

TOTALLY DEFINED CATALYST

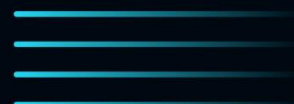
	ID of NP	Size, nm	Location
#	4758	12.2	123,458,702
#	4759	11.5	109,356,812
#	4760	14.8	146,471,732
#	4761	10.4	138,425,744
#	searching ...		



# ГОДОВОЙ ОТЧЕТ

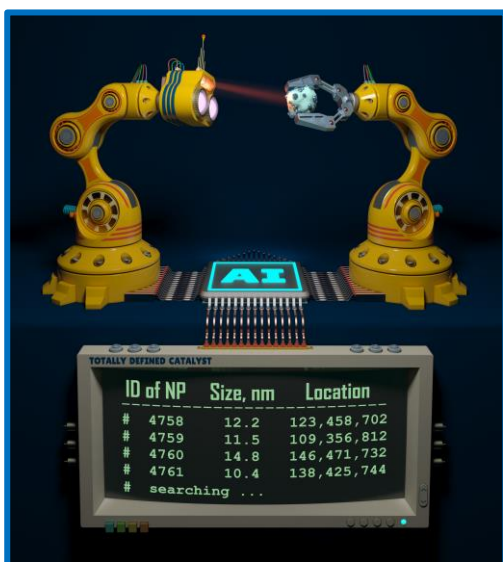
научной школы академика В.П. Ананикова

# 2022



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2022 ГОД .....	3
КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ .....	4
ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ.....	37
УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ .....	40
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2022.....	43



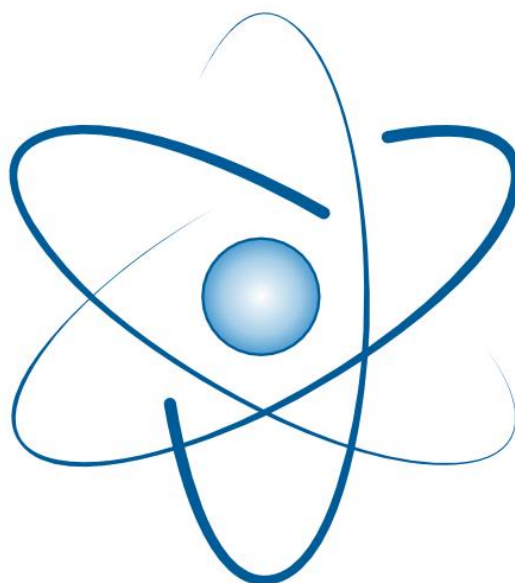
*Иллюстрация на обложке: "В поисках определенности"*

Иллюстрация в метафорической форме показывает процесс полного описания отдельной каталитически-активной наночастицы, покрытой кластерами палладия, с помощью электронной микроскопии и методов машинного обучения. Центральными объектами сцены являются два робота, один из которых удерживает наночастицу и регистрирует ее положение, тогда как другой робот выполняет локализацию кластеров металла на ее поверхности. Данные, полученные обоими роботами, направляются на обработку методами машинного обучения в процессор, после чего результаты анализа выводятся на дисплей, изображенный в нижней части иллюстрации. В результате исследования все кластеры металла на поверхности частицы оказываются идентифицированы. Использование образов роботов,

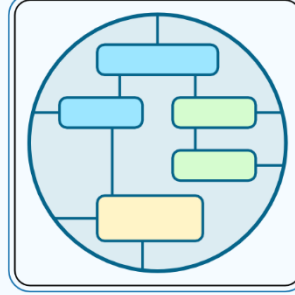
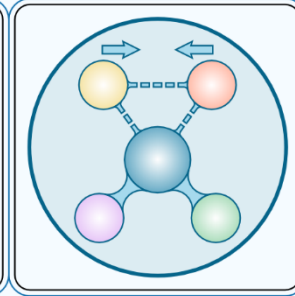
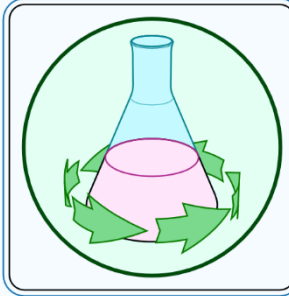
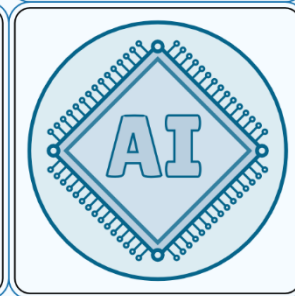
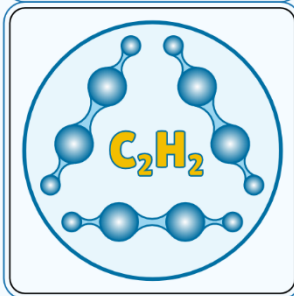
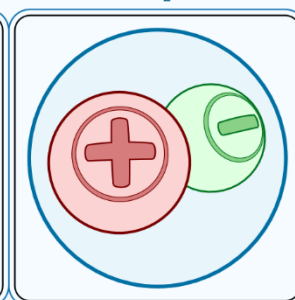
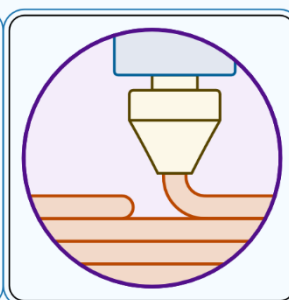
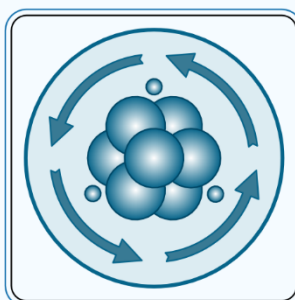
микросхемы и компьютерного дисплея подчеркивает автоматическую природу анализа, ее машинную сущность, в основе которой лежит искусственный интеллект, что придает изображению когнитивный аспект, то есть дает неподготовленному зрителю представление о сущности такого анализа. Для развития эмоциональной составляющей произведения используется олицетворение - наделение одного из роботов чертами живого существа: оформленной и четко отличимой от «тела» головы, на которой расположены камеры-глаза и пучок антенн. В результате этого зритель начинает воспринимать изображенных роботов не как объекты предметной визуализации, а как одушевленных персонажей, участвующих в совместном исследовании. Элементами эстетического аспекта иллюстрации являются использование однородного темного фона и локального направленного освещения, позволяющими создать изобразительный акцент на объектах сцены. Кроме этого, темный фон эффектно выделяет множество источников света, использованных в иллюстрации, что характерно для произведений изобразительного искусства, посвященных высоким технологиям, а также дает возможность применения объемного освещения, которое делает видимой траекторию «сканирующего луча» одного из роботов. Автор иллюстрации к.х.н. Е. Г. Гордеев (2022).

## ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2022 ГОД

Приглашённые и пленарные доклады на конференциях	16
Устные доклады на конференциях	25
Стендовые доклады	25
Всего публикаций	33
Из них публикаций Web of Science	33
Из них Q1 по классификации Web of Science	15
Из них Q1 по классификации Scimago Journal Rank	30
Сумма импакт-факторов всех статей (по Web of Science)	310
Средний импакт-фактор на статью (по Web of Science)	9.4

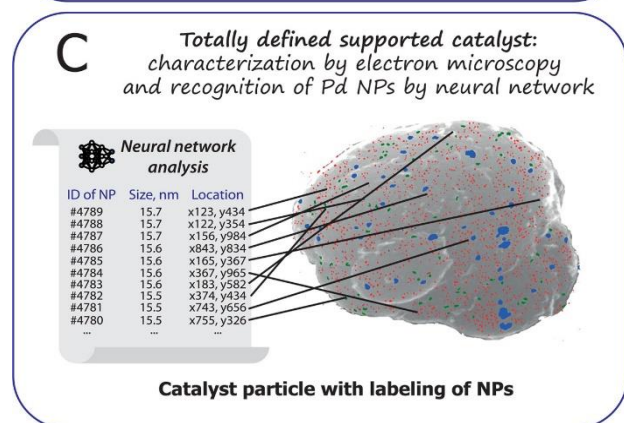
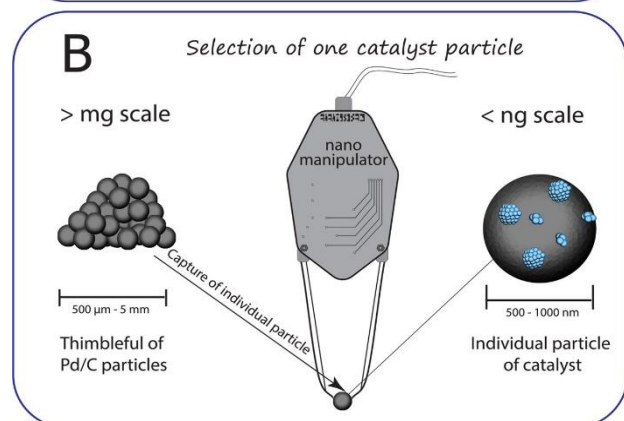
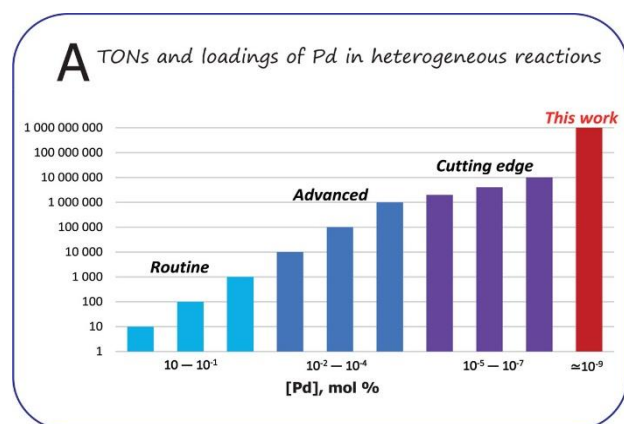


# КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ



## КОНЦЕПЦИЯ ПОЛНОСТЬЮ ОПРЕДЕЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА: КОМБИНАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ РАСКРЫВАЕТ НЕОБЫЧАЙНУЮ АКТИВНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ Pd/C

Традиционно исследователи делят катализаторы на гомогенные и гетерогенные. Первый тип катализаторов представляет собой индивидуальное вещество, имеющее конкретную химическую формулу и структуру (например, галогенид платины, комплекс палладия и т.п.) и все молекулы



**Рисунок 1.** (А) Сравнение активности гетерогенных катализаторов, опубликованных ранее и в описываемой работе; (Б) схематичный захват индивидуальных частиц катализатора наноманипулятором; и (С) обработка полученных данных нейронной сетью для полного описания катализатора по расположению и прочим характеристикам наночастиц.

гомогенного катализатора идентичны между собой. Исследователь может получить 100 г катализатора, а на анализ (ЯМР, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ) взять всего 10 мг (0,01% от общей массы) и определить точную структуру полученного соединения. Оставшееся вещество (99,99 %) будет в точности соответствовать структуре, определенной ранее из небольшой его части. Но второй тип катализаторов, гетерогенный, таким свойством не обладает. Например, при осаждении наночастиц палладия на графит, никакой закономерности во взаимном расположении/размере частиц наблюдать не будет. Это можно сравнить с разбрасыванием зерен на столе. Если сделать 100 бросков по 1000 зерен за раз мы получим 100 разных комбинаций взаимного расположения зерен, даже общее их количество раз от раза может отличаться, поскольку часть может упасть со стола. Так и при осаждении наночастиц металла на носитель будет варьироваться форма, размер, общее количество наночастиц на отдельных микрочастицах катализатора. А от этого зависит каталитическая активность полученной системы.

Одним из наиболее распространенных методов исследования гетерогенных катализаторов является электронная микроскопия. Но этот метод очень времязатратный. За полноценный рабочий день, поместив под микроскоп 1 мг катализатора Pd/C (наночастицы палладия на активированном угле), можно рассмотреть не более 10<sup>-12</sup>% доли поверхности. Далее делается экстраполяция полученных данных на оставшийся катализатор. В связи с этим возникает интересная проблема: исследователь мало что знает о катализаторе, который добавляет в систему!

В данной работе мы смогли обойти это ограничение, разработав концепт Полностью Определенного Катализатора.

При помощи специального устройства – наноманипулятора удалось захватить и изолировать от общей массы отдельные микрочастицы катализатора Pd/C. После чего эти отдельные частицы были использованы в катализе реакции Сузуки-Мияуры.



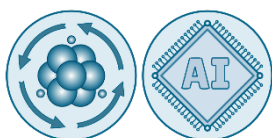
Захваченные частицы имели диаметр от 0,5 до нескольких микрометров, благодаря чему удалось получить микрофотографию, на которой можно различить отдельные наночастицы палладия.

Поскольку даже на такой небольшой площади индивидуальной частицы катализатора наночастиц присутствует в количестве от 500 единиц до сотен тысяч практически невозможно описать каждую наночастицу. Поэтому была использована специально разработанная нейронная сеть, способная анализировать изображения с электронного микроскопа. Таким образом, весь гетерогенный катализатор, который использовали в реакции, был проанализирован, а каждая наночастица распознана нейронной сетью, пронумерована и были определены её параметры (форма, размер, взаимное расположение по отношению к другим наночастицам).

После проведения реакции Сузуки-Мияуры на полностью определенных частицах катализатора методом масс-спектрометрии с меченым стандартом было измерено, сколько продукта реакции образовалось. Эксперимент по определению каталитической активности индивидуальных частиц катализатора дал неожиданный результат. Оказалось, что их активность в проведенной реакции достигала  $10^9$  (число, показывающее сколько молекул продукта было получено на 1 атоме катализатора) за 24 часа. На данный момент это самое высокое опубликованное значение каталитической активности гетерогенного катализатора. Причина столь высокой активности пока еще неизвестна, но было сделано предположение, что на отдельных частицах катализатора вся поверхность доступна для реагентов и исключено взаимное перекрывание и слипание массива частиц катализатора. Также, ввиду особенности механизма проводимой реакции Сузуки-Мияуры, палладий переходит в раствор с поверхности частицы. Однако концентрация палладия настолько мала, что статистическая вероятность столкновения двух частиц в объеме раствора близка к нулю. Это крайне важно, поскольку одним из основных путей дезактивации катализатора как раз является слипание и рост частиц палладия в растворе. В исследуемой системе этот путь дезактивации катализатора минимизирован, благодаря чему и наблюдается рекордная каталитическая активность.

Таким образом, уникальное сочетание электронной микроскопии, нейронных сетей и масс-спектрометрии высокого разрешения позволило не только разработать новый подход по исследованию гетерогенных катализаторов, но и открыло рекордную на сегодняшний день активность индивидуальных частиц катализатора Pd/C.

#### Ссылка:



D.B. Eremin, A.S. Galushko, D.A. Boiko, E.O. Pentsak, I.V. Chistyakov, V.P. Ananikov, Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079, DOI: [10.1021/jacs.2c01283](https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283)

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХЕМО-, СТЕРЕО- И РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ ТИОЛ-ИН-ЕНОВОГО СОЧЕТАНИЯ

Поиск различных каталитических систем, направленных на образование связи углерод-углерод и углерод гетероатом (сера, кислород, азот, фосфор и т.д.) является актуальной задачей для исследователей на сегодняшний день. Использование возможных комбинаций методов и подходов позволяет получать с высокими выходами и селективностью широкий ряд продуктов. Однако часто приходится использовать несколько стадий для синтеза целевой молекулы. Использование многокомпонентных реакций позволяют проводить синтез сложных молекул в одну стадию используя при этом разнообразные малые молекулы. Каждый новый субстрат, например, переход от трехкомпонентной системы к четырех или даже пятикомпонентной открывает широкие возможности в построении молекул различной сложности, но в то же время создает дополнительные трудности для проведения реакции.

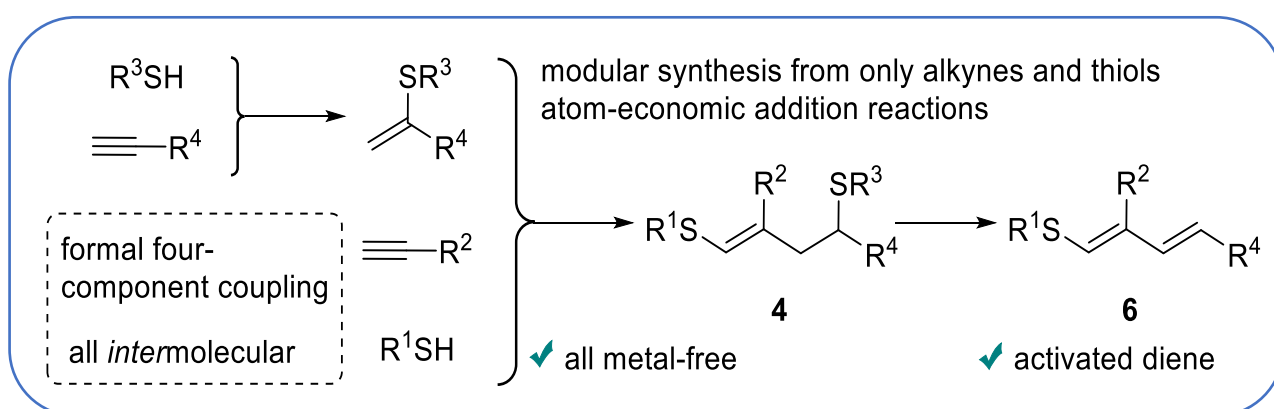


Рисунок 1. Общая концепция многокомпонентной реакции тиол-ин-ен сочетания.

В данной работе впервые описан пример межмолекулярной реакции тиол-ин-ен сочетания, в которой синхронно происходит образование связей углерод-сера и углерод-углерод (рис. 1). Использование фотокаталитической системы на основе Эозина Y, не содержащей металла, подавляет перенос атома водорода (HAT) и ассоциативную ап-конверсию восстановителя. Кроме этого исследование механизма реакции путем сочетания онлайн масс-спектрометрии, спектроскопии ЭПР, мечения изотопов, определения квантового выхода, циклической вольтамперометрии, измерений Штерна-Фольмера и компьютерного моделирования, позволило выявить уникальный фотоокислительно-восстановительный цикл с четырьмя стадиями с участием радикалов (рис. 2). На рисунке над каждым радикалом описано, каким методом подтверждено его образование. В результате были получены недоступные ранее продукты сочетания с хорошими выходами и высокой селективностью. Такие соединения могут служить стабильными предшественниками для синтеза синтетически востребованных активированных 1,3-диенов.

