

УДК 547: 546.98:541.128
doi 10.18101/2306-2363-2016-4-26-36

© Е. В. Ларина, А. А. Курохтина, Е. В. Ярош,
Н. А. Лагода, А. Ф. Шмидт

ОПЕРАНДО ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СОЧЕТАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Совместное применение УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии было использовано для in situ контроля количества окисленного палладия в ходе реакции Хека с ангидридом бензойной кислоты, а также реакции прямого арилирования индола по С-Н-связи в присутствии каталитических систем на основе солей палладия (II). Показано, что в ходе реакции Хека большая часть палладия (до 90%) находится в каталитически неактивной форме $[PdBr_4]^{2-}$, в то время как в реакции прямого арилирования индола количество окисленного палладия в виде каталитически неактивного комплекса $[PdI_4]^{2-}$ не превышает 25% от количества загружаемого в реакцию палладия.

Ключевые слова: реакция Хека, прямое арилирование, катализ, палладий, каталитически неактивная форма $[PdBr_4]^{2-}$, операндо-спектроскопия, УФ-спектроскопия

E. V. Larina, A. A. Kurokhtina, E. V. Yarosh,
N. A. Lagoda, A. F. Schmidt

OPERANDO STUDY OF THE COUPLING REACTIONS USING LIGAND-FREE PALLADIUM CATALYSTS

The combined application of UV-spectroscopy and GC-MS has been used to control the amount of oxidized palladium in situ under the Heck reaction with benzoic anhydride as well as indole direct arylation using the catalytic systems based on PdX_2 salt (II). It has been established that under the Heck reaction the majority of loaded Pd (up to 90%) are in $[PdBr_4]^{2-}$ form possessing no catalytic activity. In the direct arylation of indole the amount of oxidized Pd in the inactive $[PdI_4]^{2-}$ form does not exceed 25% of Pd loaded.

Keywords: Heck reaction, direct arylation, catalysis, palladium, $[PdBr_4]^{2-}$ form possessing no catalytic activity, operando-spectroscopy, UV-spectroscopy.

Открытие в начале 70-х годов прошлого века реакции Мицуроки-Хека, больше известной под названием реакции Хека, положило начало развитию нового направления в металлокомплексном катализе и тонком органическом синтезе, представленного целым семейством реакций сочетания, в которых формируются новые связи углерод-углерод и углерод-гетероатом [1]. Одной из многочисленных модификаций реакции Хека стало использование в качестве арилирующего агента ангидридов ароматических кислот, предложенное впервые в 1998 г. [2]. Привлекательность этого подхода обусловлена отсутствием необходимости использования основания, являющегося обязательным компонентом каталитической системы при осуществлении «классического» варианта реакции с использованием арилгалогенидов в качестве арилирующих реагентов. Тем не менее, такой вариант реакции на сегодняшний день остается крайне мало изученным по сравнению с классической реакцией с участием арилгалогенидов. Так, исследованию природы интермедиатов этого

процесса фактически посвящено всего две работы, в одной из которых рассматривались лишь модельные реакции [3], а в другой проводилось исследование реального каталитического процесса [4], однако, применение в качестве основного метода анализа ЯМР-спектроскопии на ядрах фосфора позволяло исследовать только каталитические системы, содержащие фосфорорганические лиганды. При этом т.н. «безлигандные» каталитические системы без использования специально добавляемых органических лигандов не уступают, а нередко значительно превосходят по активности фосфинсодержащие каталитические системы, требующие к тому же специальных условий осуществления реакции (инертная атмосфера, осушка растворителей и реагентов). В связи с этим исследования превращений катализатора в ходе реакции Хека с ангидридами ароматических кислот в присутствии «безлигандных» каталитических систем необходимы для получения сведений о состоянии катализатора в ходе реакции.

Логическим развитием методологии образования новых углерод-углеродных связей путем сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами стало открытие не менее перспективных, но при этом более простых (не требующих предварительного введения дополнительных функциональных групп в молекулу нуклеофила) реакций так называемого прямого арилирования ароматических и гетероароматических соединений по С-Н-связи [5]. Несмотря на то, что исследования реакций этого семейства не столь продолжительны (фактически ведутся последние 8-10 лет), к настоящему моменту уже можно говорить о значительных успехах в области разработки эффективных каталитических систем для их осуществления (обзор) [6]. Однако, фундаментальным исследованиям механизма функционирования таких систем в литературе уделено крайне недостаточное внимание. В частности, на сегодняшний день не представлено каких-либо работ, посвященных целенаправленному исследованию процессов превращения катализатора в ходе протекания реакций прямого арилирования (в качестве исключения можно лишь упомянуть работы [7, 8], в которых при использовании гетерогенных предшественников катализатора оценивалось количество палладия, перешедшего с их поверхности в раствор, и/или методами электронной микроскопии оценивалось состояние катализатора до и после реакции). Таким образом, становится очевидной необходимость исследования состояния палладия в ходе этих реакций для формулировки гипотез их механизма.

