

Анализ возможностей технологии 3D-печати для развития практических приложений в области синтетической органической химии

Е. Г. Гордеев, Е. С. Дегтярева, В. П. Анаников*

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
E-mail: val@ioc.ac.ru

Показана возможность быстрого производства оптимизированного для конкретных экспериментов химического лабораторного оборудования методом трехмерной печати (3D printing). Продемонстрированы достоинства и недостатки данного подхода для создания химического оборудования из различных конструкционных пластиков и оценена пригодность ряда материалов для химических приложений: PP > PLA > ABS > PETG (PP — полипропилен, PLA — полилактид, ABS — акрилонитрилбутадиенстирол, PETG — полиэтилентерефталат-гликоль). Описанная методика является мощным методом производства как типового, так и уникального химического оборудования, причем метод FDM (Fused Deposition Modeling) уже в настоящее время доступен для повседневного использования в химических лабораториях. Продемонстрированы примеры успешного применения изделий, полученных методом трехмерной печати: выполнены оценка стойкости к растворителям, проверка герметичности и проведены реакции кросс-сочетания *n*-бромтолуола с фенилбороновой кислотой при катализе Pd(OAc)₂ и гидротииолирования алкина тиофенолом при катализе Ni(acac)₂.

Ключевые слова: 3D-печать, метод FDM, лабораторное оборудование, кросс-сочетание, гидротииолирование.

Ключевой особенностью химических исследований является огромное разнообразие реагентов, продуктов и типов самих химических реакций. Большое количество химических превращений открыто в областях органического синтеза^{1,2}, фотохимии³, катализа⁴, науки о материалах⁵ и биотехнологии⁶. Неудивительно, что химические науки нуждаются в чрезвычайном разнообразии лабораторного оборудования для выполнения химических реакций. Для проведения многих химических процессов требуется уникальная посуда и оборудование, производство которых из стекла или металла классическими методами может представлять собой сложную и дорогостоящую задачу.

Изготовление, мытье, повторное использование и хранение посуды и лабораторного оборудования зачастую являются наиболее ресурсоемкими и времязатратными этапами химического исследования. Появление универсальной технологии для быстрого производства лабораторного оборудования может кардинально улучшить ситуацию⁷. С появлением трехмерной (3D) печати активно высказываются предположения о возможном революционном изменении в практической постановке химических экспериментов.

Методология трехмерной печати предполагает создание изделия на основании ее цифровой трехмерной модели. Современные системы автоматизированного проектирования обладают необходимыми возможностями по дизайну трехмерных объектов. По-

этому 3D-печать сокращает до минимума дистанцию между проектом и его реализацией. Создав трехмерную модель будущего изделия, можно сразу запустить ее автоматическое изготовление из выбранного материала.

Использование одноразовой лабораторной посуды (нет мытья и хранения) упростит и удешевит химический синтез. С одной стороны, трехмерная печать позволяет быстро и массово производить однотипную лабораторную посуду, такую как пробирки, колбы, стаканы, кюветы и др. За один рабочий день может быть сделано около сотни или даже более (в зависимости от размера) таких изделий. С другой стороны, трехмерная печать дает возможность значительно ускорить и удешевить производство сложных химических реакторов уникальной конструкции, изготовление которых другими методами либо слишком сложно, либо неоправданно дорого. Итак, химики перестают быть ограниченными в своей работе только коммерческим лабораторным оборудованием и могут создавать его самостоятельно, подстраивая под особенности конкретного эксперимента⁸.

У многих исследователей возникает вопрос, действительно ли 3D-печать принесет новое измерение в лабораторные химические приложения?

В данной работе протестирована наиболее широко распространенная и доступная технология трехмерной печати — наплавление полимерной нити (FDM — Fused Deposition Modeling) для практических химических исследований. Для этой технологии

пригоден почти любой термопластичный полимер, и в настоящее время доступен относительно широкий спектр недорогих материалов, что позволяет выбрать материал, наиболее подходящий для конкретной химической задачи. Кроме того, FDM 3D-принтеры обладают простой конструкцией, удобны в обслуживании и являются наиболее дешевыми устройствами для трехмерной печати. Нами протестированы наиболее широко распространенные пластики для FDM-печати: PLA (полилактид), ABS (акрилонитрилбутадиенстирол), PETG (полиэтилентерефталат-гликоль) и PP (полипропилен).

