колец (1607 см^{-1} , 1508 см^{-1}); плоскостным (в диапазоне 1250–950 см^{-1}) и внеплоскостным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ бензольных колец (в диапазоне 900–650 см^{-1}), остаются практически неизменными (см. рис. 4 а). Можно наблюдать увеличение интенсивности полосы поглощения при 760 см^{-1} , а также полос поглощения в диапазоне 1209–1017 см^{-1} , что указывает на связь $\text{Si}-\text{CH}_3$ и говорит о присутствии в отработанном катализаторе силиконовой смазки, используемой для герметизации линии подачи азота.

Рис. 4. а – нормализованные ИК-спектры $\text{Pd}^0/\text{СПС-}\text{NR}_2$, б – нормализованные ИК-спектры $\text{Pd}^0/\text{СПС}$.

В случае катализатора на основе нефункционализированного СПС (Pd^0 /СПС), взятого после повторного использования, наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения (см. рис. 4 б), отвечающих валентным и деформационным колебаниям связей $C-H$ и $C-C$ алканов и бензольных колец (см. выше), что свидетельствует в пользу адсорбции МБФ на поверхности и в порах катализатора.

4. Заключение

Показано, что верхний предел конверсии БрАн, достигаемый в рамках единичного эксперимента в реакции Сузуки с применением катализаторов на основе НЧ Pd , стабилизированных СПС- NR_2 , обусловлен недостатком ФБК и $NaOH$ и не связан с необратимой дезактивацией катализатора. Данный факт делает функционализированный СПС (СПС- NR_2) перспективным носителем для создания катализаторов кросс-сочетания. СПС, не содержащий дополнительных функциональных групп, также может быть использован в качестве носителя, однако его многократное повторное использование осложняется сильной адсорбцией продукта кросс-сочетания.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Васильеву А.Л. (лаборатория электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт») за помощь в проведении ПЭМ. Исследование катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00433). Основная часть исследования выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00386).

Библиографический список:

1. **Molnár, Á.** Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions / Á. Molnár // Chemical Reviews. – 2011. – V. 111. – I. 3. – P. 2251-2320. DOI: 10.1021/cr100355b.
2. **Biffis, A.** Pd metal catalysts for cross-couplings and related reactions in the 21st century: a critical review / A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca // Chemical Reviews. – 2018. – V. 118. – I. 4. – P. 2249-2295. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00443.
3. **Chernyshev, V.M.** Pd and Pt catalyst poisoning in the study of reaction mechanisms: what does the mercury test mean for catalysis? / V.M. Chernyshev, A.V. Astakhov, I.E. Chikunov, et al. // ACS Catalysis. – 2019. – V. 9. – I. 4. – P. 2984-2995. DOI: 10.1021/acscatal.8b03683.
4. **Eremin, D.B.** Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, «cocktails» of catalysts and dynamic systems / D.B. Eremin, V.P. Ananikov // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – V. 346. – P. 2-19. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.021.
5. **Soomro, S.S.** Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction

- conditions / S.S. Soomro, F.L. Ansari, K. Chatziapostolou, K. Köhler // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 273. – I. 2. – P. 138-146. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.05.007.
6. **Schmidt, A.F.** Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: problems and prospects / A.F. Schmidt, A.A. Kurokhtina // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – V. 53. – I. 6. – P. 714-730. DOI: 10.1134/S0023158412060109.
7. **Bej, A.** Palladium nanoparticles in the catalysis of coupling reactions / A. Bej, K. Ghosh, A. Sarkar, D.W. Knight // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – I. 14. – P. 11446-11453. DOI: 10.1039/C5RA26304B.
8. **Balanta, A.** *Pd* nanoparticles for *C–C* coupling reactions / A. Balanta, C. Godard, C. Claver // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40. – I. 11. – P. 4973-4985. DOI: 10.1039/C1CS15195A.
9. **Trzeciak, A.M.** The role of palladium nanoparticles in catalytic *C–C* cross-coupling reactions / A.M. Trzeciak, A.W. Augustyniak // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – V. 384. – P. 1-20. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.008.
10. **Бахвалова, Е.С.** Стабилизированные в ароматическом полимерном окружении наночастицы палладия – высокоактивные безлигандные катализаторы кросс-сочетания Сузуки / Е.С. Бахвалова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева, L. Kiwi-Minsker // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 65-73. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.065.