Ранее с помощью применения *in situ* спектроскопических методов было показано, что в присутствии не содержащих добавок органических лигандов каталитических систем на основе палладия в реакции Хека с арилиодидами и арилбромидами наблюдается переход большей части палладия в форму неактивного в катализе ацидокомплекса $[PdX_4]^{2-}$ (где X — галоген) [9-11].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности образования аналогичных комплексов палладия в растворе при проведении реакции сочетания ангидрида бензойной кислоты со стиролом, а также реакции прямого арилирования индола иодбензолом в присутствии безлигандных каталитических систем.

Экспериментальная часть

Реакцию Хека проводили в стеклянном реакторе, снабженном резиновой мембраной и магнитной мешалкой, помещая в него стирол (5 ммоль), PdCl_2 (0,08 ммоль), ангидрид бензойной кислоты (5 ммоль), NBu_4Br или NaBr (1,6 ммоль), нафталин (1 ммоль) в качестве внутреннего стандарта и 5 мл *N*-метилпирролидона (NMP). Реакции проводились при 140°C в условиях интенсивного перемешивания. Каждый эксперимент проводили 2 раза для проверки воспроизводимости.

Реакцию прямого арилирования проводили в стеклянном реакторе, снабженном резиновой мембраной и магнитной мешалкой, помещая в него индол (5 ммоль), PdCl_2 (0,08 ммоль), иодбензол (5 ммоль), NaOAc (6,5 ммоль) в качестве основания, нафталин (1 ммоль) в качестве внутреннего стандарта и 5 мл смеси *N,N*-диметилформамида (DMF) с водой в соотношении 4:1. Реакции проводились при 140°C в условиях интенсивного перемешивания. Каждый эксперимент проводили 2 раза для проверки воспроизводимости.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Shimadzu QP-2010 Ultra с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации 70 эВ), колонка GsBP-5MS (0,25 мкм × 0,25 мм × 30 м), газ-носитель гелий. Полученные масс-спектры сравнивались с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Количественный анализ проводился методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт нафталин).

УФ-спектры исследуемых растворов регистрировали на приборе СФ-2000 в области 190-600 нм с использованием кварцевых кювет с толщиной поглощающего слоя 0,01 см.

В реакции Хека измерение концентрации комплекса $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ проводили, используя интенсивность поглощения при 350 нм. Калибровочный график для этой длины волны был предварительно построен на основе спектров стандартных растворов $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, полученных путем последовательного разбавления раствора, содержащего 0,16 ммоль PdBr_2 и 3,2 ммоль NBu_4Br в 10 мл NMP. При этом так же путем построения калибровочных графиков учитывалось поглощение при 350 нм от образующихся продуктов реакции стильбена и халкона, количества которых в ходе реакции оценивались с помощью метода хромато-масс-спектрометрии.

В реакции прямого арилирования измерение концентрации комплекса $[\text{PdI}_4]^{2-}$ проводили, используя интенсивность поглощения при 450 нм. Калибровочный график для этой длины волны был предварительно построен на основе спектров стандартных растворов $[\text{PdI}_4]^{2-}$, полученных путем последовательного разбавления раствора, содержащего 0,16 ммоль PdI_2 и 3,2 ммоль NaI в 10 мл смеси ДМФА-вода (4:1).

Обсуждение результатов

Реакция Хека (арилирование стирола ангидридом бензойной кислоты)

Реакция сочетания ангидрида бензойной кислоты со стиролом проводилась в присутствии безлигандной каталитической системы на основе хлорида

палладия с использованием добавки бромистого тетрабутиламмония или бромида натрия. При этом наблюдалось образование не только типичных «хековских» продуктов — стильбена и 1,1,-дифенилэтилена, но и продуктов, содержащих карбонильную группу — халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она) и дигидрохалкона (1,3-дифенил-пропан-1-она), а также побочного продукта — бензойной кислоты (рис. 1).