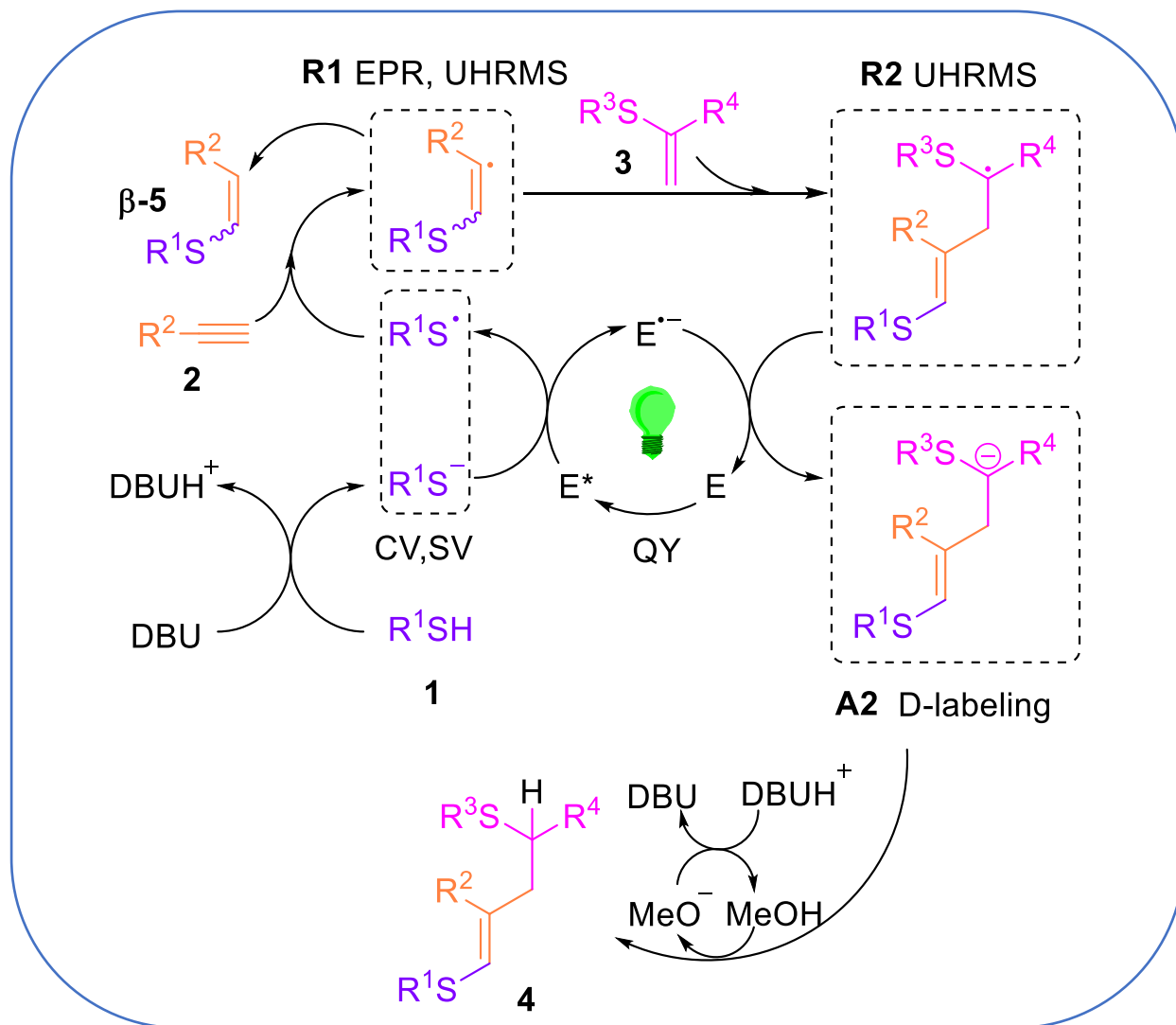
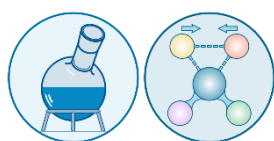


Рисунок 2. Механизм реакции трёхкомпонентного тиол-ин-ен сочетания.

Ссылка:



J.V. Burykina, A.D. Kobelev, N.S. Shlapakov, A.Yu. Kostyukovich, A.N. Fakhrutdinov, B. König, V. P. Ananikov, Intermolecular Photocatalytic Chemo-, Stereo- and Regioselective Thiol-yne-ene Coupling Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(17), e202116888, DOI: [10.1002/anie.202116888](https://doi.org/10.1002/anie.202116888)



## СИНТЕЗ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЛЕЙ ИМИДАЗОЛ(ИН)ИЯ В ОДНУ СТАДИЮ

Увлекательная и разнообразная химия гетероциклических соединений по праву занимает одно из лидирующих положений в области органической химии. Широкий круг различных субстратов получаемых на основе такого каркаса являются биологически активными соединениями и входят в состав лекарственных средств. Таким образом различные способы синтеза гетероциклов представляю интерес для исследователей по всему миру. В данной работе разработана новая стратегия синтеза различных солей имидазолия и имидазолиния (рис. 1), в одну стадию посредством каскадных реакций легкодоступных 1,4-диаза-1,3-бутадиенов с триалкилортоформиатами и гетероатомными нуклеофилами, масштабируемой до граммовых количеств. Такая универсальность достигается за счет беспрецедентной нуклеофильной/электрофильной модальности диазобутадиенового каркаса, что делает возможной одновременную циклоконденсацию с ортоформиатом и установку нуклеофильных функциональных групп на C4(5) имидазольного кольца или атом углерода метильной группы. Такой подход открывает одностадийный доступ к сложным гетероциклическим молекулам, которые ранее потенциально могли быть доступны только с помощью многостадийных реакций.

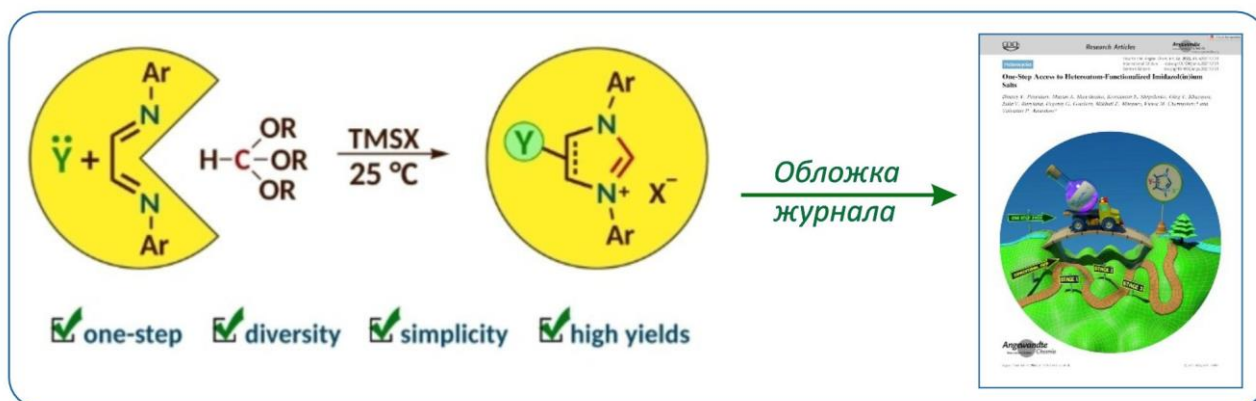
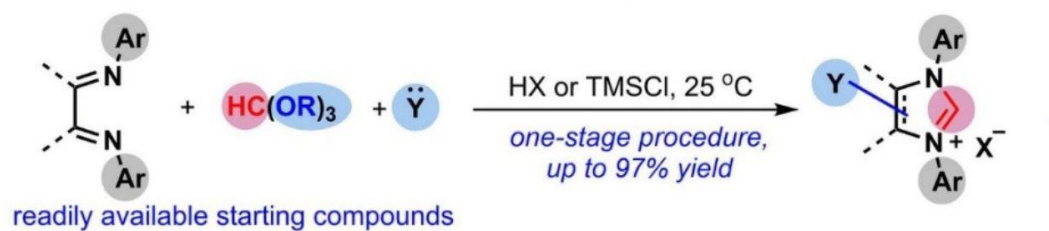


Рисунок 1. Концепция синтеза солей имидазол(ин)ия.

Было синтезировано около 100 уникальных структур, и продемонстрирована применимость ранее недоступных солей имидазолия, функционализированных  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , и комплексов  $\text{M}/\text{NHC}$  в качестве новых платформ для различных постмодификаций и потенциальных реагентов для создания широкого круга субстратов  $\text{NHC}$  и  $\text{M}/\text{NHC}$  (с использованием реакционной способности хлорметильной группы). Работа была отмечена на обложке журнала *Angew. Chem. Int. Ed.*

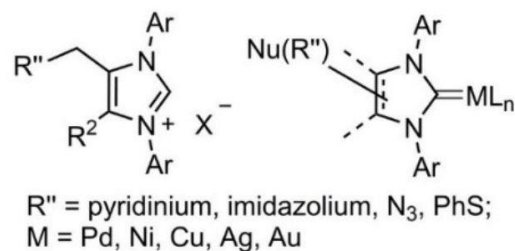
**C: One-step synthesis from diazadienes (this work):**



products:



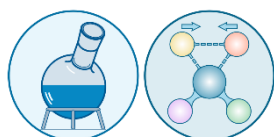
postfunctionalization and complexes:



*Totally, more than 100 new imidazol(in)ium salts and M/NHC complexes*

**Рисунок 2.** Общая стратегия синтеза имидазолиевых солей и M/NHC комплексов.

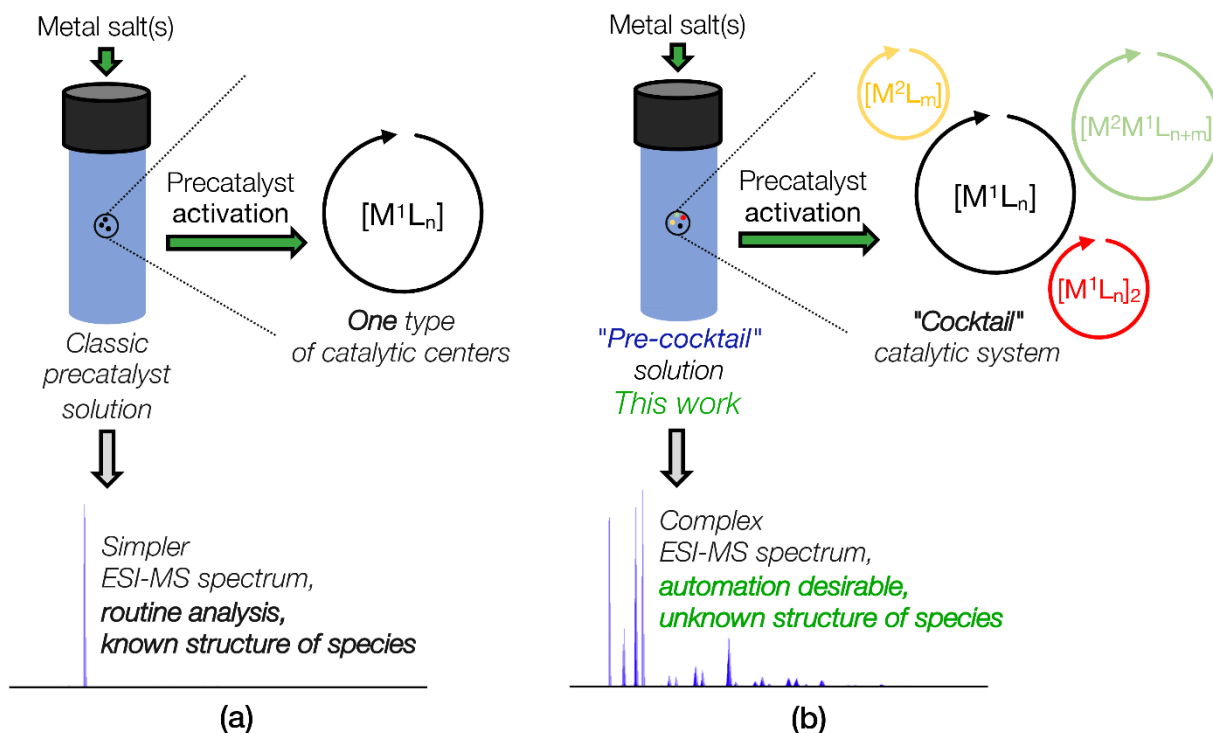
**Ссылка:**



D. Pasyukov, M. Shevchenko, K. Shepelenko, O. Khazipov, J.V. Burykina, E.G. Gordeev, M.E. Minyaev, V.N. Chernyshev, V. P. Ananikov, One-Step Access to Heteroatom-Functionalized Imidazol(in)ium Salts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, 9, e202116131, DOI: [10.1002/anie.202116131](https://doi.org/10.1002/anie.202116131)

## НА ПУТИ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: СТРУКТУРЫ СУБ-НАНОКЛАСТЕРОВ Cu и Pd, ДИНАМИКА ИОНОВ В ВАКУУМЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ СЛОЖНОСТИ

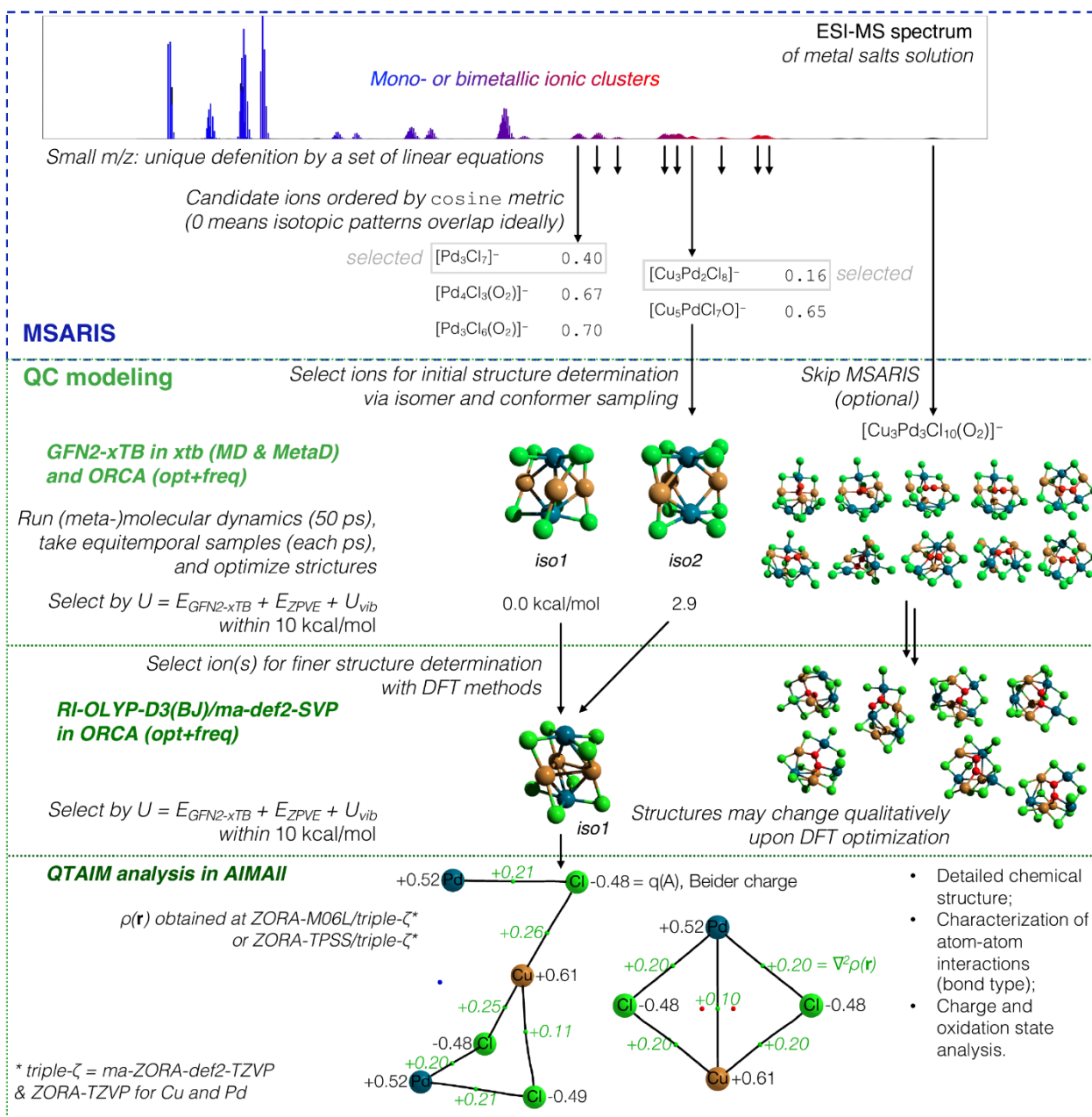
Масс-спектрометрия (МС) – метод уникальный, но стандартный МС-эксперимент не даёт информации о структуре ионов в спектре, только лишь о молекулярной формуле. Поэтому химикам-исследователям после такого стандартного эксперимента остается делать выводы о строении лишь эвристически – понимания закономерностей строения веществ. Дополнительная сложность возникает, если мы исследуем так называемые «коктейльные» каталитические системы, в которых могут образовываться различные формы катализатора, как на рисунке ниже. Расшифровывать и анализировать такой массив данных «по старинке» займёт чересчур много времени».



**Рисунок 1.** Метод масс-спектрометрии в применении в классическом (a) и коктейльным (b) каталитическим системам: большое количество сигналов в МС-спектре может отвечать за наблюдаемый каталитический процесс (отмечены окружностью), каждый сигнал важен.

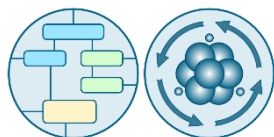
Исследованные прекатализаторы – хлориды меди и палладия, оказались в этом плане очень сложными системами. При этом, хлориды меди и палладия используются в очень широком спектре современных каталитических реакций. В ходе ионизации образуются олигометаллические кластеры, и почти все имеют множество релевантных изомеров с низкой энергией. Некоторые из таких кластерных ионов оказались структурно нежесткими. Более детально, структурно нежесткими оказались медные центры в медных и медно-палладиевых кластерах. Такие кластеры постоянно изомеризуются при экспериментальных условиях по данным симуляции молекулярной динамики.

Если отладить методологию, то квантово-химические методы позволяют оценить наиболее вероятные изомеры молекулярного иона. В ходе работы мы настроили последовательность расчётов, которые необходимы для предсказания структуры ионов. Причем все расчёты можно сделать на обычном лабораторном компьютере. На схеме ниже видно, что структуру ионов с использованием этой методики можно определить с любым уровнем детализации: от молекулярной формулы до трехмерной структуры представителей ансамбля изомеров и далее, до деталей распределения электронной плотности в молекулах.



**Рисунок 2.** Предложенная в работе многоступенчатая методика для оценки структуры ионов в масс-спектрах.

**Ссылка:**



A.A. Bondarenko, Yu.S. Vlasova, M.V. Polynski, V.V. Ilyushenkova, V.P. Ananikov, Towards Determining Molecular Structure with ESI-MS Backed by Computational Methods: Structures of Subnanoclusters of Pd and Cu Chlorides, Ion Dynamics in Vacuum, and Challenges to the Methodology, *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, ASAP. DOI: [10.1039/D2QI01098D](https://doi.org/10.1039/D2QI01098D)

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРА – БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из важных направлений применения ионных жидкостей (ИЖ) является их использование для биологических и фармацевтических приложений. ИЖ используются для растворения, экстракции, хранения и транспортировки биологически активных молекул. Многие ИЖ самостоятельно проявляют биологическую активность, включая цитотоксические, антимикробные и противовирусные свойства. Недавно было предложено и широко изучено потенциальное фармацевтическое применение ИЖ, заключающееся в преобразовании активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) в форму ИЖ (АФИ-ИЖ). Эта стратегия направлена на повышение растворимости, биодоступности и стабильности АФИ. Для этого малорастворимые в воде биологически активные соединения переводят в форму ИЖ с помощью одного из трех подходов: ионного (АФИ в виде катиона или аниона), ковалентного (АФИ ковалентно связан с катионом или анионом ИЖ), или комбинированного (ионный и ковалентный подходы одновременно для включения двух или более фрагментов АФИ в ИЖ).

Коричная кислота и ее производные проявляют широкую биологическую активность, включая антимикробную, противогрибковую и противораковую активность. Первые попытки использовать соли коричной кислоты для лечения злокачественных опухолей были предприняты еще в начале 20 века. С тех пор было достоверно установлено ингибирующее действие коричной кислоты и ее производных на раковые клетки. Однако широкое применение коричной кислоты ограничивает ее плохая растворимость в воде ( $\sim 0,5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ), в то время как растворимость является важным фактором, определяющим экологический, биологический и фармакологический потенциал соединения.