В пластиковой FDM-посуде были проведены важнейшие реакции образования связей углерод—углерод и углерод—гетероатом, в частности, реакция кросс-сочетания Сузуки—Мияуры, катализируемая ацетатом палладия $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, и гидротииолирование алкинов, катализируемое ацетилацетонатом никеля $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Эти химические превращения являются мощным инструментом для получения сложных органических веществ с атомарной точностью^{1,2}.

Обсуждение полученных результатов

Технология 3D-печати. Трехмерная печать основана на аддитивном принципе. В технологии FDM-печати материал в виде тонкого прутка (как правило, диаметром 1.75 или 3.00 мм), намотанного на катушку, подается в экструдер. В экструдере, нагретом до заданной температуры, термопластичный полимер переходит в вязкотекучее состояние и в виде тонкой нити выдавливается из сопла. Экструдер перемещается над платформой, на которой происходит построение модели слой за слоем. Таким способом для реализации данной работы нами было создано типовое химическое лабораторное оборудование (рис. 1 и 2). Высота слоя в некоторой степени определяет про-

странственное разрешение печати: чем меньше высота слоя, тем более мелкие детали могут быть воспроизведены в изделии. Например, даже относительно большая высота слоя (0.2 мм) позволяет создать крупную работоспособную резьбу для навинчивания крышек пробирок и обеспечения герметичности пробирки в ходе эксперимента (см. рис. 2, *b, c*).

Таким образом, наш опыт показал, что трехмерная печать является простым и удобным методом для применения в повседневной практике химической лаборатории. Целью следующего этапа нашей работы стало изучение пригодности лабораторного оборудования, созданного методом FDM, для химического эксперимента. Для тестирования устойчивости пластиков в условиях синтеза и проведения химических реакций был выбран формат пробирок как наиболее распространенный, простой и удобный тип лабораторного оборудования, использующегося в подавляющем большинстве химических лабораторий (см. рис. 2). Для изготовления пробирок методом FDM использовались четыре различных материала: ABS, PETG, PLA и PP (см. рис. 2). Реакции кросс-сочетания и гидротииолирования проводили в пробирках с завинчивающимися крышками, которые снабжены прокладками для лучшей герметичности (см. рис. 2, *b, c*).

Для оценки пригодности изготовленной методом трехмерной печати посуды были проведены три типа испытаний: а) оценка химической стойкости к растворителям; б) проверка герметичности под давлением и в вакууме; в) проведение химических реакций.

Химическая устойчивость лабораторной FDM-посуды. В данной работе показано влияние химических растворителей на лабораторную посуду, созданную с помощью FDM-технологии, в условиях химического эксперимента. Для этого были напечатаны пробирки с крышками (см. рис. 2, *a*) из пластиков ABS, PLA, PP и PETG.

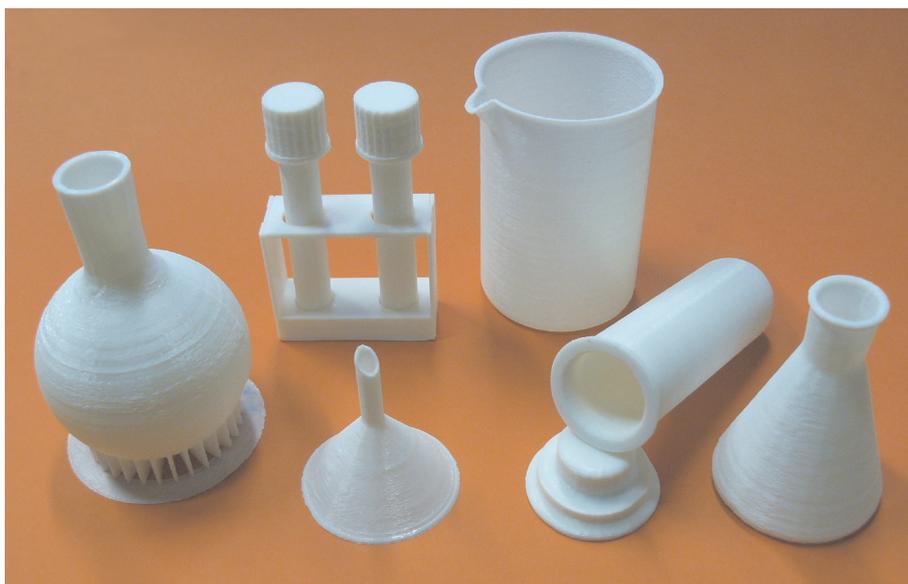


Рис. 1. Примеры лабораторного оборудования, созданного методом FDM 3D-печати из PLA и используемого в повседневной практике: коническая колба, круглая колба, воронка, пробирки, химический стакан.