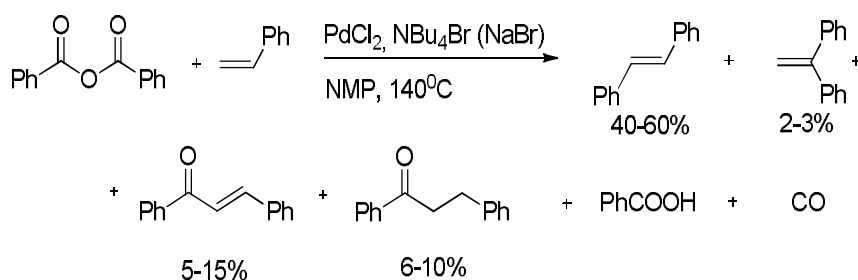


Рис. 1. Схема реакции сочетания стирола с ангидридом бензойной кислоты в присутствии каталитической системы PdCl₂-NBu₄Br (NaBr)

С учетом ранее полученных результатов в реакции Хека с арилгалогенидами [9-11], в присутствии добавок NBu₄Br или NaBr в реакции с ангидридом можно было также ожидать образования комплексов [PdBr₄]²⁻ (рис. 1). УФ-спектр раствора [PdBr₄]²⁻ в NMP характеризуется максимумом поглощения при 350 нм. Анализ спектров поглощения веществ-участников реакции (ангидрида бензойной кислоты, стирола, стильбена, 1,1,-дифенилэтилена, халкона, дигидрохалкона, бензойной кислоты и нафталина) показал, что при этой длине волны также наблюдается поглощение от стильбена и халкона (рис. 2). Нами были построены калибровочные графики для зависимости оптической плотности при 350 нм для различных концентраций халкона, стильбена и [PdBr₄]²⁻. При этом диапазон концентраций для их построения был выбран, исходя из образующихся в выбранных условиях реакции количеств этих продуктов (рис. 1). С учетом того, что количества стильбена и халкона можно легко измерить методом хромато-масс-спектрометрии, измерение оптической плотности в УФ-спектре реакционного раствора при 350 нм позволяет осуществить контроль количества образующегося в ходе реакции арилирования стирола ангидридом бензойной кислоты комплекса [PdBr₄]²⁻ непосредственно в ходе реальной каталитической реакции.

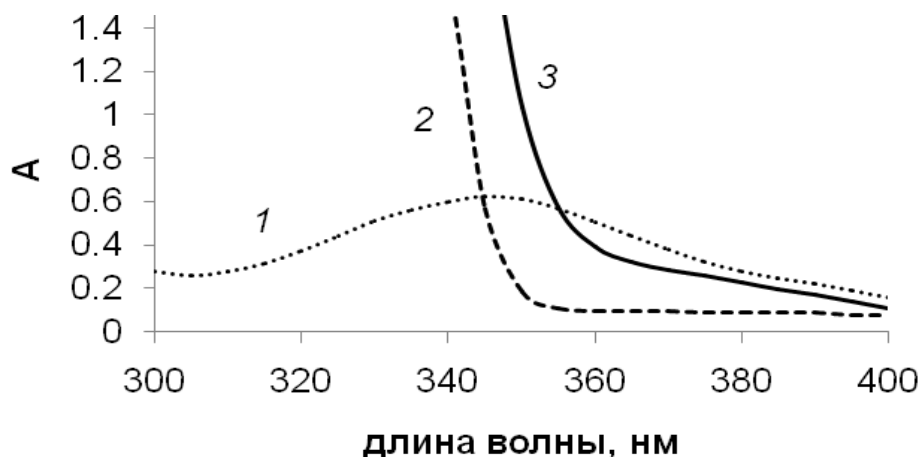


Рис. 2. УФ-спектры растворов $[PdBr_4]^{2-}$ (1), стильбена (2) и халкона (3). Концентрации $[PdBr_4]^{2-}$, стильбена и халкона соответствуют их выходам 40, 50 и 5 %, соответственно в условиях реакции