References:

1. **Molnár, Á.** Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions / Á. Molnár // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. I. 3. – P. 2251-2320. DOI: 10.1021/cr100355b.
2. **Biffis, A.** *Pd* metal catalysts for cross-couplings and related reactions in the 21st century: a critical review / A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca // *Chemical Reviews*. – 2018. – V. 118. – I. 4. – P. 2249-2295. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00443.
3. **Chernyshev, V.M.** *Pd* and *Pt* catalyst poisoning in the study of reaction mechanisms: what does the mercury test mean for catalysis? / V.M. Chernyshev, A.V. Astakhov, I.E. Chikunov, et al. // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9. – I. 4. – P. 2984-2995. DOI: 10.1021/acscatal.8b03683.
4. **Eremin, D.B.** Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, «cocktails» of catalysts and dynamic systems / D.B. Eremin, V.P. Ananikov // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – V. 346. – P. 2-19. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.021.
5. **Soomro, S.S.** Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions / S.S. Soomro, F.L. Ansari, K. Chatziapostolou, K. Köhler // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 273. – I. 2. – P. 138-146. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.05.007.
6. **Schmidt, A.F.** Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions: problems and prospects / A.F. Schmidt, A.A. Kurokhtina // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – V. 53. – I. 6. – P. 714-730. DOI: 10.1134/S0023158412060109.
7. **Bej, A.** Palladium nanoparticles in the catalysis of coupling reactions / A. Bej, K. Ghosh, A. Sarkar, D.W. Knight // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – I. 14. – P. 11446-11453. DOI: 10.1039/C5RA26304B.

8. **Balanta, A.** *Pd nanoparticles for C–C coupling reactions* / A. Balanta, C. Godard, C. Claver // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40. – I. 11. – P. 4973-4985. DOI: 10.1039/C1CS15195A.
9. **Trzeciak, A.M.** *The role of palladium nanoparticles in catalytic C–C cross-coupling reactions* / A.M. Trzeciak, A.W. Augustyniak // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – V. 384. – P. 1-20. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.008.
10. **Bakhvalova, E.S.** *Stabilizirovannye v aromaticheskoy polimernoy okruzhении nanochastitsy palladiya – vysokoaktivnye bezligandnye katalizatory kross-sochetaniya Suzuki [Palladium nanoparticles stabilized in aromatic polymeric environment – highly active ligandless catalysts of Suzuki cross-coupling]* / E.S. Bakhvalova, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva, L. Kiwi-Minsker // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 65-73. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.065. (In Russian).

Original paper

INFLUENCE OF THE AROMATIC POLYMERIC MATRIX TYPE ON STABILITY OF NANOSIZED PALLADIUM CATALYSTS IN SUZUKI REACTION

E.S. Bakhvalova¹, A.V. Bykov², A.I. Sidorov², L.Zh. Nikoshvili², L. Kiwi-Minsker¹

¹*Tver State University, Tver, Russia*

²*Tver State Technical University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.775

Abstract: This work is devoted to the study of the influence of the type of polymeric matrix of hyper-crosslinked polystyrene on activity and stability of palladium catalysts of Suzuki cross-coupling. The use of the hyper-crosslinked polystyrene functionalized with tertiary amino groups was shown to be promising in terms of ensuring of the catalyst stability during recycles, but in order to achieve 100 % conversion of aryl halide (4–bromanisole) the use of strong excess of phenylboronic acid and of a base is required. The catalyst based on non-functionalized hyper-crosslinked polystyrene had higher activity and allowed achieving complete conversion of 4–bromanisole during the reaction under mild conditions (70 °C, ethanol and water mixture is in the ratio of 5:1 as a solvent) while using 1,5–fold excess of phenylboronic acid. However, strong adsorption of the cross-coupling product in a hydrophobic polymeric matrix was found to be a disadvantage of such a system.

Keywords: *Suzuki cross-coupling, palladium, catalyst, nanoparticles, hyper-crosslinked polystyrene.*

Бахвалова Елена Сергеевна – аспирант, НОЦ «Региональный технологический центр», ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Быков Алексей Владимирович – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Сидоров Александр Иванович – к.х.н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Никосвили Линда Жановна – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Kiwi-Minsker Liubov (Киви Любовь Львовна) – д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Elena S. Bakhvalova – postgraduate student, Regional Technological Centre, Tver State University

Linda Zh. Nikoshvili – Ph. D., Docent of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Alexey V. Bykov – Ph. D., Docent of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Alexander I. Sidorov – Ph. D., Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University

Liubov Kiwi-Minsker – Dr. Sc., Professor, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 10.07.2020; после рецензирования/revised: 04.08.2020; принята/accepted 06.08.2020.