Примечание. Рисунки 1 и 2 в цветном изображении даны на сайте e-library: <http://elibrary.ru/contens.asp?titleid=7833>.

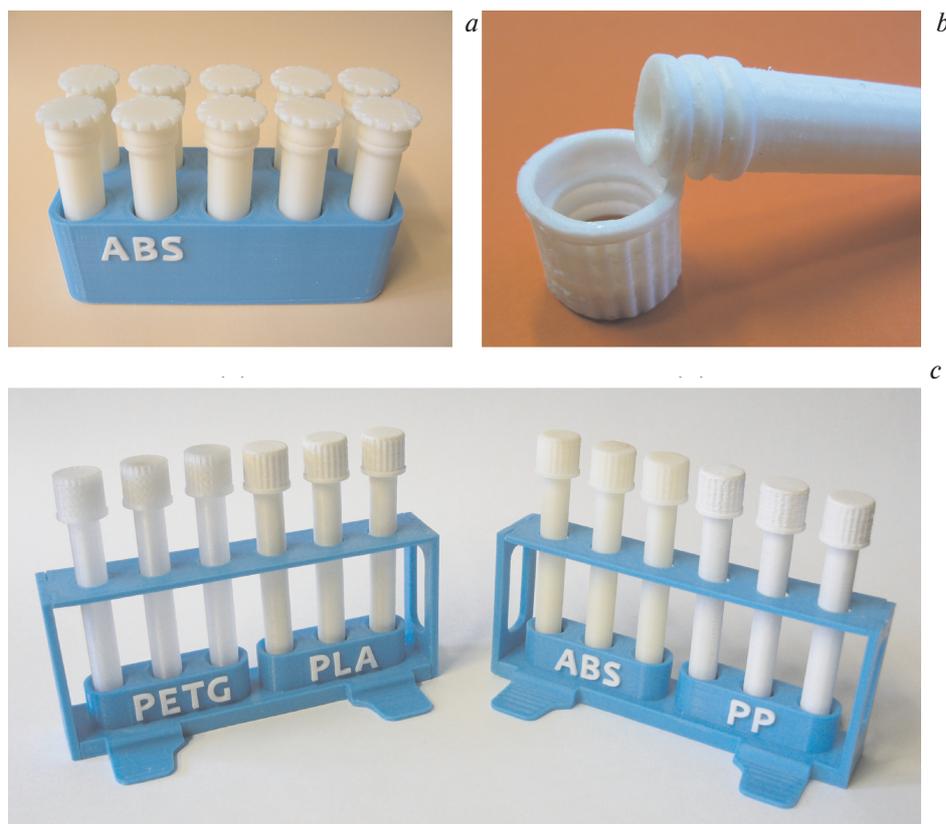


Рис. 2. Различные типы пробирок, использованные в экспериментах по кросс-сочетанию: (а) короткие пробирки с безрезьбовыми крышками; (b) резьба на внешней стороне пробирки и в крышке, созданная методом 3D-печати; (c) удлиненные пробирки из различных материалов с завинчивающимися крышками.

Пробирки заполняли растворителями, которые перемешивали 1 ч при -20 или 50 °С. Затем растворитель из пластиковых пробирок переливали в колбу и упаривали, а колбу взвешивали — привес показывал количество пластика, перешедшего в растворитель. Степень взаимодействия пластика с растворителем служит показателем пригодности материала для химических экспериментов в различных средах (табл. 1).

Таблица 1. Устойчивость^а пластиковых пробирок к растворителями (50 °С, 1 ч)

Растворитель	ABS	PLA	PP	PETG
Ацетон	– ^б	±	±	+
Ацетонитрил (MeCN)	– ^б	–	+	+ ^с
Вода	+	+	+	+ ^с
Гексан	+	+	±	+ ^с
Диметилсульфоксид (DMCO)	–	±	+	–
Дихлорметан (CH ₂ Cl ₂)	– ^б	–	±	–
Диэтиловый эфир ^с	+	+	+	+ ^с
Тетрагидрофуран (ТГФ)	– ^б	–	±	–
Толуол	–	±	±	±
Этанол (EtOH)	+	+	+	+

^а Пластик не подходит для экспериментов с растворителем (–); ограниченно пригодны: 2–7 мг пластика растворилось в ходе эксперимента (±); химически устойчив: растворитель не влиял на пластик (+). ^б -20 °С, 1 ч. ^с Растворитель частично просочился сквозь стенки пробирки.

Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют, что в этом ряду нет универсального термoplastического материала, который был бы абсолютно устойчивым во всех растворителях. При -20 °С пробирки из ABS растворяются в большинстве органических растворителей (в ацетоне, MeCN, CH₂Cl₂ и ТГФ), а при 50 °С стенки пробирки размягчились при воздействии DMCO и толуола. Вода, гексан, диэтиловый эфир и этанол не растворяют пластики и поэтому относятся к мягким растворителям, эти растворители подходят для проведения реакций в пробирках из любого протестированного материала (ABS, PETG, PLA, PP).

Пробирки из PLA растворялись в дихлорметане и ТГФ, а в ходе эксперимента с ацетонитрилом при 50 °С они теряли жесткость и ломались. При -20 °С этот эффект не был так ярко выражен и пробирки не теряли своих физических свойств, поэтому изделия из PLA можно применять с использованием MeCN без нагревания.

Пробирки из PETG растворились только в хлористом метиле и ТГФ, однако в ходе исследований возникла другая проблема — растворитель просачивался сквозь стенки пробирки. Данное явление связано со спецификой самой FDM-технологии трехмерной печати: нити PETG при печати укладываются друг на друга слоями и, по-видимому, не сплавляются достаточно для того, чтобы образовывать полностью монолитную стенку при рекомендуемых для дан-

ного материала параметрах печати. В результате этого получаемое изделие сохраняет пористую структуру, а растворитель вытекает через микропоры.

Наилучшую химическую устойчивость по отношению к испытанным растворителям проявили пробирки из РР. Однако и у этого материала есть недостатки, такие как усадка изделий в ходе печати и необходимость их дальнейшей механической обработки для обеспечения размерной точности. После механической доработки изделия содержали мелкую легко налипавшую к стенкам изделия полипропиленовую стружку, которая подчас трудно удаляется полностью.

Герметичность лабораторной FDM-посуды. Одним из важнейших свойств любого химического оборудования, определяющего его пригодность для повседневных химических экспериментов, является герметичность. Поэтому было проведено исследование герметичности напечатанных пробирок. Герметичность проверяли при избыточном давлении 1 бар, создаваемом воздушным компрессором, и в вакууме 30 мбар, создаваемом роторным испарителем (для оценки способности пробирок удерживать вакуум в ходе упаривания растворителя). Изделия из PETG оказались негерметичны в обоих случаях, тогда как изделия из ABS, PLA и РР во всех опытах продемонстрировали высокую герметичность.

Оказалось, что не только тип материала и толщина стенок изделия, но и форма влияют на герметичность посуды. В частности, круглодонные колбы объемом 50 мл, выполненные из полипропилена и PETG, были негерметичны как в экспериментах по вакуумированию, так и при удерживании избыточного давления. Негерметичность колб связана в первую очередь с высокой пористостью материала у сферического дна и в области крепления горлышка колбы, тогда как экваториальная часть колбы обладает достаточной монолитностью материала.

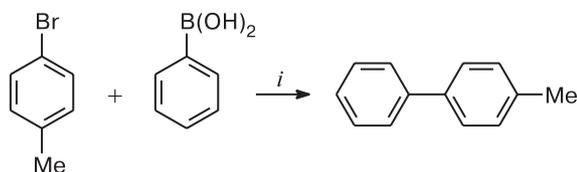
Причиной негерметичности всех изделий является их слоистая структура. Чтобы избавиться от этого недостатка, было проведено оплавление материала при термической постобработке. Однако нагревание круглых полипропиленовых колб при 200 °С привело к неполному исчезновению микропористости и изделие осталось негерметичным.

Таким образом, наилучшие параметры герметичности продемонстрировали изделия цилиндрической формы из пластиков ABS и PLA.