Разработанная методика была применена для операндо исследования образования $[PdBr_4]^{2-}$ в условиях реального каталитического процесса. УФ-спектры реакционной смеси, в различные моменты времени реакции, представлены на рис. 3. Отбираемые в ходе реакции пробы реакционного раствора дополнительно подвергались хромато-масс-спектрометрическому анализу для определения количеств стильбена и халкона. С учетом этих данных, нами были рассчитаны зависимости количества образующегося в ходе реакции комплекса $[PdBr_4]^{2-}$ от времени. Вне зависимости от природы соединения-источника бромид-ионов, в начале каталитической реакции наблюдался рост концентрации $[PdBr_4]^{2-}$, совпадающий по времени с периодом максимальной каталитической активности (рис. 4). При этом начальные скорости расходования стирола (как и накопления $[PdBr_4]^{2-}$) в экспериментах с применением NBu_4Br и $NaBr$ практически совпадали, однако, на более поздних этапах протекания реакции наблюдались существенные отличия. При использовании добавки бромистого тетрабутиламмония вскоре наблюдалось некоторое падение скорости расходования стирола, при этом концентрация $[PdBr_4]^{2-}$ в растворе снижалась (кривые 3, 4, рис. 4). В условиях использования добавки бромида натрия количество $[PdBr_4]^{2-}$ в растворе оказывалось бóльшим по сравнению с использованием NBu_4Br , концентрация $[PdBr_4]^{2-}$ продолжала расти, при этом каталитическая реакция практически останавливалась (рис. 4). Влияние природы катиона используемой в реакционной системе соли на каталитическую активность в реакции ангидрида бензойной кислоты со стиролом согласуется с опубликованными ранее данными [12].

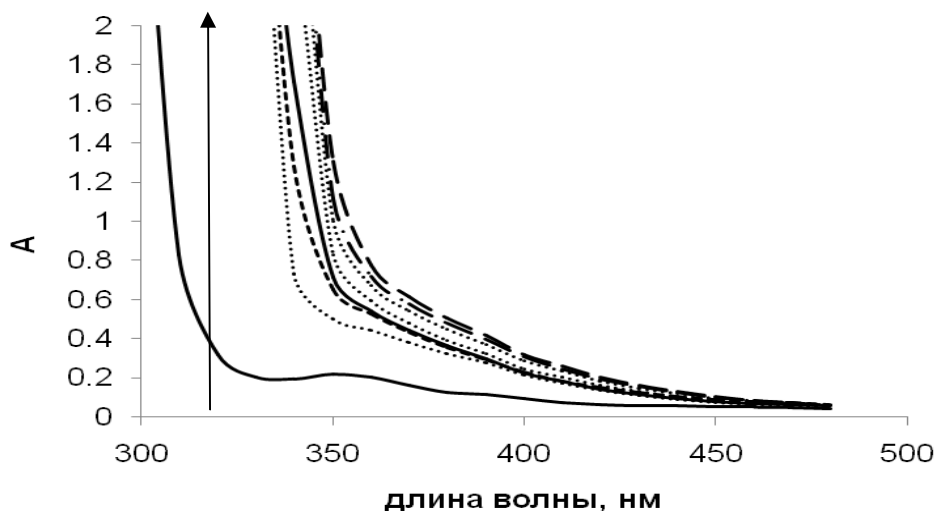


Рис. 3. УФ-мониторинг реакции арилирования стирола ангидридом бензойной кислоты в присутствии каталитической системы PdCl₂-NBu₄Br (стрелкой показаны изменения спектров во времени)