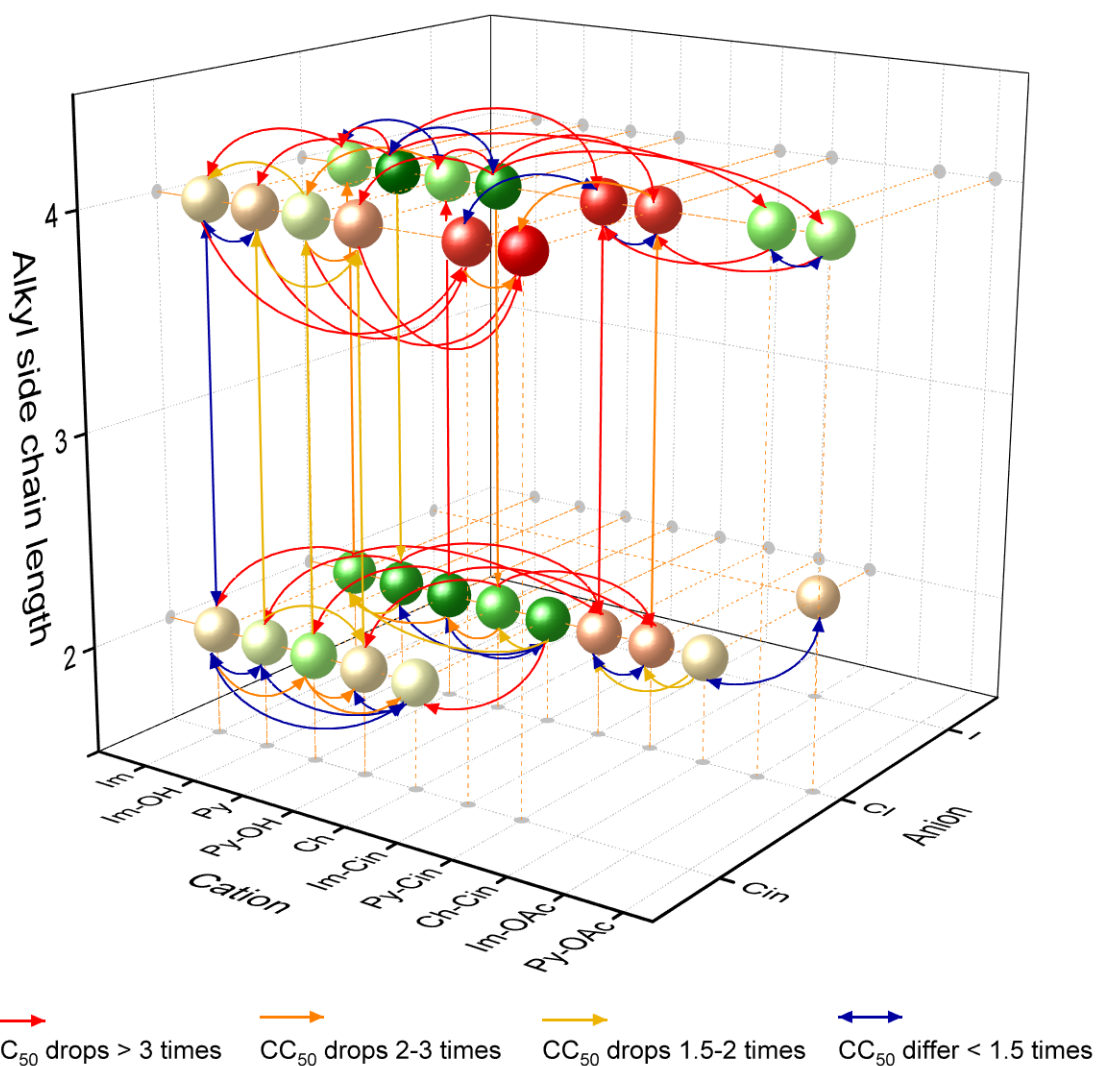
В данной работе были получены различные ИЖ на основе коричной кислоты, в которых варьировалась природа катиона (имидазолиевые, пиридиниевые, холиниевые), функциональные группы на катионе (без функциональных групп, гидроксильные и эфирные группы), длины линкера (этил, бутил) и природа аниона (хлорид, циннамат). Использование различных комбинаций ИЖ и коричной кислоты позволило модулировать физико-химические свойства и биологическую активность синтезированных соединений.

Всего было синтезировано 17 ионных соединений (16 ИЖ и одно ионное соединение), 12 из которых были получены впервые. Большинство синтезированных соединений представляли собой масла при комнатной температуре и хорошо растворялись в воде, в отличие от коричной кислоты. В зависимости от длины линкера ИЖ, содержащие сложноэфирную группу, проявляли различную тенденцию к гидролизу. Положение катиона по отношению к сложноэфирной группе (в зависимости от длины линкера) также влияли на чувствительность к воздействию температуры, ультразвука, основности и абсорбции на активированном угле.

Цитотоксичность новых ИЖ, а также немодифицированных ИЖ были изучены на опухолевых клетках колоректальной аденокарциномы человека (CaCo-2). На рис. 1 представлено схематичное изображение взаимосвязи структуры соединений и их цитотоксичностью. Так, введение фрагмента коричной кислоты в ИЖ приводило к значительному увеличению его активности во всех исследованных случаях. Введение фрагмента коричной кислоты в катион ИЖ через сложноэфирную связь оказало большее влияние на цитотоксичность, чем замена хлорид-аниона на циннамат-анион. В случаях, когда фрагмент коричной кислоты входил в состав катиона (ковалентное связывание) и аниона (ионное взаимодействие) цитотоксичность зависела от природы катиона ИЖ. Такие ИЖ оказались наиболее биоактивными. Удлинение алкильной боковой цепи катиона в большинстве случаев позволяло увеличить цитотоксическую активность ИЖ.

Взаимодействия структура-активность были проанализированы с использованием молекулярной динамики. Молекулярное моделирование подтвердило склонность катионов ИЖ с длинными алкильными цепями существовать преимущественно в линейной форме, что, в свою очередь, могло способствовать проникновению гидрофобной части ИЖ в клеточную мембрану. Катионы ИЖ с более короткой алкильной цепью существовали преимущественно в свернутой форме, препятствующей их проникновению в клеточную мембрану, предположительно приводящей к меньшей цитотоксичности, а также более низкой гидролитической стабильности по сравнению с ИЖ с более длинным линкером.

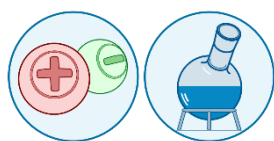




**Рисунок 1.** Взаимосвязь между 24 ч.  $CC_{50}$  (полу-максимальной цитотоксической концентрацией) и структурами изучаемых АФИ-ИЖ и не модифицированными ИЖ. Оси соответствуют типу катиона (x), длине алкильной боковой цепи в катионе (y) и типу аниона (z). Цвет сфер отражает значения 24 ч.  $CC_{50}$  ИЛ в клетках CaCo-2, от самых высоких (зеленый) до самых низких (красный). Цвет стрелок показывает различия между соответствующими значениями: красный цвет,  $CC_{50}$  отличается >3 раз; оранжевый – от 2 до 3 раз; желтый – от 1,5 до 2 раз; а темно-синий – менее чем в 1,5 раза.

Более подробно об изучении физико-химических свойств, цитотоксичности, антибактериальной активности по отношению к грамположительным и грамотрицательным штаммам бактерий и результатах компьютерного моделирования представлено в статье.

**Ссылка:**



A.V. Vavina, M.M. Seitkhalieva, A.V. Posvyatenko, E.G. Goedevev, E.N. Strukova, K.S. Egorova, V.P. Ananikov, Merging structural frameworks of imidazolium, pyridinium, and cholinium ionic liquids with cinnamic acid to tune solution state behavior and properties, *J. Mol. Liq.*, **2022**, 352, 118673, DOI: [10.1016/j.molliq.2022.118673](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118673)

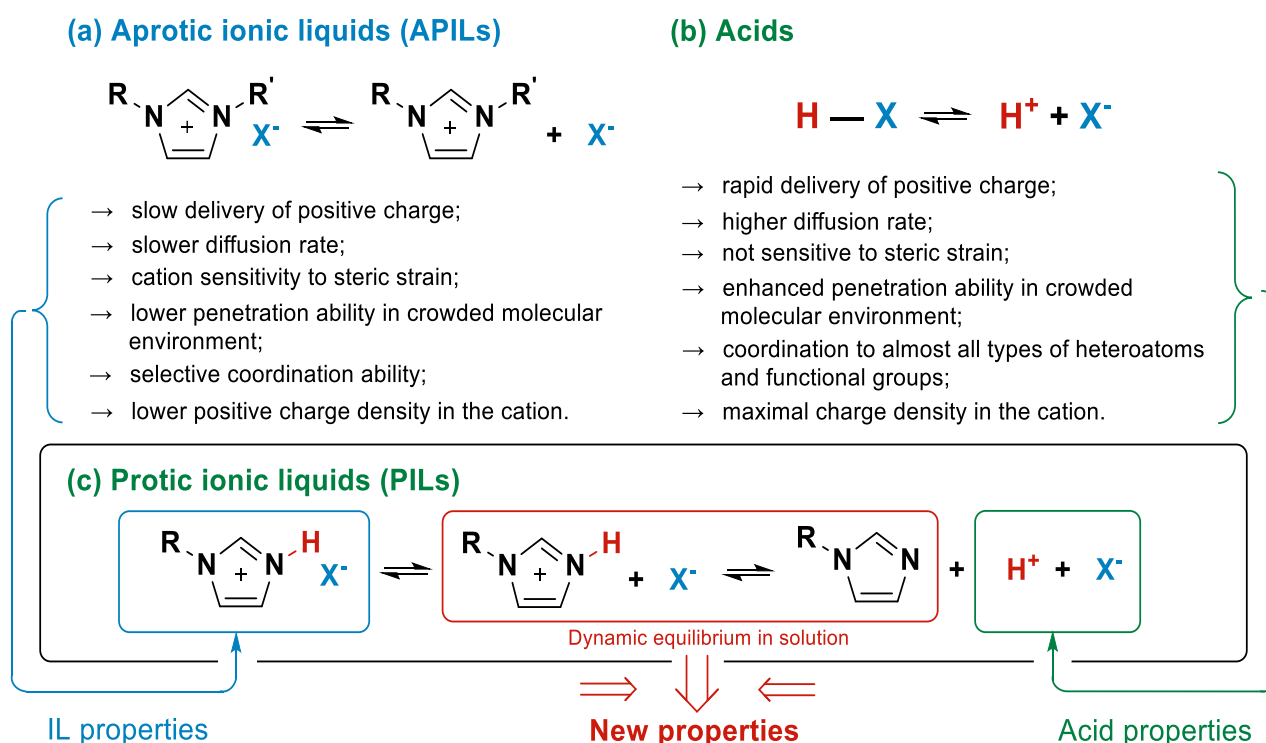


## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРОТОНИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Изучение сходств и различий между апротонными ионными жидкостями, протонными ионными жидкостями и протонсодержащими неорганическими кислотами (рис. 1) существенно для понимания биологической активности представителей этих классов соединений. Как и протонсодержащие кислоты (рис. 1b), протонные ионные жидкости (рис. 1c) содержат «подвижный» протон, благодаря которому их поведение в растворе отличается от поведения апротонных ионных жидкостей (рис. 1a). Способность формировать устойчивые водородные связи позволяет им взаимодействовать с белками и другими биомолекулами.

Отличительной особенностью как протонных, так и апротонных ионных жидкостей является объемный катион, что приводит к низкой плотности положительного заряда на катионе и низкой скорости его диффузии в растворе. По причине большого размера катионы ионных жидкостей не способны проникать в узкие молекулярные полости, а значит, пространственный фактор имеет решающее значение для формирования ассоциатов между ионными жидкостями и биологическими молекулами.

Для протонных ионных жидкостей характерно наличие связи NH, которая является активным донором протона. Соответственно, катионы протонных ионных жидкостей (рис. 1c) совмещают в себе свойства апротонных ионных жидкостей и неорганических кислот. С одной стороны, способность формировать устойчивые водородные связи позволяет протонным ионным жидкостям переносить положительный заряд к различным участкам биологических молекул. С другой стороны, протонные ионные жидкости могут образовывать более устойчивые ассоциаты со слабыми нуклеофильными центрами по причине низкой подвижности протона связи NH и более объемного органического катиона.



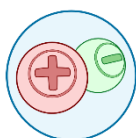
**Рисунок 1.** Сравнение свойств апротонных (a) и протонных (c) ионных жидкостей, полученных из кислот (b). R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>; R'=CH<sub>3</sub>; X=Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Протонные ионные жидкости с имидазолиевыми катионами широко используются в современной химии как реагенты и катализаторы. Однако их токсичность и растворяющие свойства

намного менее изучены, чем свойства более распространенных апротонных ионных жидкостей. В данной работе мы исследовали цитотоксичность девяти протонных имидазолиевых ионных жидкостей с различными боковыми алкильными цепями в катионе и сравнили ее с цитотоксичностью аналогичных апротонных ионных жидкостей. Согласно полученным данным, тип аниона представлял собой основной фактор, влияющий на цитотоксичность изученных ионных жидкостей с короткими боковыми алкильными цепями. Протонные ионные жидкости с короткими алкильным цепями проявляли меньшую цитотоксичность, чем их апротонные аналоги и неорганические кислоты. Однако при удлинении боковой алкильной цепи наблюдался обратный эффект: так, протонная имидазолиевая ионная жидкость с децильной боковой цепью в катионе была намного более токсична, чем соответствующая апротонная ионная жидкость.

Экспериментальные данные были подтверждены результатами компьютерного моделирования. Следует отметить, что даже низкотоксичные протонные ионные жидкости в значительной степени повреждали эукариотические клетки при использовании их в качестве среды для криоконсервации. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, по причине слабых амфифильных свойств имидазолиевых катионов с короткими боковыми алкильными цепями изученные смеси ионных жидкостей с водой содержали простые твердофазные гидраты, а не сложные жидкофазные системы с микродоменной организацией.

#### Ссылка:



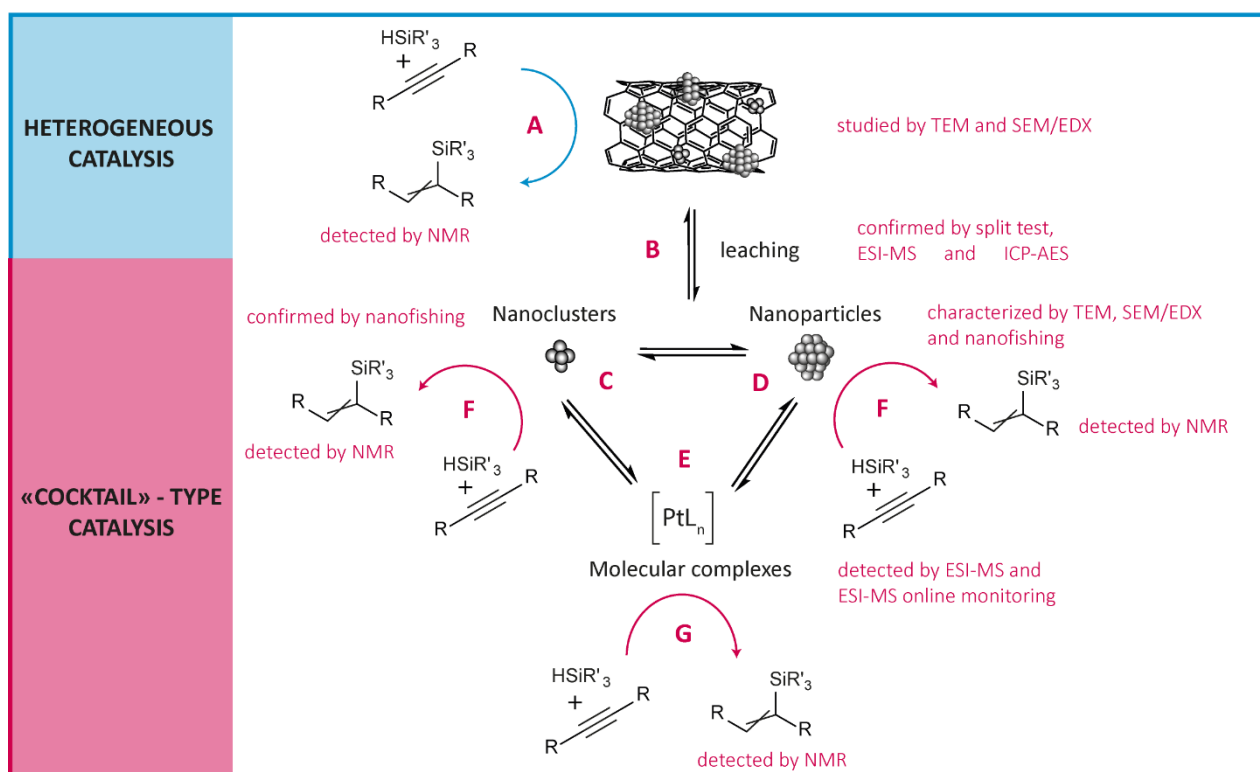
K.S. Egorova, M.M. Seitkalieva, A.S. Kashin, E.G. Gordeev, A.V. Vavina, A.V. Posvyatenko, V.P. Ananikov, Biological activity, solvation properties and microstructuring of protic imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Liq.*, **2022**, 120450, DOI: [10.1016/j.molliq.2022.120450](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120450)

## ТИП КАТАЛИЗА В РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ – ГЕТЕРОГЕННЫЙ ИЛИ ДИНАМИЧЕСКИЙ?

Реакция гидросилилирования - это реакция присоединения силанов по кратным связям. К данному моменту она широко изучена и в качестве катализатора используются как гомогенные, так и гетерогенные системы.

Изначально пользовались гетерогенными катализаторами, такими как платина на активированном угле. Однако открытие гексахлороплатиновой кислоты как очень эффективного катализатора стало стратегическим моментом для широкого применения в лаборатории и промышленности. Затем уменьшение загрузок и улучшение селективности процесса было достигнуто за счет использования катализаторов типа Карстеда и Марко. Дальнейшие исследования свидетельствовали об образовании коллоидной системы в ходе реакции, что привело к концепции динамической каталитической системы.

Коктейльный, или динамический, катализ вбирает в себя гомогенный и гетерогенный типы. Он предполагает личинг (вымывание металлических частиц) и последующее образование каталитически активных центров, на которых могут проходить отдельные каталитические циклы. Сначала эта концепция была изучена для палладиевых систем, а теперь распространяется и на другие металлические катализаторы.



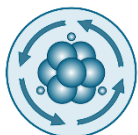
**Рисунок 1.** Исследованная платиновая каталитическая система и используемые методы. (А) Гетерогенный тип катализа на Pt на носителе, изученный с помощью ПЭМ и СЭМ/ЭДС; (В) процесс вымывания соединений платины в раствор, исследованный сплит-тестом, ESI-HRMS и ICP AES; Катализ типа «коктейль» включает: (С) кластеры Pt, наблюдаемые с помощью нанофишинга (F), и (D) наночастицы Pt, охарактеризованные с помощью TEM, SEM/EDX и нанофишинга (F); (E) Молекулярные Pt комплексы, обнаруженные с помощью ESI-HRMS и онлайн-мониторинга ESI-HRMS (G).

В данной работе мы изучали модельную реакцию гидросилирования алкинов в присутствии платины, нанесенной на многостенные углеродные нанотрубки. С помощью набора физико-химических методов и тестов мы доказали присутствие наночастиц, кластеров и молекулярных

комплексов платины в реакционной смеси (рис. 1). Методом сплит теста мы оценили каталитическую активность вымытых в раствор и оставшихся на поверхности нанотрубок частиц.

Таким образом, понимание происхождения и активности каталитически активных центров в реакциях промышленной значимости играет большую роль. Эти исследования имеют принципиальное значение для разработки активных, стабильных и перерабатываемых каталитических систем. Изучение механизма реакции имеет решающее значение для разработки каталитических систем на основе нового поколения катализатор реакции гидросилилирования.