Химические реакции в лабораторной FDM-посуде. Следующим этапом исследования стало применение напечатанных пробирок в химическом синтезе. В качестве модельной реакции было выбрано кросс-сочетание Сузуки—Мияуры (схема 1), поскольку оно протекает в аэробных условиях в водно-спиртовой среде, а в качестве катализатора выступают наночастицы палладия. Для достоверности получаемых результатов данная реакция должна проводиться в посуде, не содержащей даже следовых количеств металла, для чего необходимо тщательно отмывать посуду после каждого использования или же применять ее один раз⁹, что становится возможным при внедрении тех-

нологии 3D-печати в лабораторную практику. Реакцию проводили в пробирках с завинчивающимися крышками (см. рис. 2, *b, c*) из стекла, ABS, РР, PETG и PLA.

Схема 1



i. Pd(OAc)₂ (2 мол.%), Et₃N (2 экв.), EtOH, 40 °С, 5 ч.

Реакция протекала при нагревании в термоблоке с магнитной мешалкой в течение 5 ч. Визуальный контроль за ходом реакции был осложнен тем, что только пробирки из PETG частично прозрачны, в то время как пробирки из остальных пластиков непрозрачны. После окончания реакции 50 мкл реакционной массы отобрали в ампулу с CDCl₃ для анализа методом спектроскопии ЯМР. Измеренная степень конверсии для всех случаев составила >90%, но выход продукта оказался максимальным в стеклянных пробирках (79%), и он значительно превосходил выход продукта в пластиковых пробирках (42—54%, табл. 2). Исследование реакционной массы методом ГХ-МС показало, что в пластиковых пробирках в растворе практически отсутствовал *n*-бромтолуол, в то время как трифенилбороксин присутствовал в значительном количестве. Вероятнее всего, это вызвано сорбционной активностью пластиков по отношению к *n*-бромтолуолу, что обусловило падение выхода продукта реакции. При планировании эксперимента в пластиковой посуде такое явление должно учитываться, а его влияние может быть уменьшено при использовании избытка сорбирующегося реагента. Следует отметить, что реакционная масса после проведения реакции в пробирке из РР практически не содержала палладиевых частиц — катализатор адсорбировался на стенках пробирки.

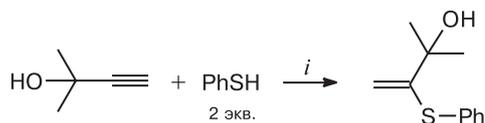
В качестве второй модельной реакции использовали гидротиирование алкинов¹⁰ с Ni(acac)₂ в роли катализатора (схема 2). Эту реакцию проводили в более агрессивной по отношению к пластиковым мате-

Таблица 2. Конверсия *n*-бромтолуола и выход продукта в реакции Сузуки—Мияуры (см. схему 1)

Материал	Конверсия	Выход
	%	
Стекло	96	79
ABS	94	54
PETG	94	53
PLA	95	50
PP	93	42

риалам среде — в толуоле, поэтому пластик ABS оказался непригодным для ее проведения: реакционная масса вследствие частичного растворения пластика представляла собой густую липкую смесь, из которой извлечь продукт реакции при экстракции петролейным эфиром не удалось.

Схема 2



i. Ni(acac)₂ (2 мол.%), толуол, 40 °С, 3 ч.

Интересный результат получен в ходе проведения эксперимента в пластиковой пробирке из PLA: реакционная масса содержала аморфный крупнодисперсный осадок, который легко удалялся фильтрованием, что существенно облегчило процедуру выделения продукта.

Значения степени конверсии для реакции в пробирках также связаны с сорбцией пластиками реагентов (табл. 3). Однако влияние этого эффекта было уменьшено благодаря использованию двукратного избытка тиофенола и выход продукта, например в PP-пробирке, незначительно отличался от полученного в стекле.

Технология трехмерной печати может найти широкое применение в химической лаборатории и стать универсальным инструментом для создания не только стандартной посуды (пробирки, колбы), но и более сложного, уникального оборудования. Эта возможность позволяет решить нестандартные задачи, которые ранее требовали больших временных и материальных затрат. Данная работа направлена на изучение применимости лабораторной посуды, созданной методом наплавления пластиковой нити (FDM), с целью выяснения возможных эксплуатационных трудностей и учета их в дальнейшем. Используемые в настоящей работе пробирки являются лишь удобным «форматом» для предварительного тестирования

Таблица 3. Конверсия тиофенола и выход продукта в реакции гидротииолирования алкинов (см. схему 2)

Материал	Конверсия	Выход
	%	
Стекло	68	47
ABS	—*	—
PETG	71	27
PLA	82	37
PP	82	44

* ABS растворяется в толуоле.