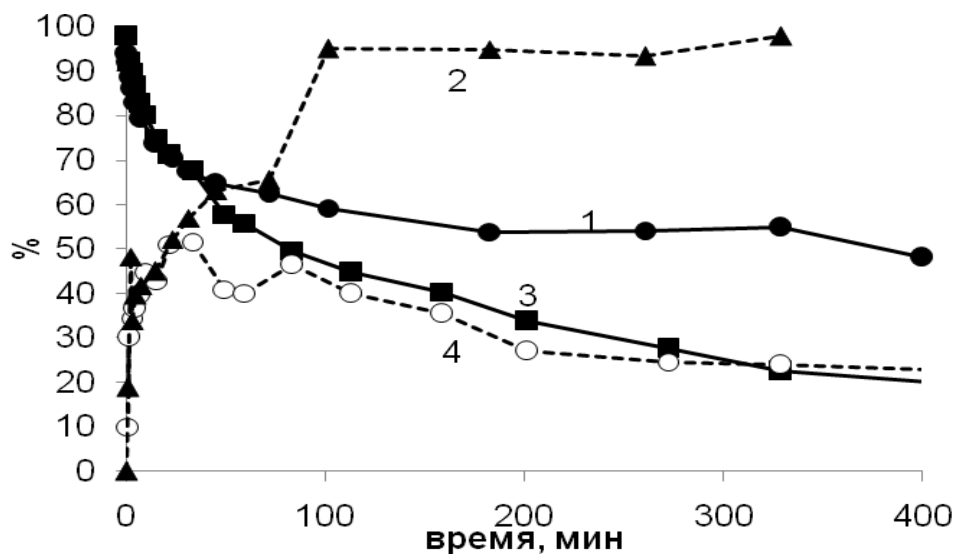


Рис. 4. Зависимость количества стирола (сплошные линии) и [PdBr₄]²⁻ (пунктирные линии) (проценты от максимально возможной в условиях реакции концентрации) от времени в реакции стирола с ангидридом бензойной кислоты при использовании NaBr (1, 2) и NBu₄Br (3, 4) (20 эквивалентов по отношению к PdCl₂)

Из представленных на рис. 4 данных операндо спектроскопического исследования очевидно, что изменение природы добавляемых в систему соединений-источников бромид-ионов слабо влияет как на начальную скорость каталитической реакции, так и на начальную скорость процесса накопления $[\text{PdBr}_4]^{2-}$. При этом характер кинетических кривых этих процессов указывает на то, что комплекс $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, как и в случае реакции Хека с арилгалогенидами, не участвует в основном каталитическом цикле реакции, поскольку в условиях присутствия в растворе значительного количества указанного комплекса каталитическая активность в системе заметно снижается. Это согласуется с общепринятыми представлениями о превращениях катализатора в реакции Хека, согласно которым катализ протекает на комплексах восстановленного палладия [13]. Таким образом, в реакции арилирования стирола ангидридом бензойной кислоты, как и в реакции Хека с арилгалогенидами, образование комплекса $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ является маршрутом дезактивации катализатора. Тем не менее, с учетом одновременного падения его концентрации и скорости каталитической реакции при использовании каталитической системы с добавкой NBu_4Br , можно предположить, что этот маршрут дезактивации не является единственным. В случае протекания катализа на растворенных комплексах палладия (являющегося наиболее вероятным в реакции Хека с арилгалогенидами [14-16]) таким процессом может быть агломерация растворенных молекулярных комплексов палладия с образованием наноразмерных и более крупных частиц металла. Если же катализ протекает на поверхности частиц металлического палладия, дезактивация может быть обусловлена блокированием поверхности катализатора продуктами реакции.

Реакция прямого арилирования индола иодбензолом по С-Н-связи

Реакция арилирования индола иодбензолом проводилась в присутствии безлигандной каталитической системы на основе хлорида палладия (рис. 5).

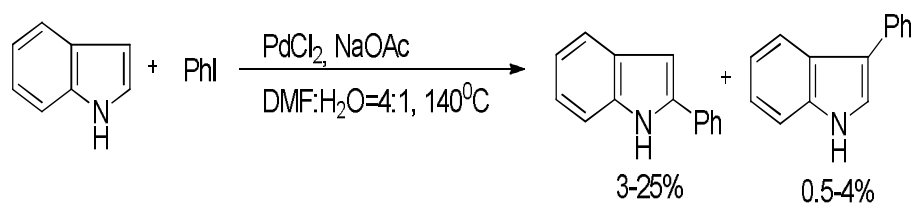


Рис. 5. Схема реакции арилирования индола иодбензолом в присутствии каталитической системы на основе PdCl_2

Уже с первых минут реакционный раствор приобретал характерный для иодидных комплексов палладия (II) красный цвет. Действительно, на основании литературных данных в реакции Хека с иодбензолом при использовании безлигандных каталитических систем [10], в реакционной смеси можно было ожидать появления комплексов $[\text{PdI}_4]^{2-}$. Анализ УФ-спектров реакционной смеси показал наличие максимумов поглощения при 450 и 560 нм, являющихся характерными для последнего (рис. 6). При этом, в УФ-спектрах поглощения других веществ — участников реакции, включая индол и фенилин-

долы (рис. 6), в длинноволновой области отсутствовали максимумы поглощения (наблюдался лишь небольшой рост фонового поглощения), что позволяло напрямую использовать данные, полученные при обработке УФ-спектров реакционной смеси, для расчета концентрации образующегося в реакции $[\text{PdI}_4]^{2-}$ (рис. 7).