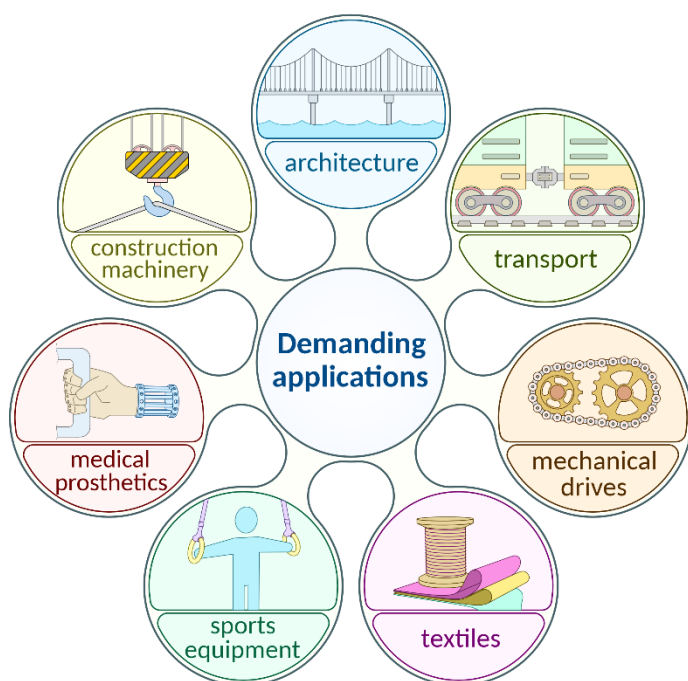
**Ссылка:**



E.O. Ondar, Ju.V. Burykina, V. P. Ananikov, Evidence for the “cocktail” nature of platinum-catalyzed alkyne and alkene hydrosilylation reactions, *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12, 1173-1186, DOI: [10.1039/D1CY02006D](https://doi.org/10.1039/D1CY02006D)

## ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО АНАЛИЗА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Машинное обучение в настоящее время является одной из наиболее динамично развивающихся областей информационных технологий благодаря поистине удивительным возможностям, уже нашедшим применение в самых различных областях от астрофизических исследований до сферы услуг. Столь интенсивное распространение машинного обучения в современном мире связано в первую очередь с быстрым накоплением, возможностями хранения и передачи огромных объемов информации в цифровом виде: научных, финансовых, медицинских данных, изображений, звуковой информации и т.д. Так называемые «большие данные» и стали тем объектом, на котором методы машинного обучения продемонстрировали свой потенциал в области анализа информации, ее классификации и поиска новых, иногда скрытых, закономерностей.

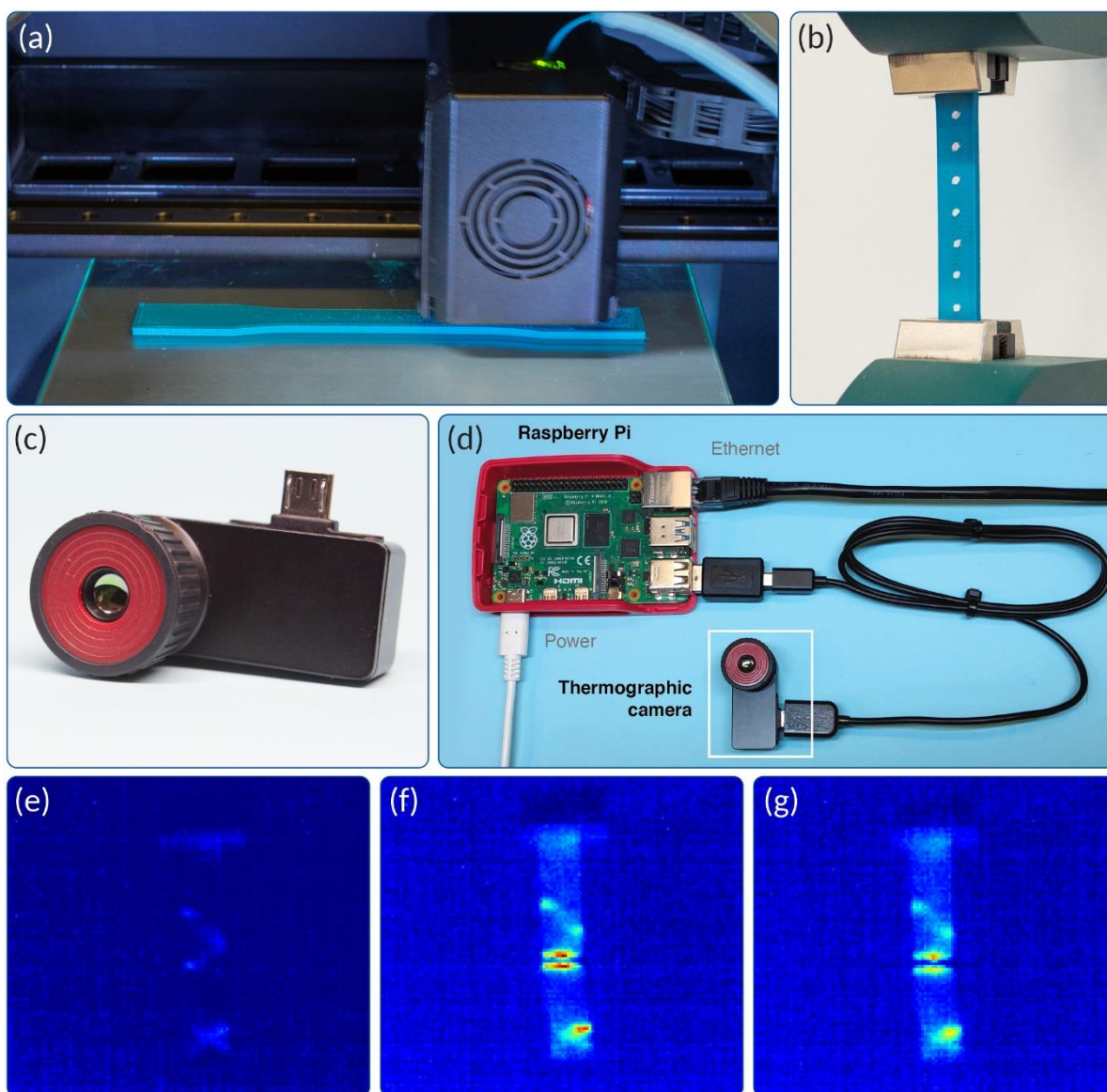


**Рисунок 1.** Основные области применения дистанционного неразрушающего контроля механической прочности материалов и конструкций.

Данный подход был применен для изучения прочности образцов, изготовленных методом 3D-печати, в частности наплавлением термопластичного материала (FFF – Fused Filament Fabrication). Для изделий, произведенных таким способом, характерно наличие большого количества дефектов в материале, появление которых связано с неполным сплавлением некоторых участков слоев, неточной работой механических узлов 3D-принтера, наличием посторонних частиц в пластике или технологических каналов печатающей головки принтера, ошибками в подготовке модели изделия к аддитивному производству. Кроме этого, для изделий, изготовленных методом FFF, часто наблюдается выраженная анизотропия прочностных свойств, то есть различная способность сопротивляться разрушению в зависимости от направления действия приложенной нагрузки. Поэтому оценка и прогнозирование прочности FFF-изделий является важным технологическим этапом в случае производства компонентов ответственных механических узлов.

Одной из перспективных областей применения машинного обучения является техническая диагностика. Цель технической диагностики – определение технического состояния отдельного изделия или целой конструкции в контексте поиска возможных неисправностей, определения стабильности работы и оценки оставшегося ресурса устойчивого функционирования. Разработка эффективных методов технической диагностики является важнейшей задачей для предотвращения техногенных катастроф, несчастных случаев, экономического ущерба вследствие поломки оборудования в самых различных областях техники (рис. 1). Для решения таких задач особенно эффективны методы неразрушающего контроля, позволяющие выполнить диагностику с минимальными ограничениями в процессе эксплуатации изделий.

Мы предложили оригинальную методику, позволяющую выполнять оценку прочности изделий на основании анализа тепловых эффектов, сопровождающих деформацию образца в ходе эксплуатации.



**Рисунок 2.** Общая методика изучения тепловых эффектов в ходе деформации и разрушения пластикового образца: (a) – процесс производства пластикового образца стандартной геометрии методом FDM; (b) – образец, закрепленный в захватах универсальной испытательной машины; (c) – общий вид портативного тепловизора; (d) – тепловизор, подключенный к компактному одноплатному компьютеру; (e, f, g) – термограммы пластикового образца до разрушения, в момент разрушения и сразу после разрушения соответственно.

Локальный нагрев материала в ходе деформации и разрушения хорошо известен, однако до настоящего времени отсутствуют работы, посвященные систематическому количественному анализу таких тепловых эффектов как диагностических параметров в технической диагностике.

На первом этапе исследования методом FFF с использованием настольного 3D-принтера авторами были изготовлены свыше сотни пластиковых образцов, геометрия которых полностью соответствовала геометрии стандартных образцов для прочностных испытаний (рис. 2а). В серию испытаний были включены различные термопластичные материалы: полилактид, акрилонитрилбутадиенстирол и композиционные материалы на его основе, ударопрочный полистирол, полиэтилентерефталат-гликоль, поликарбонат.

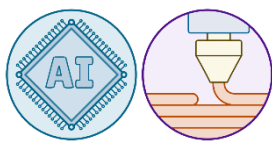
Механические испытания образцов проводились с помощью универсальной испытательной машины, позволяющей фиксировать образец в захватах и прикладывать к нему нагрузку на растяжение. Для более точного измерения удлинения детали на ее поверхность были нанесены вспомогательные точки (рис. 2b). Регистрация термограмм в ходе растяжения образцов проводилась



авторами исследования дистанционно с помощью портативной тепловизионной камеры (рис. 2с), соединенной с компактным одноплатным компьютером для записи термограмм (рис. 2d). На термограммах хорошо видно, что локальный нагрев деформируемого образца начинает проявляться до разрушения материала (рис. 2e) и становится максимальным в момент разрушения (рис. 2f), сохраняясь некоторое время и после полной деструкции детали (рис. 2g). При этом геометрия нагретых областей частично соответствует расположению слоев материала в изделии. Полученные термограммы соотносились с измеренной прочностью образцов с применением алгоритмов машинного обучения, разработанных специально для этих целей участниками проекта.

Предложенная методика позволяет при дальнейшем развитии выполнять техническую диагностику дистанционно на основании тепловизионной съемки конструкционных элементов с последующим ИИ-анализом тепловых эффектов, возникающих под воздействием внешних механических факторов, выявляя наиболее склонные к разрушению участки.

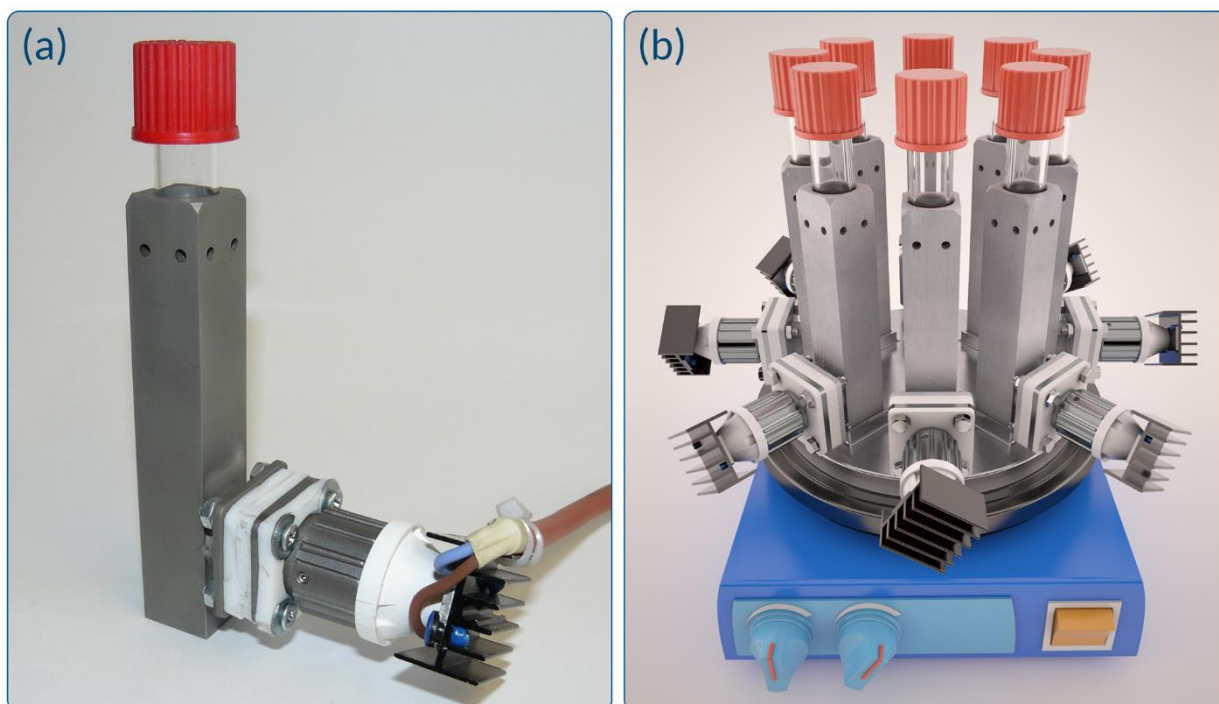
#### Ссылка:



D.A. Boiko, V.A. Korabelnikova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D-printed plastic parts, Sci. Rep., **2022**, 12, 8944, DOI: [10.1038/s41598-022-12503-y](https://doi.org/10.1038/s41598-022-12503-y)

## АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Фотокаталитические реакции, инициируемые излучением в видимом диапазоне, являются эффективным способом получения сложных органических соединений в относительно мягких условиях с высокими выходами и селективностью. Во многих случаях фотокатализ позволяет избежать использования токсичных и дорогостоящих металлокомплексных катализаторов, значительно увеличивая экологическую безопасность органического синтеза. Фотокаталитические превращения уже активно применяются в процессах очистки сточных вод, для получения водорода и продемонстрировали огромный потенциал для синтеза биологически-активных веществ и компонентов лекарственных препаратов.

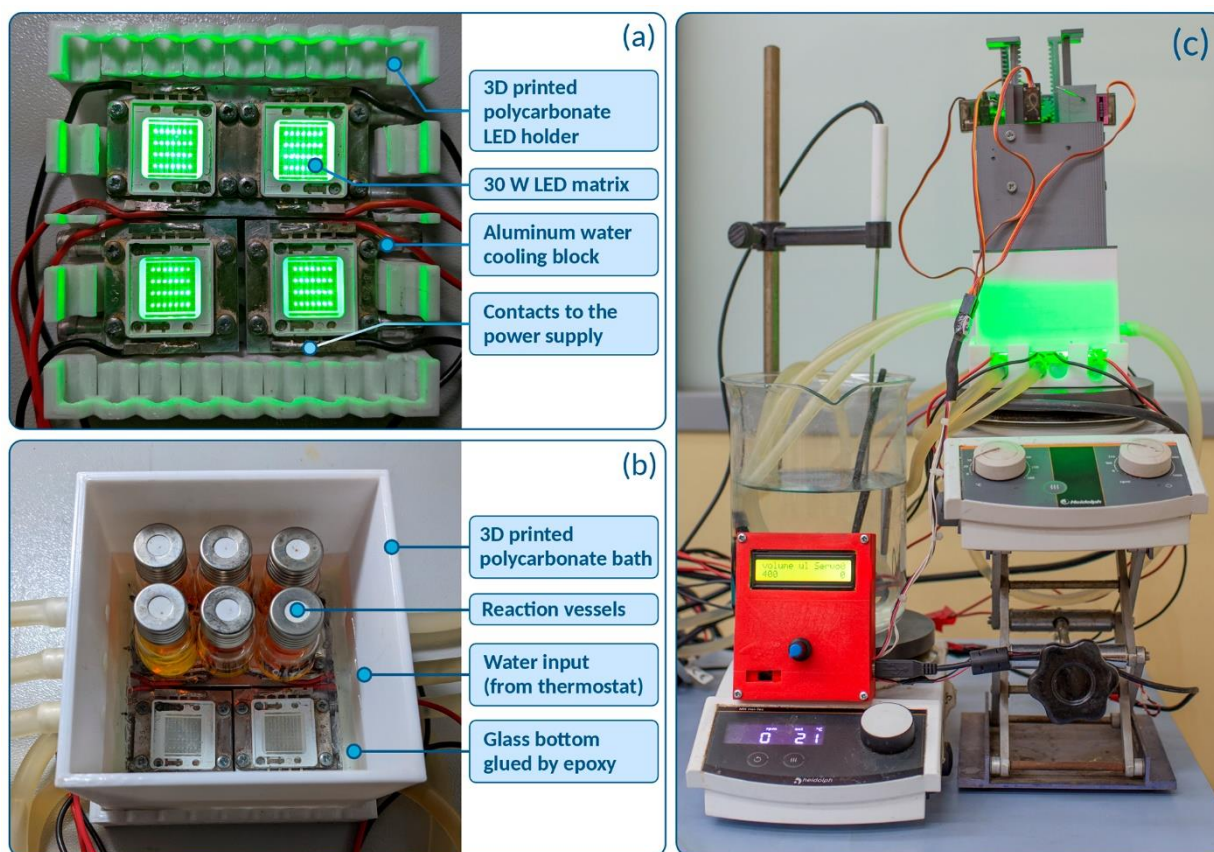


**Рисунок 1.** Компактная лабораторная установка для фотохимического синтеза, корпус-теплораспределитель которой изготовлен методом DMLS: (a) – общий вид полностью собранной установки с пробиркой и светодиодом; (b) – одна из возможных компоновок модульной системы для проведения параллельных фотохимических синтезов.

Однако особенностью фотокаталитических процессов является высокая чувствительность к изменениям условий химического синтеза: небольшие отклонения от оптимальной температуры, изменение длины волны инициирующего излучения, наличие посторонних примесей – все это может значительно ухудшить выход целевого продукта. Поэтому при проведении фотокаталитических реакций в лаборатории, как на этапе оптимизации условий синтеза, так и в ходе получения целевого продукта, возникает необходимость в точном контроле технологических параметров, таких как температура, скорость подачи реагентов и др. Поэтому в экспериментальной фотохимии всегда актуален вопрос создания уникального оборудования, позволяющего осуществить синтез в наиболее оптимальных условиях.

До недавнего времени производство компонентов научного оборудования в одном или нескольких экземплярах представляло собой сложную, трудоемкую и дорогостоящую задачу, так как требовало привлечения внешнего производства, обладающего соответствующим обрабатывающим оборудованием. Другим вариантом решения таких задач является организация в рамках химического научно-исследовательского института собственного небольшого производства, что требует очень существенных затрат, отдельного помещения или даже здания и включения в штат

высококвалифицированных специалистов, что не всегда целесообразно, так как такие производства могут быть загружены неравномерно из-за специфики самого научно-исследовательского процесса.



**Рисунок 2.** Лабораторная установка для фотохимического синтеза с термостатом и автоматическим дозированием реагентов, компоненты которой изготовлены методом FFF: (а) – блок светодиодов высокой мощности; (б) – камера водяного термостата, размещенная над блоком светодиодов, с установленными стеклянными реакторами для синтеза; (с) – установка в полностью собранном виде с системой терморегуляции, шприцевыми насосами для подачи реагентов и цифровым блоком управления шприцевыми насосами.

Распространение аддитивных технологий во всех сферах производства принципиально упростило создание уникальных изделий благодаря универсальности и простоте использования 3D-печати непосредственно в химической лаборатории. Принципиальным отличием аддитивных технологий от традиционных производственных методов является сам способ формирования изделия, которое постепенно «выращивается» в камере 3D-принтера путем добавления материала слой за слоем или иным способом. В настоящее время существуют десятки различных видов и модификаций методов аддитивного производства, различающихся технологией нанесения слоев и применяемыми конструкционными материалами, однако сам принцип послойного построения остается неизменным для любой аддитивной технологии. Исходными данными для начала 3D-печати является цифровая трехмерная модель будущего изделия, на основании которой подготавливается управляющая программа для 3D-принтера. После запуска управляющей программы процесс аддитивного производства происходит в полностью автоматическом режиме, и участие человека требуется только для постобработки готовой детали. Использование цифровой модели и принцип послойного построения в своем сочетании делают 3D-печать универсальной производственной технологией, позволяющей создавать объекты любой геометрической сложности.

Одним из направлений нашей деятельности является интеграция аддитивных технологий в научно-исследовательскую практику. В рамках данного направления проводится создание новых химических реакторов для различных процессов тонкого органического синтеза, оптимизация процессов аддитивного производства для получения изделий, в наибольшей степени подходящих для

использования в химическом эксперименте, создание новых термопластичных материалов, в том числе композиционных, содержащих частицы каталитически-активных материалов.