материалов, распространенных для трехмерной печати методом FDM.

Нами показано, что все изученные пластики подходят для применения в водно-спиртовых средах, поэтому технология трехмерной печати может найти широкое применение в биологии и медицине, особенно если необходима одноразовая посуда небольшого размера: массивы кювет, виал, бюксов и пр. В более агрессивных средах нужно использовать материалы с высокой химической стойкостью (PP). В случае, когда термопластичный материал был устойчивым в условиях реакции, полученные результаты практически не отличались от результатов в стекле. Следует также отметить, что такие материалы, как PLA и ABS, больше подходят для трехмерной печати, поскольку получаемые модели обладают высокой размерной точностью, монолитностью и требуют минимальной механической доработки, тогда как PP дает значительную усадку, что приводит к отличию размеров напечатанного изделия от размеров его компьютерной модели.

Как следует из общей оценки (табл. 4), полипропилен является наиболее подходящим материалом для проведения химических экспериментов из-за наибольшей инертности по отношению к химическим реагентам; PLA обладает меньшей химической стойкостью, однако изделия из PLA характеризуются лучшими свойствами: в них почти отсутствуют поры и они герметичны, материал не дает значительной усадки и удобен для дополнительной механической обработки. Хотя изделия из PETG частично прозрачны и это их несомненное преимущество, слоистая структура, получаемая при печати, затрудняет применение напечатанной из PETG посуды вследствие ее высокой пористости. Низкая химическая устойчивость ABS значительно ограничивает его применимость в химии. В результате можно сделать вывод, что PP и PLA являются гораздо более подходящими плас-

Таблица 4. Общая оценка применимости лабораторной FDM-посуды для проведения химических экспериментов

Способ использования	PP	PLA	ABS	PETG
«Мягкие» растворители ^a	+	+	+	±
Агрессивные растворители ^b	+	—	—	—
Давление/вакуум	±	+	+	—
Химические реакции в «мягких» растворителях	+	+	+	+
Химические реакции в агрессивных растворителях	+	+	—	±
Общая оценка	Хорошо	Хорошо	Удовлетворительно	Удовлетворительно

^a «Мягкие» растворители: Et₂O, EtOH, гексан, H₂O.

^b Агрессивные растворители: ацетон, MeCN, CH₂Cl₂, ТГФ, толуол, ДМСО.

тиками для печати лабораторного оборудования, чем ABS или PETG. Общий ряд функциональности пластиков для химических приложений выглядит следующим образом: PP > PLA > ABS > PETG.

Для дальнейшего развития следует отметить следующие недостатки использования лабораторной посуды, созданной методом FDM-печати:

- пластиковая посуда непрозрачная, что затрудняет наблюдение за ходом реакции;
- некоторые изделия, в частности, из PETG и PP, негерметичны, и растворитель просачивается сквозь слой материала;
- данные о химической устойчивости материалов, доступных для 3D-печати, лимитированы, поэтому перед экспериментом необходимо проверять влияние реагентов на материалы;
- даже если сам материал не разрушается под воздействием химического реагента, в ходе эксперимента может быть выяснено, что реагент выводится из реакции вследствие высокой сорбционной способности пластика;
- иногда возникают трудности при перемешивании реакционной массы, поскольку даже при незначительном размягчении материала якорь магнитной мешалки увязает в пластике и перестает выполнять свою функцию;
- свойства одного и того же типа пластика могут заметно различаться в зависимости от производителя, поэтому в каждом случае следует проводить тестирование материала в ряде модельных экспериментов.

Вне всяких сомнений, стремительное развитие технологии 3D-печати, происходящее в настоящее время, позволит значительно ее усовершенствовать, и в ближайшем будущем можно ожидать активного использования дизайнерского лабораторного оборудования в химических исследованиях не только из пластика, но также из металлических сплавов и даже стекла¹¹.

Экспериментальная часть

Использовали пластики PLA, ABS («ESUN») и PETG, PP («FL-33»).