Операндо исследование протекания реакции арилирования индола иодбензолом показало, что начальный период характеризовался быстрым ростом концентрации $[\text{PdI}_4]^{2-}$ до 25% от теоретически возможного максимального количества. Увеличение концентрации происходило на фоне максимальной каталитической активности в реакции прямого арилирования индола (рис. 8). Тем не менее, начиная примерно с 5-й минуты реакции, количество $[\text{PdI}_4]^{2-}$ в реакционном растворе снижалось практически до нуля, совпадая с падением скорости каталитической реакции. Однако, следует отметить, что исчезновение $[\text{PdI}_4]^{2-}$ совпадало по времени с практически полной конверсией иодбензола за счет протекания побочных процессов его восстановления до бензола и восстановительного гомосочетания до дифенила. Таким образом, для проверки гипотезы непосредственного участия комплекса $[\text{PdI}_4]^{2-}$ в катализе необходимо было исключить влияние уменьшения концентрации иодбензола. Для этого в реакционную смесь после момента полного расходования иодбензола вводили еще одну его порцию (момент введения обозначен вертикальной стрелкой на рис. 8). После введения сразу начиналась реакция арилирования индола, однако, в УФ-спектрах реакционной смеси довольно длительное время не было зафиксировано образования $[\text{PdI}_4]^{2-}$, и лишь после этого был зафиксирован рост его концентрации в реакционном растворе. В этом случае скорость накопления $[\text{PdI}_4]^{2-}$ была значительно медленней, чем в начале реакции, что позволило экспериментально наблюдать каталитическую активность в отсутствие $[\text{PdI}_4]^{2-}$. Таким образом, полученные данные указывают на то, что комплекс $[\text{PdI}_4]^{2-}$ не принимает непосредственного участия в арилировании индола иодбензолом.

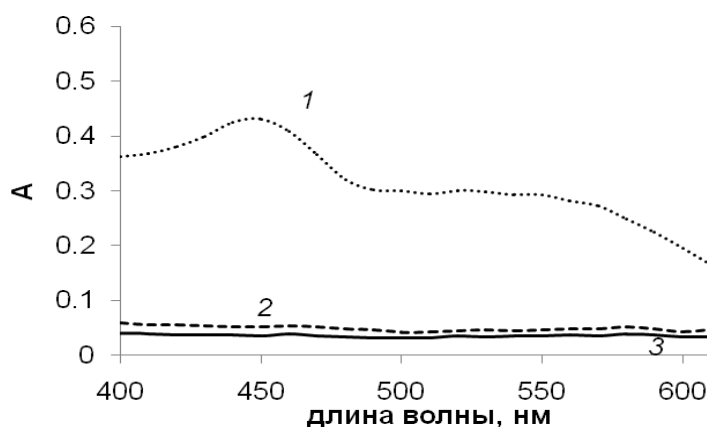


Рис. 6. УФ-спектры растворов $[\text{PdI}_4]^{2-}$ (1), индола (2) и 2-фенилиндола (3). Концентрации $[\text{PdI}_4]^{2-}$, индола и 2-фенилиндола соответствуют выходам 50, 50 и 15 %, соответственно

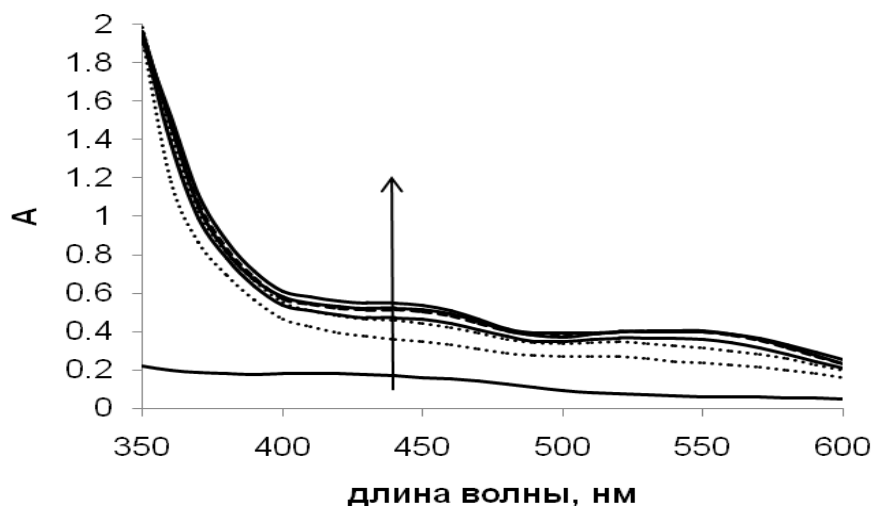


Рис. 7. УФ-мониторинг реакции арилирования индола иодбензолом в присутствии каталитической системы на основе PdCl_2 (стрелкой показаны изменения спектров во времени)