В частности, коллективом лаборатории был предложен эффективный компактный реактор для проведения фотохимического синтеза органических производных (рис. 1а). Реактор состоит из стандартной стеклянной пробирки используемой в качестве реакционной емкости, которая размещается внутри металлического теплораспределительного корпуса, имеющего штуцер для крепления мощного светодиода. Теплораспределительный корпус является центральной частью конструкции, так как обеспечивает равномерный нагрев реакционной массы в пробирке и в то же время является монтажной основой для компоновки всей системы. Конструкция корпуса была разработана авторами проекта и изготовлена методом спекания металлического порошка (DMLS - direct metal laser sintering). Данный метод 3D-печати дает возможность изготавливать изделия из разнообразных металлов путем спекания мелкодисперсного порошка металла с помощью лазерного излучения. Несмотря на порошковое состояние исходного материала, степень спекания его частиц достаточно высока, чтобы прочность и теплопроводность полученного изделия были сопоставимы с изделием, изготовленным из металлической заготовки традиционным способом. Благодаря высокой теплопроводности металла, данная конструкция реактора позволяет за короткое время выполнять нагрев или охлаждение реакционной смеси и по этой же причине характеризуется низкой тепловой инерцией, то есть обеспечивает быстрое изменение температуры смеси в случае необходимости ее программируемого изменения в ходе синтеза. Такая конструкция фотохимического реактора была успешно испытана в процессах получения производных фуранов и показала высокую эффективность при лабораторном использовании: в условиях точного контроля температуры продукт был получен с высоким выходом. За счет небольших размеров реактора появляется возможность сборки модульных систем, представляющих собой соединенные определенным образом металлические реакторы (рис. 1б).

Однако недостатком метода DMLS и аналогичных порошковых методов аддитивного производства изделий из металла является высокая стоимость 3D-принтеров и исходных металлических порошков. Поэтому в тех случаях, где не требуется высокая механическая прочность и теплопроводность металлов, целесообразнее использовать пластиковые компоненты химических установок.

Наиболее распространённым методом 3D-печати с использованием пластиковых материалов является метод наплавления термопластичных полимеров (FFF – Fused Filament Fabrication). Данный метод получил большую популярность благодаря невысокой стоимости принтеров и широкому ассортименту недорогих термопластов, включающих как пластики общего назначения (ABS, PP, PLA), так и инженерные материалы, такие как полиамиды. Метод FFF основан на послойном наплавлении термопласта с помощью подвижной печатающей головки, в которой происходит плавление материала, и его экструзия через тонкую фильеру.

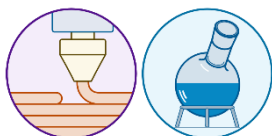
Для проведения фотохимического синтеза с возможностью получения продукта в значительных количествах, авторами проекта была предложена модульная химическая установка, состоящая из массива мощных светодиодов, термостатирующей водяной бани, блока шприцевых насосов и модуля цифрового управления шприцевыми насосами (рис. 2). Как в предыдущем случае реакционными сосудами могут выступать стандартные колбы, флаконы или другие стеклянные емкости, всегда имеющиеся в химической лаборатории. Реакционные сосуды помещаются на стеклянное дно емкости водяной бани, которая в свою очередь размещается над массивом светодиодов. После включения светодиодов в реакционные сосуды через уплотнительные резиновые прокладки шприцевыми насосами подаются реагенты, причем скорость подачи реагентов с высокой точностью регулируется экспериментатором с помощью программируемого контроллера. В отличие от конструкции с металлическим теплораспределителем в данном варианте колебания температуры реакционной смеси сглажены высокой тепловой инерцией водяной бани. Массив светодиодов большой мощности в процессе синтеза производит большое количество тепла, поэтому для обеспечения более высокой теплостойкости стенки термостата изготовлены из поликарбоната методом FFF.

Высокая эффективность пластиковой модульной системы была показана на примере важнейшего фотокаталитического процесса гидротииолирования алкинов, приводящего к формированию продуктов со связью углерод-сера. Такие соединения могут использоваться для получения новых материалов и в качестве основы для синтеза биологически активных соединений.

Преимуществом такой пластиковой установки является ее низкая стоимость, вследствие чего для каждого типа синтеза могут быть протестированы различные конструкции модулей. Кроме этого, метод FFF позволяет производить габаритные детали с относительно высокой точностью, что дает возможность легко масштабировать установку для использования реакционных сосудов большого объема, что также было продемонстрировано в данном проекте.

Предложенный в данной работе подход по созданию уникального оборудования, оптимизированного для проведения определенных типов фотохимических процессов, применим не только для академических исследований, но и для организации опытного производства лекарственных веществ, материалов органической электроники, то есть продуктов тонкого органического синтеза, получение которых в большинстве случаев не требует создания крупнотоннажного производства.

**Ссылка:**



E.G. Gordeev, K.S. Erokhin, A.D. Kobelev, J.V. Burykina, P.V. Novikov, V.P. Ananikov, Exploring metallic and plastic 3D printed photochemical reactors for customizing chemical synthesis, *Sci. Rep.*, **2022**, 12, 3780, DOI: [10.1038/s41598-022-07583-9](https://doi.org/10.1038/s41598-022-07583-9)

## ОТКРЫТИЕ ПРОЦЕССА N–NHC СОЧЕТАНИЯ В РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ БАХВАЛЬДА–ХАРТВИГА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПАЛЛАДИЕВЫМИ И НИКЕЛЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ С NHC ЛИГАНДАМИ

Найти ответ, что именно катализирует реакцию и какие трансформации происходят с катализатором, часто бывает очень трудно. Однако, изучение каталитического цикла и обнаружение промежуточных комплексов зачастую помогает исследователям ответить на эти и другие вопросы. В этом случае необходимо иметь в арсенале не только органические подходы, но и различные физико-химические методы анализа, например, ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения, сопряжённую с различными хроматографами, газовыми и жидкостными, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ и т.д. Используя именно такой междисциплинарный подход была детально изучена реакция аминирования, катализируемая M/NHC комплексами.

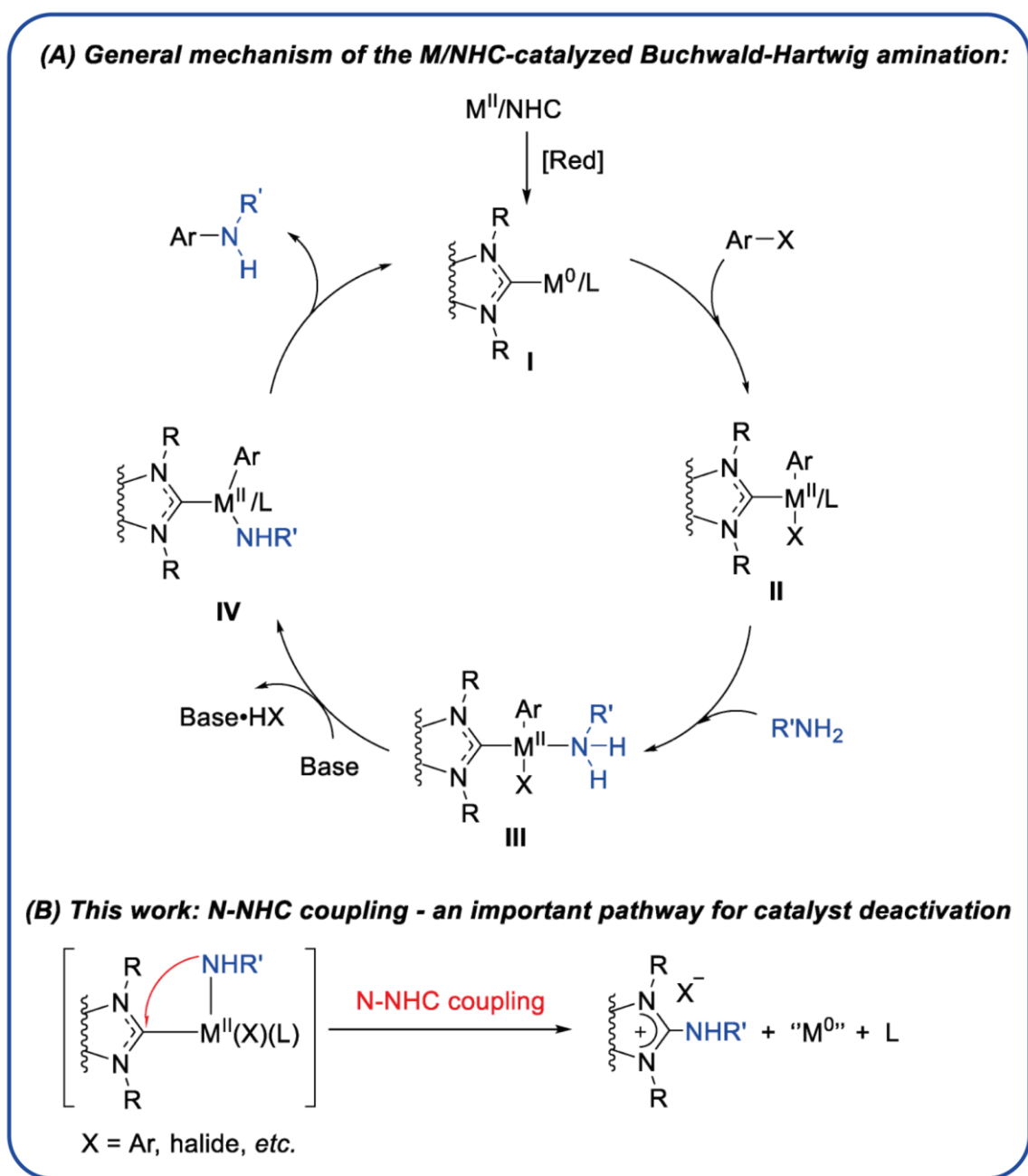
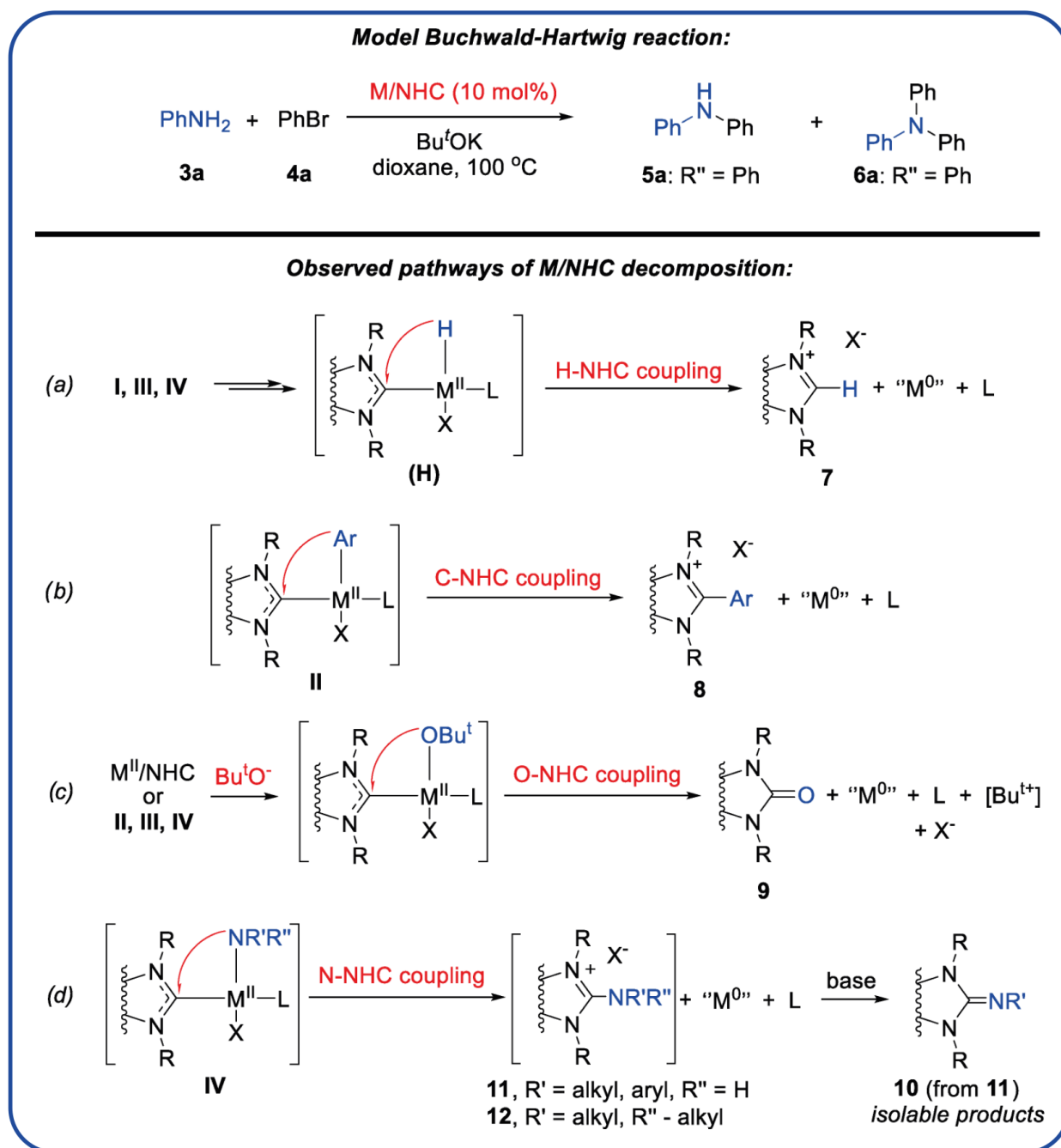


Рисунок 1. Общий механизм реакции аминирования.



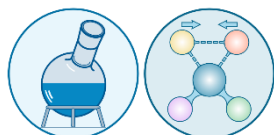


**Рисунок 2.** Основные пути деградации катализатора.

В данной работе доказана эволюция никелевого и палладиевого катализатора, а также наблюдалось протекание различных побочных трансформаций, например, H-NHC; C-NHC; O-NHC сочетаний, а также N-NHC сочетания, подробному исследованию которой и посвящена эта работа. Общий механизм реакции показан на рисунках 1 и 2. На первой стадии происходит восстановление комплекса металла до M(0), затем окислительное присоединение арилгалогенида и образование комплекса II. Добавление амина приводит к образованию комплекса III, последующее депротонирование и восстановительное элиминирование замыкает цикл. В случае комплекса IV NHC с аминами, был изучен новый путь расщепления связи M-NHC с образованием азол-2(5)-иминов и M(0). Было изучено 17 различных моно и бидентантных предшественников катализатора, содержащих в своем составе, различные лиганды и металлы (палладий и никель). В результате были выделены и охарактеризованы набором физико-химических методов новые соединения и для некоторых структур проведён рентгеноструктурный анализ. Переходные комплексы были зарегистрированы в масс-

спектре для реакции палладиевого с комплекса с анилином в присутствии основания во время онлайн-мониторинга ESI-MS. Тандемная масс-спектрометрия ESI-(+)MS/MS (CID), продемонстрировала образование [Pd-NHC] в качестве основного пути фрагментации и тем самым подтвердили стадию восстановительного элиминирования и образование продуктов сочетания N-NHC. Кроме этого было показано, что N-NHC сочетание очень чувствительно к стерическим факторам и может быть значительно подавлено при использовании нагруженных лигандов.

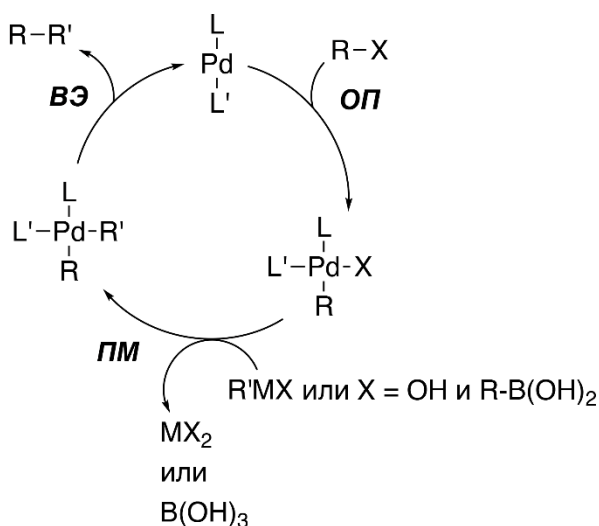
**Ссылка:**



V.M. Chernyshev, O.V. Khazipov, M.A. Shevchenko, D.V. Pasyukov, J.V. Burykina, M.E. Minyaev, D.B. Eremin, V.P. Ananikov, Discovery of the N-NHC Coupling Process under the Conditions of Pd/NHC- and Ni/NHC-Catalyzed Buchwald-Hartwig Amination, *Organometallics*, **2022**, 41, 12, 1519-1531, DOI: [10.1021/acs.organomet.2c00166](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00166)

## ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ ИЛИ АКТИВАЦИЯ С-С-СВЯЗИ С МОДЕЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Ni, Pd и Pt? ВЫСОКОТОЧНЫЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

В литературе по реакциям кросс-сочетания часто ключевое значение приписывают стадии окислительного присоединения (ОП) галогенорганического соединения к комплексам металла с одним или двумя стабилизирующими лигандами. В данном проекте мы теоретически изучили восстановительное элиминирование (ВЭ), сравнили активность комплексов металлов в ней и показали, что у этой стадии каталитического цикла есть ряд важнейших свойств, которые могут существенно влиять на каталитический процесс в реакциях кросс-сочетания.



**ОП** — окислительное присоединение;  
**ПМ** — переметаллирование;  
**ВЭ** — восстановительное элиминирование.

**Переметаллирующий реагент:**

[MX] = MgX → Кумада (Kumada);

[MX] = ZnX → Негиши (Negishi);

[MX] = SnR''<sub>3</sub> → Стилле (Stille);

[MX] = SiR''<sub>3</sub> → Хияма (Hiyama).

**Рисунок 1.** Классический механизм реакций кросс-сочетания.

Наблюдаемые закономерности в относительной реакционной способности комплексов изображены схематически на рисунке ниже. Наиболее активно элиминирование углеводородов происходит из комплексов никеля. При этом комплексы никеля прочно связываются с непредельными углеводородами (модель Дьюара-Чатта-Данкансона), поэтому уменьшение свободной энергии Гиббса в суммарной реакции ВЭ не самое высокое. При этом разложение многих аддуктов Ni(0)-углеводород вообще термодинамически невыгодно. А вот комплексы палладия подвергаются восстановительному элиминированию с наибольшим уменьшением  $\Delta G$  среди изученных, но реакция идет большими барьерами, чем в случае никелевых комплексов. Комплексы платины малоактивны в реакции ВЭ – как кинетически (высокие барьеры активации), так и термодинамически (низкая по абсолютной величине  $\Delta G$  реакции).

Еще одним любопытным свойством комплексов никеля стало то, что, по данным квантово-химических расчетов, восстановительное элиминирование из некоторых комплексов никеля с этинильным и каким-либо другим органическим заместителем не выгодно термодинамически. То есть может идти обратный процесс: по соседней этинильной группе одинарной С-С-связи может идти восстановительное элиминирование. Причем  $\Delta G$  реакции зависит от растворителя: то есть потенциально возможно создание «настраиваемых» каталитических систем, в которых наблюдается или образование С-С-связи в результате ВЭ, или же ее разрыв под действием металлокомплекса Ni(0).

### Reductive elimination (RE) from [RR'ML<sub>2</sub>] / C-C-bond activation by [ML<sub>2</sub>]

	28 Ni	46 Pd	78 Pt
RE feasibility (thermodynamic)	2	1	2
R-effect	Eth << Ph ≈ Vin < Et	Eth << Ph ≈ Vin < Et	Eth << Ph ≈ Vin < Et
RE feasibility (kinetic)	1	2	3
R-effect	Eth < Et < Ph < Vin	Et < Eth < Ph < Vin	Et < Eth < Ph < Vin
time scale*	instantly	up to a day	"infinitely"
C-C-bond act. (thermodynamic)	✓	✗	✗
R-effect	Eth-R' are reactive	N/A	N/A
[ML <sub>2</sub> ] affinity to R-R'	1	3	2
R-effect	Et < Ph < Vin < Eth	Et ≈ Ph < Vin ≈ Eth	Et ≈ Ph < Vin < Eth
ML models trained easily**	✗	✓	✓
R <sup>2</sup>	0.67 or much worse	≈1.0	≈1.0
RMSD (accuracy)	>1.0 kcal/mol***	≤1.0 kcal/mol	≤1.0 kcal/mol

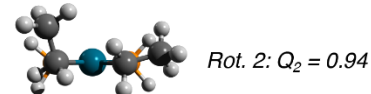
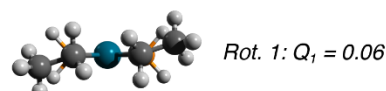
\* At 298 K, according to Eyring's equation, very approximate;

\*\* Machine learning models of ΔG<sub>RE</sub> and ΔG<sup>‡</sup>;

\*\*\* Can be several kcal/mol

### Key models used

#### Rotameric intermediates



[Et<sub>2</sub>PdL<sub>2</sub>]

$$Q_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}{\sum_j e^{-\frac{\Delta G_j}{RT}}}$$

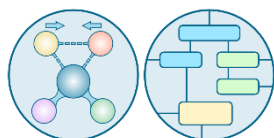
$$G_{[RR'ML_2]} = Q_1 G_1 + Q_2 G_2$$

#### Rotameric transition states (new)

$$\Delta G_{eff}^{\ddagger} = -RT \ln \left( \sum_{i=1}^N e^{-\frac{-\Delta G_i^{\ddagger}}{RT} + \ln(Q_i)} \right)$$

**Рисунок 2.** Инфографика: выявленные по результатам моделирования закономерности в реакционной способности комплексов (слева) и особенности теоретического рассмотрения металлокомплексов и переходных состояний (справа).