3D-Печать. Все изделия произведены методом наплавления пластиковой нити (FDM) с помощью принтера «Picaso 3D Designer Pro 250». Диаметр исходной пластиковой нити во всех случаях равнялся 1.75 мм, высота слоя (разрешение по оси Z) 0.2 мм, коэффициент подачи 0.9–1.0, скорость печати 45 мм·с⁻¹, заполнение 100%.

Для пластика PLA температура экструдера (T_e) составляла 210 °С, температура стола (T_t) 50 °С; в ходе печати использовалось охлаждение с помощью вентилятора, установленного на экструдере принтера. Для пластика ABS $T_e = 230$ °С, $T_t = 100$ °С. Для пластика PETG $T_e = 210$ °С, $T_t = 50$ °С. Для PP $T_e = 240$ °С, $T_t = 90$ °С и охлаждение не использовалось. Общее время печати всех изделий, показанных на рисунке 1, составило ~9 ч.

Для настройки параметров печати и генерирования G-кода использовали программный пакет «Repetier-Host 1.5.6».¹²

Испытания устойчивости изделий к действию растворителей. В пластиковые пробирки заливали 3 мл растворителя,

растворитель перемешивали 1 ч при ~20 или при 50 °С. Затем весь растворитель выливали в колбу и растворитель упаривали. В результате в случаях, когда пластик растворялся, после упаривания растворителя оставался сухой остаток, массу которого измеряли.

Проверка герметичности изделий. А) Избыточное давление 1 бар. Пластиковые пробирки или колбы подсоединяли к воздушному компрессору и опускали в воду. Создаваемое компрессором избыточное давление устанавливали на значение 1 бар. Появление пузырьков воздуха после включения компрессора позволяло определить места расположения пор. Б) Вакуумирование пробирок. Пластиковые пробирки подсоединяли к роторному испарителю, после чего создавалось разрежение 20–30 мбар. Пробирка считалась герметичной, если значения показаний вакуумметра не изменялись в течение 15 мин.

Реакции кросс-сочетания. 4-Бромтолуол (0.5 ммоль, 0.086 г) добавили к раствору фенилбороновой кислоты (0.6 ммоль, 0.073 г), Et₃N (1 ммоль, 0.101 г) и Pd(OAc)₂ (0.01 ммоль, 0.002 г) в 1 мл EtOH. Реакцию проводили в течение 5 ч при 40 °С. Затем осадок отделили с помощью центрифугирования, а органическую фазу отобрали при помощи пипетки Пастера. Осадок дополнительно промыли этанолом (2×1.5 мл). Затем растворитель упарили. Выход продукта рассчитан с помощью спектра ЯМР ¹H, триметил-(фенил)силан использовали как внутренний стандарт.

Реакция гидротиирования. Реакцию проводили по известной методике¹³, но с применением толуола в качестве растворителя. Раствор 2-метил-3-бутин-2-ола (1 ммоль, 0.084 г) и Ni(acac)₂ (0.02 ммоль, 0.005 г) в 0.4 мл толуола охладили при перемешивании до 10 °С. Затем к раствору добавили тиофенол (2 ммоль, 0.220 г), после чего пробирку продули аргоном и закрыли. Реакцию проводили при 40 °С в течение 3 ч. Далее реакционную массу отфильтровали через цеолит для отделения катализатора, а непрореагировавшие исходные реагенты отогнали в вакууме.

Авторы выражают благодарность Ф. А. Кучерову и С. С. Залесскому за помощь в проверке герметичности изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00126).

Список литературы

1. В. П. Анаников, Л. Л. Хемчян, Ю. В. Иванова, В. И. Бухтияров, А. М. Сорокин, И. П. Просвирин, С. З. Вацадзе, А. В. Медведько, В. Н. Нуриев, А. Д. Дильман, В. В. Левин, И. В. Коптюг, К. В. Ковтунов, В. В. Живонитко, В. А. Лихолобов, А. В. Романенко, П. А. Симонов, В. Г. Ненайденко, О. И. Шматова, В. М. Музалевский, М. С. Нечаев, А. Ф. Асаченко, О. С. Морозов, П. Б. Джеваков, С. Н. Осипов, Д. В. Воробьева, М. А. Топчий, М. А. Зотова, С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносов, А. А. Ремпель, А. А. Валеева, А. Ю. Стахеев, О. В. Турова, И. С. Машковский, С. В. Сысолятин, В. В. Малыхин, Г. А. Бухтиярова, А. О. Терентьев, И. Б. Крылов, *Успехи химии*, 2014, **83**, 885 [V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, Yu. V. Ivanova, V. I. Bukhtiyarov, A. M. Sorokin, I. P. Prosvirin, S. Z. Vatsadze, A. V. Medved'ko, V. N. Nuriev, A. D. Dilman, V. V. Levin, I. V. Koptuyug, K. V. Kovtunov, V. V. Zhivonitko, V. A. Likhobolov, A. V. Romanenko, P. A. Simonov, V. G. Nenajdenko, O. I. Shmatova, V. M. Muzalevskiy, M. S. Nechaev, A. F. Asachenko, O. S. Morozov, P. B. Dzhevakov, S. N. Osipov, D. V. Vorobyeva, M. A. Topchiy, M. A. Zotova, S. A.