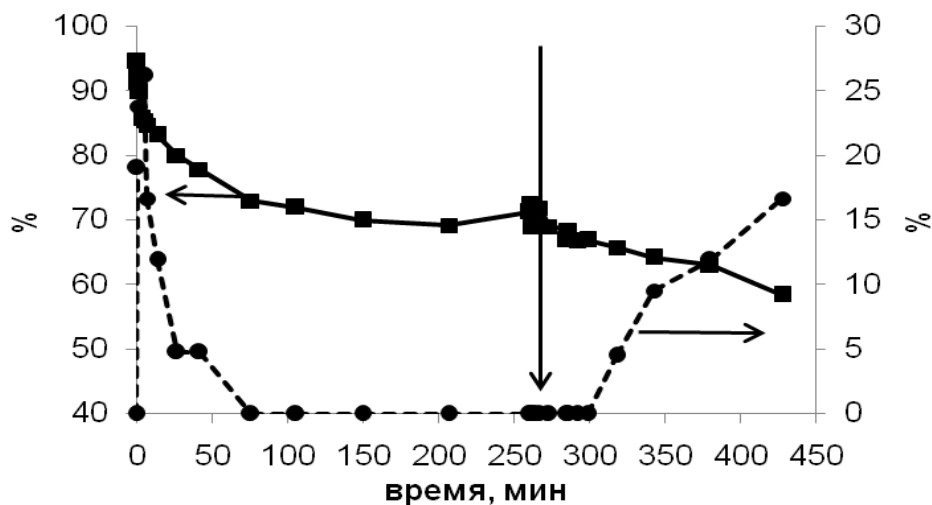


Рис. 8. Зависимости количества индола (сплошные линии) и $[\text{PdI}_4]^{2-}$ (пунктирные линии) (проценты от максимально возможной в условиях реакции концентрации) от времени в реакции арилирования индола иодбензолом в присутствии каталитической системы на основе PdCl_2

Заключение

Путем УФ-спектроскопического операндо исследования с одновременным измерением параметров каталитической активности установлено, что при проведении реакции Хека с ангидридом бензойной кислоты в присутствии

безлигандной каталитической системы с добавкой соединения-источника бромид ионов в реакционной смеси значительная доля палладия (до 90%) переходит в каталитически неактивную форму $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, что сказывается на активности каталитической системы. В свою очередь в реакции арилирования индола по С-Н-связи иодбензолом до 25% загружаемого в систему катализатора в момент максимальной каталитической активности находится в каталитически неактивной форме $[\text{PdI}_4]^{2-}$. Полученные данные позволяют предложить пути повышения эффективности катализатора, в частности, путем применения добавок соединений-восстановителей.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-13-00062 (раздел «Реакция Хека (арилирование стирола ангидридом бензойной кислоты)») и РФФИ № 16-29-10731 (раздел «Реакция прямого арилирования индола иодбензолом по С-Н-связи»).