#### Ссылка:



M.V. Polynski, V.P. Ananikov, Reductive Elimination or C–C bond Activation with Model Ni, Pd, Pt Complexes? A High-Accuracy Comparative Computational Analysis of Reactivity, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, ASAP, DOI: [10.1002/ejic.202200572](https://doi.org/10.1002/ejic.202200572)

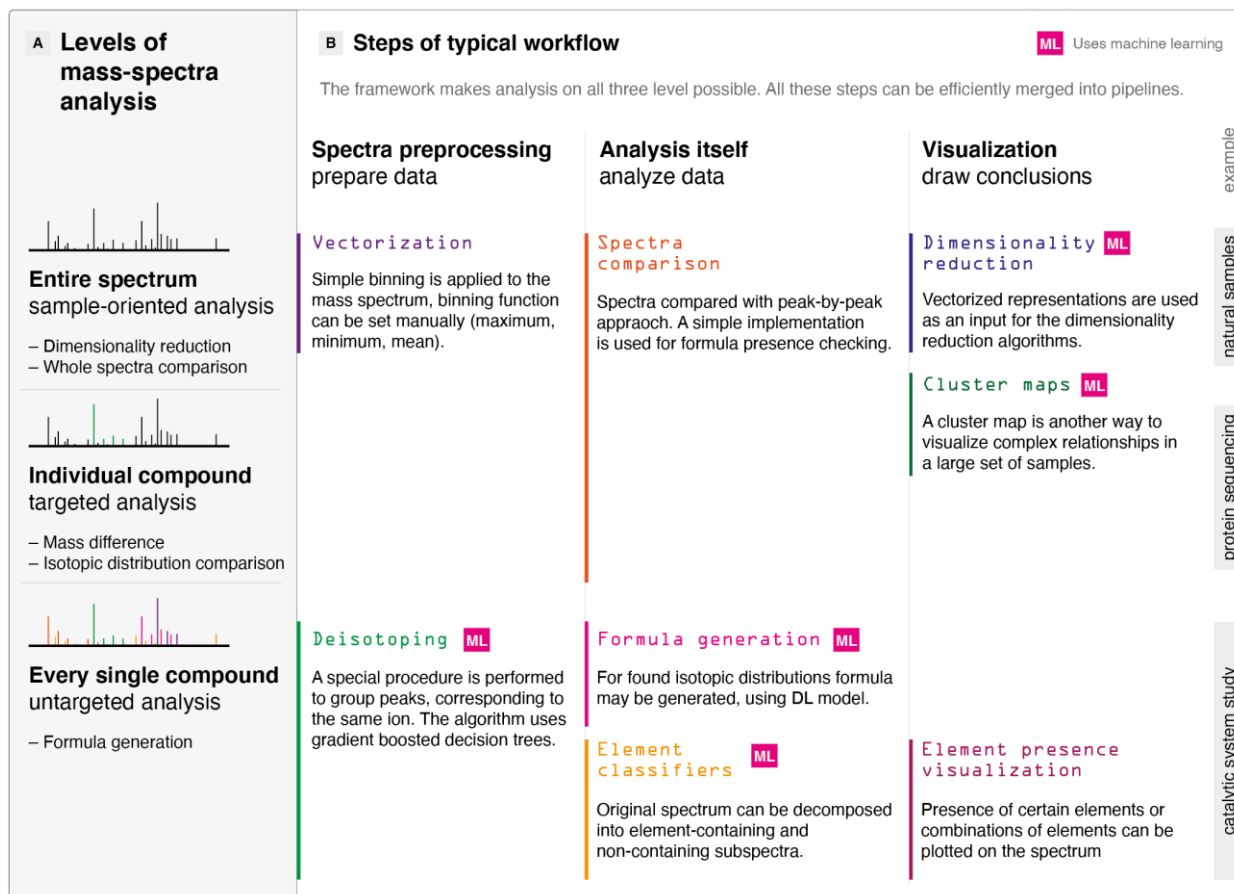
## ПОЛНОСТЬЮ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

В статье был предложен подход, позволяющий осуществлять автоматизированный анализ масс-спектрометрических данных высокого разрешения на трех уровнях (рис. 1):

Анализ спектра в целом (кластеризация масс-спектров, поиск корреляций между интенсивностями ионов в большом наборе масс-спектров).

Целевой анализ отдельных соединений (определение наличия иона в масс-спектре многокомпонентной смеси по молекулярной формуле соединения).

Нецелевой анализ каждого соединения (поиск молекулярных формул для всех ионов, зарегистрированных в масс-спектре).



**Рисунок 1.** Три уровня анализа масс-спектрометрических данных (A); три этапа обработки данных (B).

Благодаря разработанным алгоритмам удалось отличать спектры образцов природного происхождения друг от друга. Для представления масс-спектров в виде векторов с последующем понижением размерностей методами PCA и t-SNE использовался 1D-биннинг. Применение агломеративной кластеризации поверх транспонированной матрицы данных также позволило выявлять корреляции в концентрациях отдельных ионов.

Для определения наличия иона в масс-спектре по его химической формуле был реализован подход, основанный на сравнении вектора теоретического изотопного распределения (уникального “отпечатка” иона) с вектором пиков из входного спектра, сопоставленных с теоретическим с использованием жадного алгоритма. Метрикой схожести двух векторов выступило косинусное расстояние. Полученный алгоритм показал свою применимость на наборе данных из 50 экспериментальных спектров ионов различного химического состава, а также позволил анализировать последовательности пептидов по тандемным масс-спектрометрическим экспериментами.

Нецелевой анализ был реализован из двух этапов:

Деизотопирование — выделение отдельных изотопных распределений в масс-спектре многокомпонентной смеси.

Генерация молекулярной формулы иона из изотопного распределения.

Для решения задачи деизотопирования был предложен алгоритм, основанный на бинарной классификации, где объектами являлись возможные пары пиков, а метками — принадлежат ли пики из одной пары одному и тому же иону или нет. Было продемонстрировано, что использование сгенерированных признаков пар пиков с последующим применением ансамблевых моделей машинного обучения на деревьях решений (Random Forest, Gradient-boosting Decision Trees) увеличило точность классификации, в сравнении с используемыми на данный момент линейными моделями, основанных на анализе разницы масс между пиками. Данное нововведение привело к снижению количества ложноположительных предсказаний, что снизило количество объединений изотопных распределений разных ионов в одно, что было подтверждено экспериментальными данными.

После деизотопирования для каждого полученного изотопного распределения необходимо сгенерировать формулу. В исследовании была имплементирована двунаправленная LSTM-нейронная сеть для предсказания элементов, входящих в состав ионов (рис. 2). На вход подавалась последовательность векторизованных окрестностей каждого агрегированного изотопного варианта. Сеть показала свою высокую применимость на экспериментальном наборе данных. Также были реализованы модели, осуществляющие регрессию формул. Дополнительно была проведено исследование интерпретируемости и уверенности модели с использованием ансамблей. Использование данных моделей позволило существенно сузить пространство поиска и точные формулы уже устанавливались методом перебора.

Для обучения моделей деизотопирования, классификации и регрессии элементов использовались синтетические данные с наложением аугментаций, включающих наложение шума, сдвиги и т.п. Разработанный подход использовался в изучении каталитической системы реакции Соногаширы.

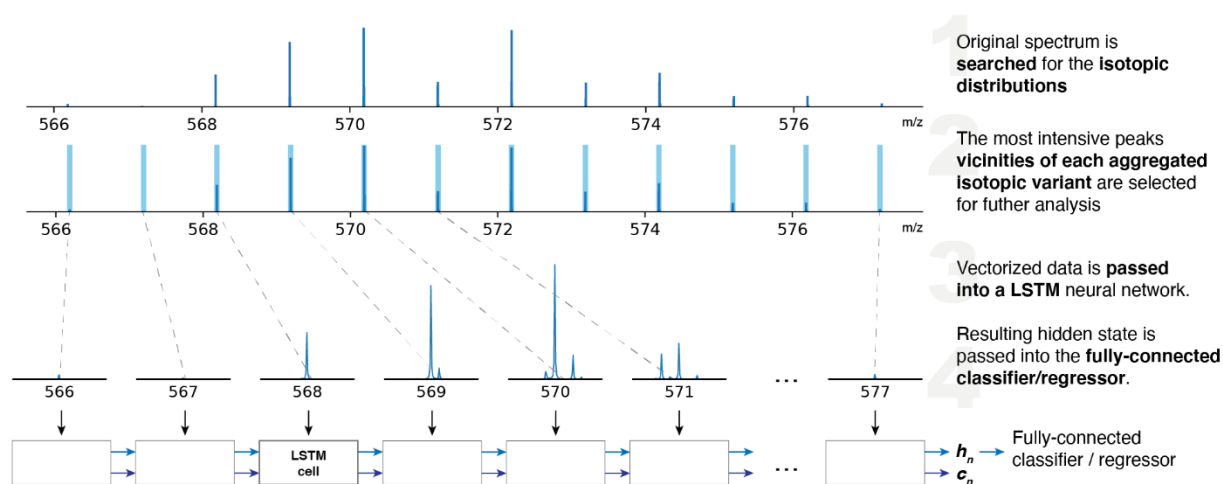
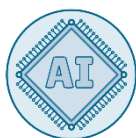


Рисунок 2. Подход к обучению модели для классификации присутствующих элементов.

Ссылка:

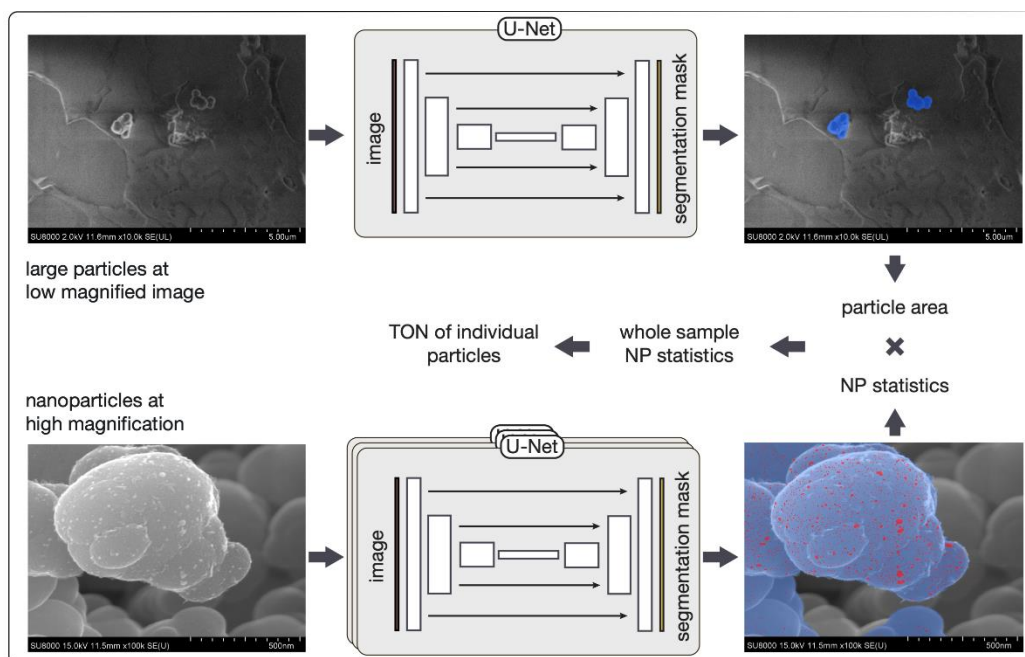


D.A. Boiko, K.S. Kozlov, Yu.V. Burykina, V.V. Ilyushenkova, V.P. Ananikov, Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606, DOI: [10.1021/jacs.2c03631](https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631)



## В СТОРОНУ ПОЛНОСТЬЮ ОПРЕДЕЛЕННОГО НАНОКАТАЛИЗА — ГЛУБОКОЕ ОБУЧЕНИЕ РАСКРЫВАЕТ ИСКЛЮЧИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ Pd/C КАТАЛИЗАТОРОВ

Одно из характерных отличий гетерогенного катализа — это, что в отличие от гомогенного катализа, то, что помещается в реакционную смесь не до конца известно. Так, в случае Pd/C катализаторов исследователи обычно не знают сколько наночастиц, какого размера и с каким расположением представлены в катализаторе. В данной работе предложено исследовать небольшие частицы катализатора, собирать большое количество изображений его поверхности, анализировать их при помощи машинного обучения и таким образом полностью характеризовать катализатор.

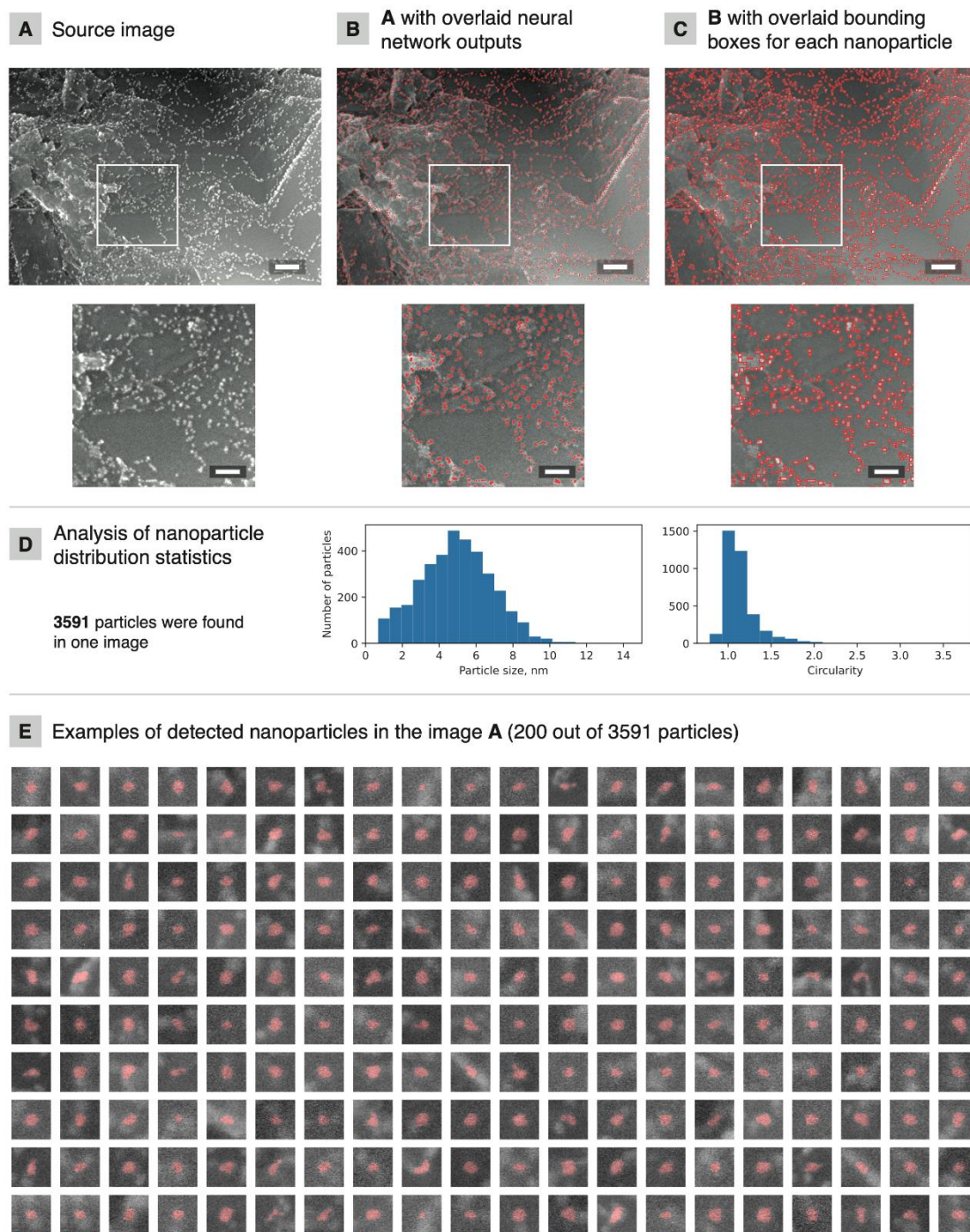


**Рисунок 1.** Агрегирование статистики накопленной по частицам подложки катализатора и наночастицам на его поверхности при помощи двух сегментационных нейронных сетей.

Для обучения нейросетей были размечены частицы катализатора и наночастицы на его поверхности (рис. 1). Разметка представляла собой сегментационные маски. На основании этих данных с использованием аугментаций были обучены модель для сегментации частиц катализатора и несколько моделей для сегментации наночастиц (по модели для каждого вида подложки и загрузки палладиевого катализатора). Точные оптимальные архитектуры энкодеров в каждом случае отличались, но в большинстве случаев это были различные варианты ResNet архитектуры.

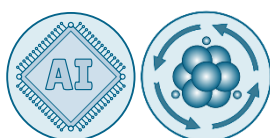
Так как для частиц катализатора необходимо только получить их площадь, то сегментационные маски можно использовать напрямую. Однако, для наночастиц требуется получить ещё и их количество, а также размер и форму (рис. 2A, 2B, 2C). Данная задача решалась при помощи классического подхода, основанного на алгоритмах компьютерного зрения — подсчет расстояния до ближайшего пикселя инвертированной маски и сегментация с использованием Watershed-алгоритма. В отдельных случаях хорошие результаты показывал и анализ компонент связности. Полученные результаты можно использовать для анализа агрегированной статистики по наночастицам (рис. 2D), а также анализировать данные по-отдельности (рис. 2E).

Собранные данные объединялись для полноценной характеристики частицы катализатора и измерения его активности в ходе химической реакции. Полное покрытие площади позволит в будущем достичь концепции полностью определенного катализатора, однако требует развития технологий автоматической регистрации микроскопических изображений.



**Рисунок 2.** Подход к поиску наночастиц: исходное изображение (A), исходное изображение с наложенными предсказаниями нейронной сети (B), исходное изображение с наложенными ограничивающими прямоугольниками (C), примеры анализа распределения наночастиц (D), примеры найденных наночастиц (E).