- Ponomarenko, O. V. Borshchev, Yu. N. Luponosov, A. A. Rempel, A. A. Valeeva, A. Yu. Stakheev, O. V. Turova, I. S. Mashkovsky, S. V. Sysolyatin, V. V. Malykhin, G. A. Bukhtiyarova, A. O. Terent'ev, I. B. Krylov, *Russ. Chem. Rev.*, 2014, **83**, 885].
- И. П. Белецкая, В. П. Анаников, *Журн. орган. химии*, 2015, **51**, 159 [I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2015, **51**, 145].
 - K. Szaciiowski, W. Macyk, A. Drzewiecka-Matuszek, M. Brindell, G. Stochel, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2647; K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H.-J. Freund, *Chem. Rev.* 2006, **106**, 4301; V. Ramamurthy, S. Gupta, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 119; F. R. Baptista, S. A. Belhout, S. Giordani, S. J. Quinn, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 4433.
 - C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5322; A. V. Gulevich, A. S. Dudnik, N. Chernyak, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 3084; Y. Yamamoto, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4736; K. C. Nicolaou, C. R. H. Hale, C. Nilewski, H. A. Ioannidou, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5185; L. Ackermann, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1315; J. Magano, J. R. Dunetz, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2177; J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1713; G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1746; G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 681; S. F. Rach, F. E. Kuhn, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 2061; B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2921.
 - P. K. Sudeep, T. Emrick, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2870; A. W. Castleman, Jr., S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2664; F. Zaera, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 621; X. Liu, J. Qiu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8714; Y. Tao, M. Li, J. Ren, X. Qu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8636; H. Arjmandi-Tash, L. A. Belyaeva, G. F. Schneider, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 476; E. O. Pentsak, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3806; E. O. Pentsak, A. S. Kashin, M. V. Polynski, K. O. Kvashnina, P. Glatzel, V. P. Ananikov, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 3302; E. O. Pentsak, V. P. Ananikov, *Mendeleev Commun.*, 2014, **4**, 327.
 - W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5793; L. Tang, Y. Wang, J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6954; L. Zhang, L. H. L. Lua, A. P. J. Middelberg, Y. Sun, N. K. Connors, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8608; F. Wu, C. Dekker, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 268; A. S. Kashin, K. I. Galkin, E. A. Khokhlova, V. P. Ananikov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 2161.
 - M. D. Symes, P. J. Kitson, J. Yan, C. J. Richmond, G. J. T. Cooper, R. W. Bowman, T. Vilbrandt, L. Cronin, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 349.
 - V. Dragone, V. Sans, M. H. Rosnes, P. J. Kitson, L. Cronin, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 951; P. J. Kitson, R. J. Marshall, D. Long, R. S. Forgan, L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 12723.
 - A. S. Kashin, V. P. Ananikov, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 11117.
 - E. S. Degtyareva, J. V. Burykina, A. N. Fakhruddinov, E. G. Gordeev, V. N. Khrustalev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 7208; V. P. Ananikov, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1964.
 - J. Klein, M. Stern, G. Franchin, M. Kayser, C. Inamura, D. Shreya, J. C. Weaver, P. Houk, P. Colombo, M. Yang, O. Neri, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2015, **2**, 92.
 - Repetier-Host v. 1.5.6.*, 2011-2015, Hot-World GmbH&Co. KG, Willich, Germany, <http://www.repetier.com>.
 - V. P. Ananikov, N. V. Orlov, I. P. Beletskaya, *Organometallics*, 2006, **25**, 1970.

Поступила в редакцию 8 февраля 2016;
после доработки — 16 марта 2016