Литература

1. Seechurn C. J., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — V. 51, № 21. — P. 5062 — 5085.
2. Stephan M. S., Teunissen A. J. J. M., Verzijl G. K. M., de Vries J. G. Heck reactions without salt formation: aromatic carboxylic anhydrides as arylating agents // *Angew. Chem.* — 1998. — V. 37, № 5.- P. 662-664.
3. Jutand A., Negri S., de Vries J. G. Rate and mechanism of the oxidative addition of benzoic anhydride to palladium(0) complexes in DMF // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2002. — V. 2002, № 7. — P. 1711-1717.
4. Шмидт А. Ф., Смирнов В. В. Исследование механизма реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот методом ЯМР // *Кинетика и катализ.* — 2002. — Т. 43, № 2. — С. 215-218.
5. Cano R., Schmidt A. F., McGlacken G. P. Direct arylation and heterogeneous catalysis; ever the twain shall meet // *Chem. Sci.* — 2015. — V. 6. — P. 5338-5346.
6. Rossi R., Lessi M., Manzini C., Marianetti G., Bellina F. Direct (hetero)arylation reactions of (hetero)arenes as tools for the step- and atom-economical synthesis of biologically active unnatural compounds including pharmaceutical targets // *Synthesis.* — 2016. — V. 48. — P. 3821-3862.
7. Huang Y., Lin Z., Cao R. Palladium nanoparticles encapsulated in a metal-organic framework as efficient heterogeneous catalyst for direct C-2 arylation of indoles // *Chem. Eur. J.* — 2011. — V. 17, № 45. — P. 12706-12712.
8. Wang L., Yi W., Cai C. Fluorous silica gel-supported perfluoro-tagged palladium nanoparticles: an efficient and reusable catalyst for direct C-2 arylation of indoles // *Chem. Comm.* — 2011. — № 47. — P. 806-808.
9. Reimann S., Stoetzel, J., Frahm R. and al. Identification of the active species generated from supported Pd catalysts in Heck reactions: an in situ quick scanning EXAFS investigation // *J. Am. Chem. Soc.* — 2011. — V. 133, № 11. — P. 3921-3930.
10. Шмидт А. Ф., Маметова Л. В., Дмитриева Т. В., Шмидт Е. Ю., Ткач В. С. О состоянии палладия в процессе синтеза стирола по Хеку // *Изв. АН СССР. Серия химич.* — 1991. — № 1. — С. 208.
11. Шмидт А. Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В. В., Курохтина А. А. О состоянии палладия в «безлигандных» каталитических системах для реакции Хека с неактивированным бромбензолом // *Кинетика и катализ.* — 2008. — Т. 49, № 5. — С. 669-674.

12. Шмидт А. Ф., Смирнов В. В. Применение ангидридов ароматических кислот в качестве арилирующих агентов в реакции Хека // Кинетика и катализ. — 2000. — Т. 41, № 6. — С. 820-822.
13. The Mizoroki-Heck reaction / Ed. by M. Oestreich. — Hoboken: A John Wiley and Sons, 2009. — 608 p.
14. Phan N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W. On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura couplings — homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review // Adv. Synth. Catal. — 2006. — V. 348, № 6. — P. 609-679.
15. Schmidt A. F., Al Halaiqa A., Smirnov V. V. Interplays between reactions within and without the catalytic cycle of the Heck reaction as a clue to the optimization of the synthetic protocol // Synlett. — 2006. — № 18. — P. 2861-2878.
16. de Vries J. G. A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species // Dalton Trans. — 2006. — № 3. — P. 421-429.

Ларина Е.В., аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, химический факультет, тел. 8-(3952)521062, E-mail tendu90@mail.ru

Курокhtина А.А., кандидат химических наук, доцент, кафедра физической и коллоидной химии, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, химический факультет, E-mail kurokhtina@chem.isu.ru

Ярош Е.В., аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1, химический факультет, E-mail elodia_fassade@mail.ru

Лагода Н.А., аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1, химический факультет, E-mail nalagoda@yandex.ru

Шмидт А.Ф., доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе и международной деятельности, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, химический факультет, тел./факс (3952)-20-13-07, E-mail aschmidt@chem.isu.ru

Larina E.V., Postgraduate Student, Chair of Physical and Colloidal Chemistry, Irkutsk State University, K. Marx Str., 1, Irkutsk, Russia, 664003, Tel. 8 (3952) 521062, E-mail tendu90@mail.ru

Kurokhtina A.A., Candidate of Chemical Sciences, associate Professor, Chair of Physical and Colloidal Chemistry, Irkutsk State University, K. Marx Str., 1, Irkutsk, Russia, 664003, E-mail kurokhtina@chem.isu.ru

Yarosh E.V., Postgraduate Student, Chair of Physical and Colloidal Chemistry, Irkutsk State University, K. Marx Str., 1, Irkutsk, Russia, 664003, E-mail elodia_fassade@mail.ru

Lagoda N.A., Postgraduate Student, Chair of Physical and Colloidal Chemistry, Irkutsk State University, K. Marx Str., 1, Irkutsk, Russia, 664003, E-mail nalagoda@yandex.ru

Schmidt A.F., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chair of Physical and Colloidal Chemistry; Vice-Rector for Research and International Relations, Irkutsk State University, K. Marx str., 1, Irkutsk, Russia, 664003, Tel. 8-(3952)201307, E-mail aschmidt@chem.isu.ru