**Ссылка:**

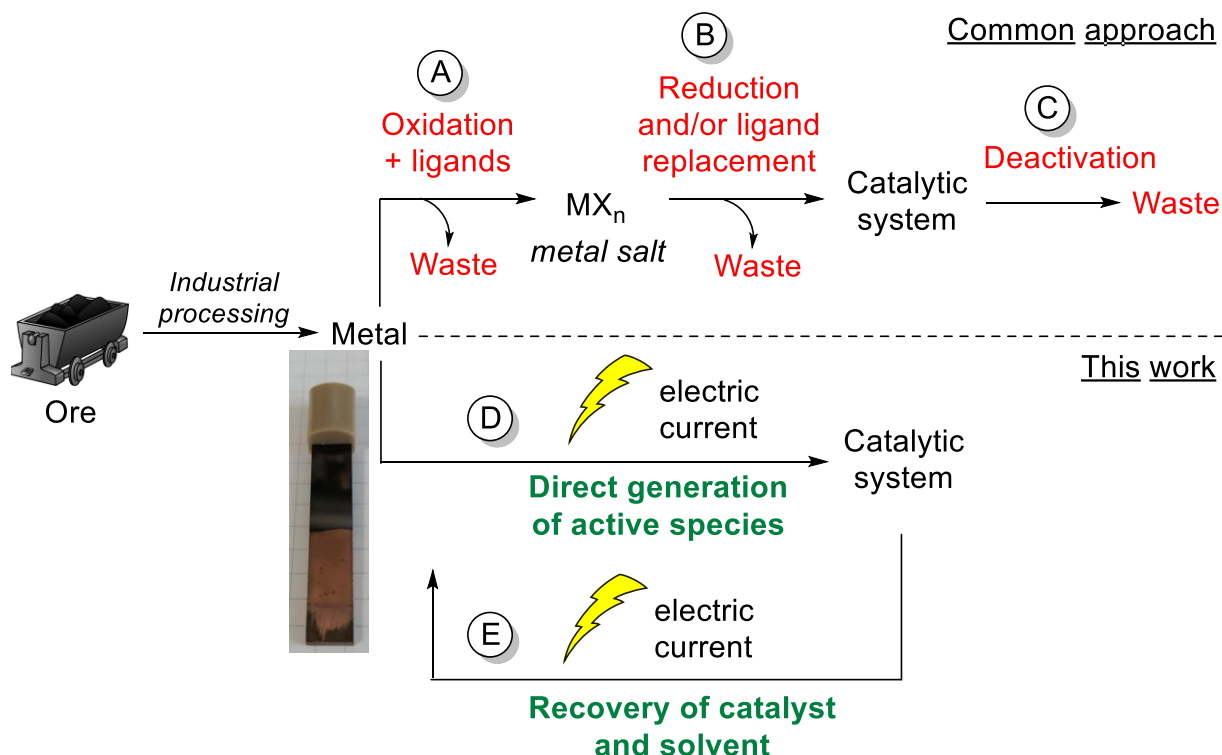


D.B. Eremin, A.S. Galushko, D.A. Boiko, E.O. Pentsak, I.V. Chistyakov, V. P. Ananikov, Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079, DOI: [10.1021/jacs.2c01283](https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283)

## КАК ПОЛУЧИТЬ, ВОССТАНОВИТЬ АКТИВНОСТЬ И РЕГЕНЕРИРОВАТЬ МЕДНУЮ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ ИЗМЕНЕНИЕМ ПОЛЯРНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ?

Разработка энергоэффективных, экологичных каталитических процессов с минимальным количеством стадий и отходов являются важным направлением развития современной химии. В последние годы широкое развитие получили электрохимические методы, в которых электроны выступают в качестве восстановителей для замены химических восстановителей предшественников металлов и являются более безопасным для окружающей среды, чем химические.

Получение метал-содержащих катализаторов это многоступенчатый энергозатратный процесс, при котором выделяется значительное количество отходов. Например, процесс промышленного получения хлорида меди (II) основан на обработке руды газообразным хлором или кислородом при температуре 300-400 °С. Затем соли меди могут использоваться в качестве прекатализаторов, и, как правило, требуют активации для образования каталитически активных металлов в реакционной среде (рис. 1B). Активация катализатора часто включает восстановление солей меди обратно до нольвалентных металлических частиц или нано-частиц. Таким образом, металлическая медь превращается в соли и снова восстанавливается до металла восстановителями или лигандами. Эти этапы неизбежно генерируют значительное количество нежелательных отходов (рис. 1C). Кроме того, после завершения реакции извлечение металла из реакционной смеси является дополнительной и сложной задачей, особенно в случае гомогенного катализа. Повторное использование металла и растворителя являются двумя важными проблемами, связанными друг с другом.



**Рисунок 1.** Медь-катализируемые реакции: общий подход (сверху) и прямое использование металла для генерации/восстановления катализатора (снизу под чертой).

Идеальным альтернативным подходом было бы прямое использование металла в органических превращениях минуя этапы образования солей и восстановления (рис. 1D) с полной регенерацией использованного растворителя и металлического катализатора после реакции (рис. 1E). Такой подход позволит существенно сократить количество отходов и повысить общую энергоэффективность процесса.

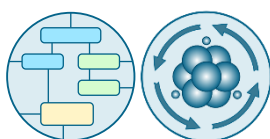
В настоящей работе катализатор был получен напрямую из медного электрода электрохимическим способом минуя дополнительные стадии. Генерация катализатора происходит в среде ионных жидкостей (ИЖ), которые обладают важными для электрохимического применения

свойствами, как высокая стабильность, проводимость, способность растворять и стабилизировать нано-частицы металлов. После этого в ИЖ, содержащую катализатор, добавляли реагенты и проводили каталитическую реакцию. Электрический ток был необходим только для растворения катализатора, тогда как каталитическая реакция проводилась обычным образом и не требовала электрохимических условий. Изменяя электрический ток или напряжение, можно увеличивать или уменьшать количества металла, перешедшего в раствор с электрода. Плотность тока, растворитель и добавки, и тип металла также могут варьироваться.

Каталитическая активность катализаторов была протестирована в реакциях: [3+2] циклоприсоединения алкинов к азидам («клик-реакции») и реакции кросс-сочетания алкинов и тиолов (реакция Ульмана). Была получена серия 1,2,3-триазолов (14 соединений) с высокими выходами (до 99%) и высокой селективностью (только 4-замещенные продукты). Также было показано, что данная методика позволяет получать граммовые количества продукта (1г, 97%). Продукты с высокими выходами были получены также в случае использования твердого азиды натрия, для получения органических азидов *in situ*, а также твердого карбида кальция, в качестве источника ацетилена, непосредственно в реакции. Каталитическая медь-содержащая система продемонстрировала стабильность и высокую активность и в случае высокотемпературной реакции (> 100 °C) C-S кросс-сочетания. Механизм генерации катализатора и каталитический цикл реакции циклоприсоединения были изучены, и промежуточные состояния катализатора были проанализированы с помощью рентгеновской спектроскопии и масс-спектрологии.

Очень важно, что после проведения реакции и выделения необходимых продуктов, растворитель (ИЖ) и катализатор можно восстановить просто путем изменения полярности электродов (рис. 1E), а восстановленный катализатор и ИЖ снова использовать в синтезе без потери каталитической активности.

#### Ссылка:



K. S. Rodygin, D. E. Samoylenko, M. M. Seitkhalieva, K. A. Lotsman, S. A. Metlyayeva, V. P. Ananikov, Generation, regeneration, and recovery of Cu catalytic system by changing the polarity of electrodes, *Green Chem.*, **2022**, 24, 1132-1140, DOI: [10.1039/D1GC03975J](https://doi.org/10.1039/D1GC03975J)



# ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ



## НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА «НОВЫЕ ГОРИЗОНТЫ КАТАЛИЗА И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

19-20 мая 2022 г, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



19-20 мая 2022 г в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) состоялась конференция Научной школы академика В.П. Ананикова «Новые горизонты катализа и органической химии». В конференции приняло участие более 60 молодых ученых из Москвы, Новочеркасска, Санкт-Петербурга, Тулы и Омска.

Особенностью конференции стала междисциплинарная направленность и поиск новых направлений исследований для будущих открытий в фундаментальной науке.

В рамках конференции были следующие тематические секции:

- Гетероциклические системы, NHC лиганды, дизайн каталитических систем M/NHC
- Катализ и визуализация каталитических процессов
- Нанесенные каталитические системы
- Молекулярное моделирование каталитических процессов
- Фотокаталитические реакции
- Изучение химических реакций на молекулярном уровне
- Гибридные органо-неорганические материалы
- Химия ацетилена и карбида кальция
- Машинное обучение и искусственный интеллект в химии
- Аддитивные технологии в химии
- Конверсия биомассы и возобновляемые ресурсы
- Ионные жидкости в химии и биологии



## НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОТКРЫТИЯ, ФОРМИРУЮЩИЕ ХИМИЮ СЕГОДНЯ» (FUNDAMENTAL DISCOVERIES SHAPING CHEMISTRY TODAY)

24-25 ноября 2022 г, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



24-25 ноября 2022 г в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) состоялась конференция Научной школы академика В.П. Ананикова «Фундаментальные открытия, формирующие химию сегодня» (Fundamental discoveries shaping chemistry today).

Конференция была посвящена научному наследию и связи сделанных ранее фундаментальных открытий с современной наукой. В рамках конференции были сделаны пленарные, устные и стендовые доклады по следующим направлениям:

- Гомогенный металлокомплексный катализ
- Химия ацетилена и карбида кальция
- Изучение химических реакций на молекулярном и наноразмерном уровне
- Развитие и применение аддитивных технологий
- Гибридные неорганические и органо-неорганические материалы
- Оптимизация каталитических систем для органического синтеза

В качестве докладчиков выступили сотрудники Научной школы и приглашенные докладчики из Москвы, Новочеркасска, Санкт-Петербурга, Тулы, Нальчика. На конференции было представлено 5 пленарных, 14 устных и 48 стендовых докладов. В работе конференции приняло участие более 80 молодых ученых, в том числе 22 студента.

# УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ



## УЧАСТИЕ НАУЧНОЙ ГРУППЫ В РАБОТЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И МЕЖДУНАРОДНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. *Gordon Research Conference "Exploring, Understanding and Controlling Nanoscale Structure and Dynamics in Liquid"*, Lucca (Barga), Italy, 26-31 января 2022 г.;
2. *Углеродный баланс и углерод-нейтральные технологии в современных исследованиях и разработках*, Ереван, Армения, Президиум НАН Армении, 10 мая 2022 г.;
3. *Органическая химия XXI века*, Ереван, Армения, Российско-Армянский Университет, 11 мая 2022 г.;
4. *20-rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC-XX)*, St Andrews, United Kingdom, 30 июня-4 июля 2022 г.;
5. *IX Biennial Meeting on Microbial Carbohydrates (BCCM)*, Неаполь, Италия, 27-29 июля 2022 г.;
6. *12-я Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства»*, Омск, 16-19 февраля, 2022 г.;
7. *VI North Caucasus organic chemistry symposium (NCOCS-2022)*, Ставрополь, 18-22 апреля 2022 г.;
8. *XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (ХХТ-2022)*, Томск, 16-19 мая 2022 г.;
9. *22-nd International Symposium on Homogeneous Catalysis (XXII ISHC)*, July 24 - 29, 2022, Lisbon, Portugal;
10. *18-th Session of the V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry*, Великий Новгород, 22-26 августа 2022 г.;
11. *9-th IUPAC International Conference on Green Chemistry (9-th ICGC)*, Афины, Греция, 5-9 сентября 2022 г.;
12. *The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»*, РУДН, Москва, 26-30 сентября 2022 г.;
13. *IV школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы»* (с международным участием), Казань, 3-6 октября 2022 г.;
14. *XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов*, Новосибирск, 3-7 октября 2022 г.;
15. *4-th International Conference on In Situ and Correlative Electron Microscopy (CISCeM-2018)*, Saarbrücken, Germany, 10-12 октября 2022 г.;
16. *2-nd International Symposium "Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering"*, Moscow, Russia, INEOS RAS, November 14 - 16, 2022.;
17. *26-th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, Базель, Швейцария, 15-30 ноября 2022 г.;
18. *Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии (АПОХ-2022)*, Шерегеш, Кемеровская область, 20-26 марта 2022 г.;
19. *X Всероссийская молодежная школа-конференция "Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул"*, Иваново, 23-25 марта 2022 г.;
20. *XXXII Менделеевская школа-конференция молодых ученых*, Москва, 11-13 мая 2022 г.;
21. *VII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (НБНМ 2022)*, Новосибирск, 23-26 августа 2022 г.;
22. *Возобновляемые материалы нового поколения и аддитивные технологии в проектах устойчивого развития*, Тула, БиохимТехЦентр Тульского государственного университета, 27 сентября 2022 г.;
23. *Всероссийская школа – конференция «ФОТОКАТАЛИЗ – от фундаментальных исследований до практического применения»*, Новосибирск, 6-7 октября 2022 г.;
24. *Возобновляемые материалы нового поколения и аддитивные технологии в проектах устойчивого развития*, КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 10 октября 2022 г.;
25. *Траектория развития студента и аспиранта в научно-образовательных проектах*, КБГУ им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 10 октября 2022 г.;

26. XX всероссийское совещание «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18-22 октября 2022 г.;

27. XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов», Красновидово, 11-13 ноября 2022 г.;

28. Научная конференция научной школы «Фундаментальные открытия, формирующие химию сегодня» (*Fundamental discoveries shaping chemistry today 2022*), Москва, 23-25 ноября 2022 г.;

29. XII Всероссийская научная конференция с международным участием и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ», Киров, 29 ноября-2 декабря 2022 г.;

30. Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва, 15-16 декабря 2022 г.

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ





# Transition-Metal-Catalyzed C–S, C–Se, and C–Te Bond Formations via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions. Achievements and Challenges

Beletskaya I.P., Ananikov V. P.

*Chem. Rev.*, **2022**, 122, 16110–16293

doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00836

In the present review, we discuss recent progress in the field of C–Z bond formation reactions (Z = S, Se, Te) catalyzed by transition metals. Two complementary methodologies are considered—catalytic cross-coupling reactions and catalytic addition reactions. The development of advanced catalytic systems is aimed at improved catalyst efficiency, reduced catalyst loading, better cost efficiency, environmental concerns, and higher selectivity and yields. The important rise of research efforts in sustainability and green chemistry areas is critically assessed. The paramount role of mechanistic studies in the development of a new generation of catalytic systems is addressed, and the key achievements, problems, and challenges are summarized for this field.

**Keywords**

Addition reactions, catalysts, cross coupling reaction, metals, palladium

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00836>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам



# Intermolecular Photocatalytic Chemo-, Stereo- and Regioselective Thiol-Yne-Ene Coupling Reaction

Burykina Ju.V., Kobelev A.D., Shlapakov N.S., Kostyukovich A.Yu., Fakhrutdinov A.N., König B., Ananikov V. P.

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202116888

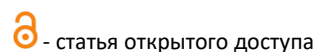
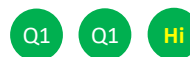
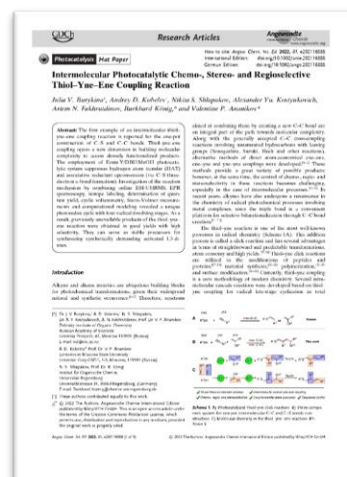
doi: 10.1002/anie.202116888

The first example of an intermolecular thiol–yne–ene coupling reaction is reported for the one-pot construction of C–S and C–C bonds. Thiol–yne–ene coupling opens a new dimension in building molecular complexity to access densely functionalized products. The employment of Eosin Y/DBU/MeOH photocatalytic system suppresses hydrogen atom transfer (HAT) and associative reductant upconversion (via C–S three-electron  $\sigma$ -bond formation). Investigation of the reaction mechanism by combining online ESI-UHRMS, EPR spectroscopy, isotope labeling, determination of quantum yield, cyclic voltammetry, Stern–Volmer measurements and computational modeling revealed a unique photoredox cycle with four radical-involving stages. As a result, previously unavailable products of the thiol–yne–ene reaction were obtained in good yields with high selectivity. They can serve as stable precursors for synthesizing synthetically demanding activated 1,3-dienes.

### Keywords

Multicomponent Reactions, photocatalysis, reaction mechanisms, Thiol–Yne–Ene, visible light

<https://doi.org/10.1002/anie.202116888>



# One-Step Access to Heteroatom-Functionalized Imidazol(in)ium Salts

Pasyukov D., Shevchenko M., Shepelenko K., Khazipov O., Burykina Ju.V., Gordeev E.G., Minyaev M.E., Chernyshev V.N., Ananikov V. P.

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202116131

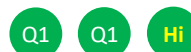
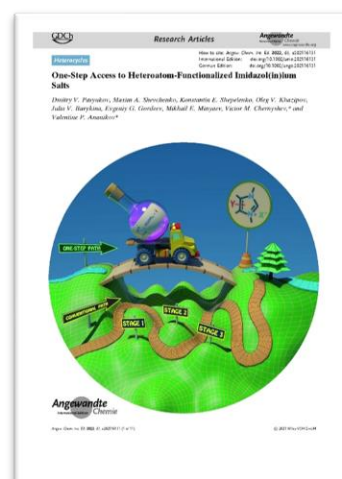
doi: 10.1002/anie.202116131


Imidazolium salts have ubiquitous applications in energy research, catalysis, materials and medicinal sciences. Here, we report a new strategy for the synthesis of diverse heteroatom-functionalized imidazolium and imidazolinium salts from easily available 1,4-diaza-1,3-butadienes in one step. The strategy relies on a discovered family of unprecedented nucleophilic addition/cyclization reactions with trialkyl orthoformates and heteroatomic nucleophiles. To probe general areas of application, synthesized N-heterocyclic carbene (NHC) precursors were feasible for direct metallation to give functionalized M/carbene complexes (M=Pd, Ni, Cu, Ag, Au), which were isolated in individual form. The utility of the chloromethyl function for the postmodification of the synthesized salts and Pd/carbene complexes was demonstrated. The obtained complexes and imidazolium salts demonstrated good activities in Pd- or Ni-catalyzed model cross-coupling and C–H activation reactions.

## Keywords

Heterocyclic chemistry, imidazolinium salts, imidazolium salts, multicomponent reactions, N-heterocyclic carbene precursors

<https://doi.org/10.1002/anie.202116131>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning

Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina Yu.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P.

*J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 14590-14606

doi: 10.1021/jacs.2c03631


Mass spectrometry (MS) is a convenient, highly sensitive, and reliable method for the analysis of complex mixtures, which is vital for materials science, life sciences fields such as metabolomics and proteomics, and mechanistic research in chemistry. Although it is one of the most powerful methods for individual compound detection, complete signal assignment in complex mixtures is still a great challenge. The unconstrained formula-generating algorithm, covering the entire spectra and revealing components, is a “dream tool” for researchers. We present the framework for efficient MS data interpretation, describing a novel approach for detailed analysis based on deisotoping performed by gradient-boosted decision trees and a neural network that generates molecular formulas from the fine isotopic structure, approaching the long-standing inverse spectral problem. The methods were successfully tested on three examples: fragment ion analysis in protein sequencing for proteomics, analysis of the natural samples for life sciences, and study of the cross-coupling catalytic system for chemistry.

## Keywords

Machine learning, neural networks, high-resolution mass spectrometry, catalysis, metabolomics, FT-ICR MS

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles

Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P.

*J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 6071–6079

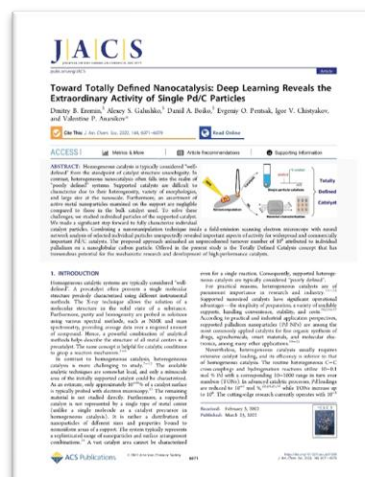
doi: 10.1021/jacs.2c01283

Homogeneous catalysis is typically considered “well-defined” from the standpoint of catalyst structure unambiguity. In contrast, heterogeneous nanocatalysis often falls into the realm of “poorly defined” systems. Supported catalysts are difficult to characterize due to their heterogeneity, variety of morphologies, and large size at the nanoscale. Furthermore, an assortment of active metal nanoparticles examined on the support are negligible compared to those in the bulk catalyst used. To solve these challenges, we studied individual particles of the supported catalyst. We made a significant step forward to fully characterize individual catalyst particles. Combining a nanomanipulation technique inside a field-emission scanning electron microscope with neural network analysis of selected individual particles unexpectedly revealed important aspects of activity for widespread and commercially important Pd/C catalysts. The proposed approach unleashed an unprecedented turnover number of 109 attributed to individual palladium on a nanoglobular carbon particle. Offered in the present study is the Totally Defined Catalysis concept that has tremendous potential for the mechanistic research and development of high-performance catalysts.

**Keywords**

Catalysts, metal nanoparticles, microparticles, nanoparticles, palladium

<https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 16.383 (>15)

# Nickel and Palladium Catalysis: Stronger Demand than Ever

Chernyshev V.N., Ananikov V.P.

*ACS Catal.*, **2022**, 12, 1180-1200

doi: 10.1021/acscatal.1c04705

Key similarities and differences of Pd and Ni in catalytic systems are discussed. Overall, Ni and Pd catalyze a vast number of similar C–C and C–heteroatom bond-forming reactions. However, the smaller atomic radius and lower electronegativity of Ni, as well as the more negative redox potentials of low-valent Ni species, often provide higher reactivity of Ni systems in oxidative addition or insertion reactions and higher persistence of alkyl-Ni intermediates against  $\beta$ -hydrogen elimination, thus enabling activation of more reluctant electrophiles, including alkyl electrophiles. Another key point relates to the higher stability of the open-shell electronic configurations of Ni(I) and Ni(III) compared with Pd(I) and Pd(III). Nickel systems very often involve a number of interconvertible Ni<sup>(n+)</sup> active species of variable oxidation states (Ni(0), Ni(I), Ni(II), and Ni(III)). In contrast, catalytic reactions involving Pd(I) or Pd(III) active species are still relatively less developed and may require facilitation by special ligands or merging with photo- or electrocatalysis. However, the relatively high redox potentials of Pd<sup>(n+)</sup> species ensure their facile reduction to Pd<sup>(0)</sup> species under the assistance of numerous reagents or solvents, providing relatively high concentrations of molecular Pd<sub>1</sub><sup>(0)</sup> complexes that can reversibly aggregate into active Pd<sub>n</sub> clusters and nanoparticles to form a cocktail of interconvertible Pd<sub>n</sub><sup>(0)</sup> active species of various nuclearities (i.e., various values of “n”). Nickel systems involving Ni(0) complexes often require special strong reductants; they are more sensitive to deactivation by air and other oxidizers and, as consequence, often operate at higher catalyst loadings than palladium systems in the same reactions. The ease of activation and relatively high stability of low-valent active Pd species provide high robustness and versatility for palladium catalysis, whereas a variety of Ni oxidation states enables more diverse and uncommon reactivity, albeit requiring higher efforts in the activation and stabilization of nickel catalytic systems. As a point for discussion, we may note that Pd catalytic systems may easily form a “cocktail of particles” of different nuclearities but similar oxidation states (Pd<sub>1</sub>, Pd<sub>n</sub>, Pd NPs), whereas nickel may behave as a “cocktail of species” in different oxidation states but is less variable in stable nuclearities. Undoubtedly, there is stronger demand than ever not only to develop improved efficient catalysts but also to understand the mechanisms of Pd and Ni catalytic systems.

**Keywords**

Catalysis, catalysts, ligands, palladium, reductive elimination

<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04705>

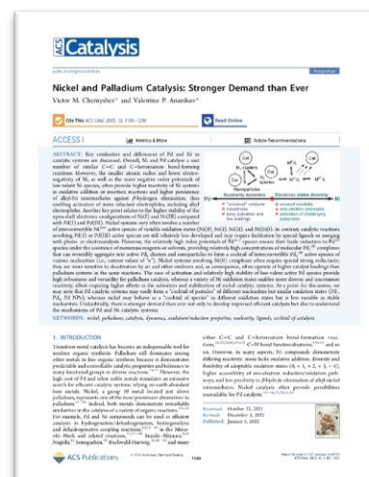
Рейтинг журнала: **Q1**

– Web of Science

**Q1** – Scimago

Импакт-фактор = 13.700

**Hi** (>8)



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

# “Hidden” Nanoscale Catalysis in Alkyne Hydrogenation with Well-Defined Molecular Pd/NHC Complexes

Denisova E.A., Kostyukovich A.Yu., Fakhrutdinov A.N., Korabelnikova V.A., Galushko A.S., Ananikov V.P.

ACS Catal., 2022, 12, 6980-6996

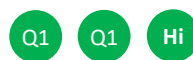
doi: 10.1021/acscatal.2c01749


Pd/NHC complexes are widely used as catalysts in hydrogenation reactions. Usually, the operating mode of these systems is referred to as homogeneous. In this work, we demonstrated that mixed homogeneous–heterogeneous catalysis can be realized in the hydrogenation reaction when Pd/NHC complexes were used as precatalysts. Palladium NPs are formed in situ and act as “hidden” nanoscale catalysts. Based on the quantum chemical calculations and experimental XPS results, the presence of surface NHC ligands on metal nanoparticles can be proposed. Herein, we propose a method for the determination of dynamic transformations of Pd/NHC complexes in transfer hydrogenation reactions via <sup>13</sup>C labeling and NMR spectroscopy. This approach is based on the introduction of a <sup>13</sup>C label in the C2 position of the imidazolium fragment of Pd/NHC, which is unique to the M–NHC bond. It was found using NMR, ESI-MS, and TEM monitoring of the transfer semihydrogenation of diphenylacetylene that Pd/NHC complexes disappear from the reaction mixtures at the early stage of reaction. Palladium atoms pass into a heterogeneous phase, forming NPs with sizes ranging from 1 to 9 nm. The experimental study and calculations performed in the present study revealed the role of the ligands on the surface of metal nanoparticles. Comparative modeling of hydrogenation reactions on ligand-free and NHC-modified Pd clusters showed that modification of the metal surface increased the catalytic activity by reducing the potential barriers of the alkyne syn-addition and reductive elimination stages. Since the presence of an NHC ligand in the catalytic system leads to a change in the rate-limiting stage of the reaction, we proposed a combined reaction mechanism, according to which oxidative addition proceeds on a bare metal surface, and the remaining two stages occur in the modified zone of NPs.

### Keywords

Catalytic reactions, ligands, mixtures, palladium, transfer reactions

<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01749>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 13.700  (>8)



# Generation, regeneration, and recovery of Cu catalytic system by changing the polarity of electrodes

Rodygin K.S., Samoylenko D.E., Seitkalieva M.M., Lotsman K.A., Metlyaeva S.A., Ananikov V.P.

*Green Chem.*, **2022**, 24, 1132-1140

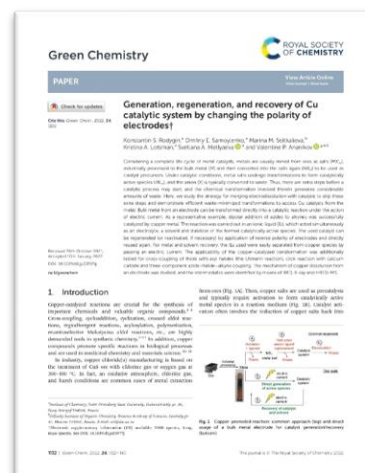
doi: 10.1039/D1GC03975J


Considering a complete life cycle of metal catalysts, metals are usually mined from ores as salts ( $MX'_n$ ), industrially processed to the bulk metal (M) and then converted into the salts again ( $MX_n$ ) to be used as catalyst precursors. Under catalytic conditions, metal salts undergo transformations to form catalytically active species ( $ML_n$ ), and the anion (X) is typically converted to waste. Thus, there are extra steps before a catalytic process may start, and the chemical transformation involved therein generates considerable amounts of waste. Here, we study the strategy for merging electrodisolution with catalysis to skip these extra steps and demonstrate efficient waste-minimized transformations to access Cu catalysts from the metal. Bulk metal from an electrode can be transformed directly into a catalytic reaction under the action of electric current. As a representative example, dipolar addition of azides to alkynes was successfully catalyzed by copper metal. The reaction was carried out in an ionic liquid (IL), which acted simultaneously as an electrolyte, a solvent and stabilizer of the formed catalytically active species. The used catalyst can be regenerated (or reactivated, if necessary) by application of reverse polarity of electrodes and directly reused again. For metal and solvent recovery, the ILs used were easily separated from copper species by passing an electric current. The applicability of the copper-catalyzed transformation was additionally tested for cross-coupling of thiols with aryl halides (the Ullmann reaction), click reaction with calcium carbide and three-component azide–halide–alkyne coupling. The mechanism of copper dissolution from an electrode was studied, and the intermediates were identified by means of XRD, X-ray and HRESI-MS.

## Keywords

Sustainable catalysis, waste minimization, catalyst recovery, Cu catalyst, click reaction, C-S cross-coupling

<https://doi.org/10.1039/D1GC03975J>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 11.034  (>8)

# Fast evaluation of the safety of chemical reactions using cytotoxicity potentials and bio-Strips

Egorova K.S., Posvyatenko A.V., Galushko A.S., Ananikov V.P.

*Chemosphere.*, **2022**, 313, 137378

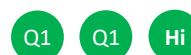
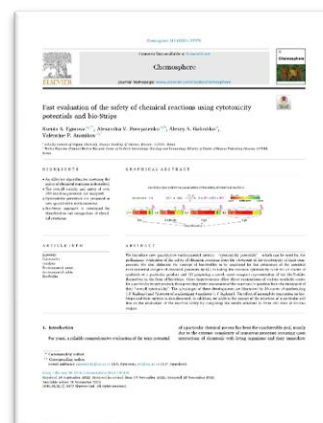
doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137378


We introduce new quantitative environmental metrics - “cytotoxicity potentials” – which can be used for the preliminary evaluation of the safety of chemical reactions from the viewpoint of the cytotoxicity of their components. We also elaborate the concept of bio-Profiles to be employed for fast estimation of the potential environmental dangers of chemical processes by (1) including the common cytotoxicity scale for all routes of synthesis of a particular product and (2) proposing a novel, more compact representation of the bio-Profiles themselves in the form of bio-Strips. These improvements allow direct comparisons of various synthetic routes for a particular target product, thus providing faster assessment of the reactions in question from the viewpoint of their “overall cytotoxicity”. The advantages of these developments are illustrated by 36 routes of synthesizing 1,1'-biphenyl and 72 routes of synthesizing 4-methoxy-1,1'-biphenyl. The effect of incomplete conversion on bio-Strips and their metrics is also discussed. In addition, we address the impact of the selection of a particular cell line on the evaluation of the reaction safety by comparing the results obtained in three cell lines of various origins.

**Keywords**

Cytotoxicity, catalysis, environmental metric, environmental safety, Bio-Profile

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137378>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Metal-Catalyzed Chemical Activation of Calcium Carbide: New Way to Hierarchical Metal/Alloy-on-Carbon Catalysts

Lebedev A.N., Rodygin K.S., Mironenko R.M., Saybulina E.R., Ananikov V.P.

*Journal of Catalysis*, **2022**, 407, 281-289

doi: 10.1016/j.jcat.2022.01.034



A simple and efficient strategy for the synthesis of “metal/alloy–on–carbon” catalysts was developed. A highly ordered extra pure graphite-like carbon material as a catalyst support was obtained after calcium carbide decomposition at 700 °C in a stream of gaseous chlorine. When Pd, Pt, Ag, Au, Co, Ni, Fe, Cu salts were added to calcium carbide prior to decomposition, a metal was reduced from a salt by elemental carbon, despite an oxidizing atmosphere. Metal particles were formed on the surface of the layered carbon material, covered with a thin layer of high–purity carbon and partially immersed in it. A catalytically active remaining metal was available for organic molecules due to the porous structure of carbon. At the same time, a metal was firmly held inside the carbon shells and was not washed out during a reaction and after washing procedures, keeping its catalytic activity unchanged for several cycles. Mixing various salts together before the reaction led to the alloys, and the ratio of the salts simply determined the ratio of the metals in the desired alloy. This approach allowed the synthesis of highly active metals/alloys on carbon catalysts with intrinsic hierarchical organization, which ensures a long-life cycle in the reaction. The obtained catalysts were successfully tested in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction and showed excellent stability with a yield change less than 1% over several cycles (compared with a 64% yield decrease of commercial catalyst). The obtained catalysts have also shown very good performance in the semihydrogenation of C≡C bonds in phenylacetylene and other alkynes with selectivity up to 96% at 99% conversion.

**Keywords**

Supported catalyst, Metal-on-carbon Pd/C, Pd alloy catalyst, Calcium carbide

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.034>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

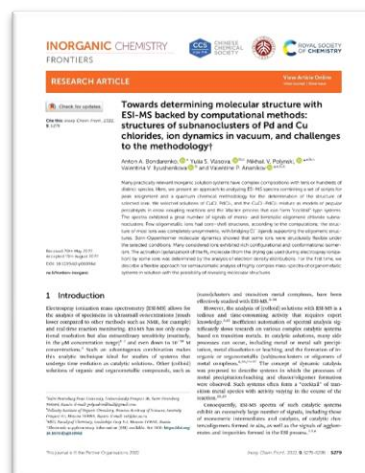
Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 8.047 (>8)

# Towards Determining Molecular Structure with ESI-MS Backed by Computational Methods: Structures of Subnanoclusters of Pd and Cu Chlorides, Ion Dynamics in Vacuum, and Challenges to the Methodology

Bondarenko A.A., Vlasova Yu.S., Polynski M.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P.

*Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9, 5279-5295

doi: 10.1039/D2QI01098D




Many practically relevant inorganic solution systems have complex compositions with tens or hundreds of distinct species. Here, we present an approach to analyzing ESI-MS spectra combining a set of scripts for peak assignment and a quantum chemical methodology for the determination of the structure of selected ions. We selected solutions of CuCl, PdCl<sub>2</sub>, and the CuCl–PdCl<sub>2</sub> mixture as models of popular precatalysts in cross-coupling reactions and the Wacker process that can form “cocktail”-type systems. The spectra exhibited a great number of signals of mono- and bimetallic oligomeric chloride subnanoclusters. Few oligometallic ions had core–shell structures, according to the computations; the structure of most ions was completely unsymmetric, with bridging Cl<sup>–</sup> ligands supporting the oligomeric structures. Born-Oppenheimer molecular dynamics showed that some ions were structurally flexible under the selected conditions. Many considered ions exhibited rich configurational and conformational isomerism. The activation (polarization) of the N<sub>2</sub> molecule (from the drying gas used during electrospray ionization) by some ions was determined by the analysis of electron density distributions. For the first time, we describe a flexible approach for semiautomatic analysis of highly complex mass-spectra of organometallic systems in solution with the possibility of revealing molecular structures.

**Keywords**

ESI-MS, precatalysts, Born-Oppenheimer molecular dynamics, semiempirical methods, automated analysis, transition metal clusters, QTAIM

<https://doi.org/10.1039/D2QI01098D>

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

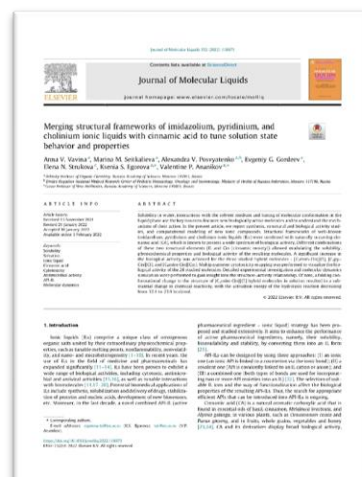
Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 7.779

# Merging structural frameworks of imidazolium, pyridinium, and cholinium ionic liquids with cinnamic acid to tune solution state behavior and properties

Vavina A.V., Seitkalieva M.M., Posvyatenko A.V., Goedeve E.G., Strukova E.N., Egorova K.S., Ananikov V. P.

*J. Mol. Liq.*, **2022**, 352, 118673

doi: 10.1016/j.molliq.2022.118673



Solubility in water, interactions with the solvent medium and tuning of molecular conformation in the liquid phase are the key issues to discover new biologically active molecules and to understand the mechanisms of their action. In the present article, we report synthesis, structural and biological activity studies, and computational modeling of new ionic compounds. Structural frameworks of well-known imidazolium, pyridinium and cholinium ionic liquids (ILs) were combined with naturally occurring cinnamic acid (CA), which is known to possess a wide spectrum of biological activity. Different combinations of these two structural elements (IL and Cin (cinnamic moiety)) allowed modulating the solubility, physicochemical properties and biological activity of the resulting molecules. A significant increase in the biological activity was achieved for the three studied hybrid molecules - [C<sub>4</sub>mim-Cin][Cl], [C<sub>4</sub>py-Cin][Cl], and [C<sub>4</sub>mim-Cin][Cin]. Multiparameter cytotoxicity mapping was performed to visualize the biological activity of the 28 studied molecules. Detailed experimental investigation and molecular dynamics simulation were performed to gain insight into the structure–activity relationship. Of note, a folding conformational change in the structure of [C<sub>n</sub>mim-Cin][Cl] hybrid molecules in solution resulted in a substantial change in chemical reactivity, with the activation energy of the hydrolysis reaction decreasing from 32.1 to 23.9 kcal/mol.

**Keywords**

Solubility, solvation Ionic liquid, cinnamic acid, cytotoxicity, antimicrobial activity, API-IL, molecular dynamics

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118673>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

# NMR-Monitoring Of H/D Exchange Reaction Of Ketones In Solutions Of Imidazolium Ionic Liquids

Shahkhatuni A.A., Shahkhatuni A.G., Ananikov V. P., Harutyunyan A.S.

*J. Mol. Liq.*, **2022**, 362, 119746

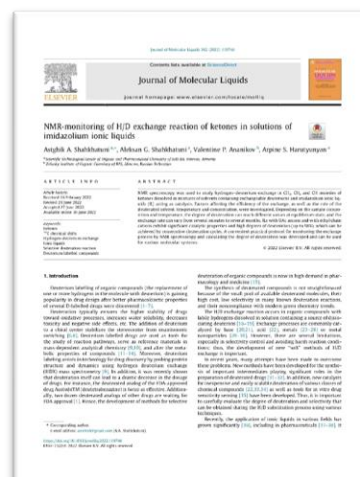
doi: 10.1016/j.molliq.2022.119746

NMR spectroscopy was used to study hydrogen–deuterium exchange in CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> and CH moieties of ketones dissolved in mixtures of solvents containing exchangeable deuteriums and imidazolium ionic liquids (IL) acting as catalysts. Factors affecting the efficiency of the exchange, as well as the role of the deuterated solvent, temperature and concentration, were investigated. Depending on the sample composition and temperature, the degree of deuteration can reach different values at equilibrium state, and the exchange rate can vary from several minutes to several months. ILs with OAc anions and with ethyl chain cations exhibit significant catalytic properties and high degrees of deuteration (up to 98%), which can be achieved by consecutive deuteration cycles. A convenient practical protocol for monitoring the exchange process by NMR spectroscopy and calculating the degree of deuteration was developed and can be used for various molecular systems.

### Keywords

Ketones, <sup>13</sup>C chemical shifts, hydrogen–deuterium exchange, ionic liquids, selective deuteration reaction, deuterium-labelled compounds

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119746>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам



# Biological activity, solvation properties and microstructuring of protic imidazolium ionic liquids

Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Kashin A.S., Gordeev E.G., Vavina A.V., Posvyatenko A.V., Ananikov V.P.

*J. Mol. Liq.*, **2022**, 367, 120450

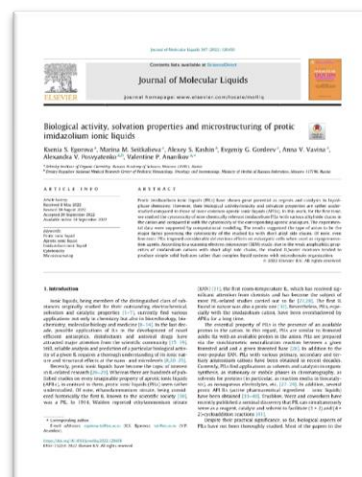
doi: 10.1016/j.molliq.2022.120450

Protic imidazolium ionic liquids (PILs) have shown great potential as reagents and catalysts in liquid-phase chemistry. However, their biological activity/toxicity and solvation properties are rather understudied compared to those of more common aprotic ionic liquids (APILs). In this work, for the first time, we studied the cytotoxicity of nine chemically relevant imidazolium PILs with various alkyl side chains in the cation and compared it with the cytotoxicity of the corresponding aprotic analogues. The experimental data were supported by computational modeling. The results suggested the type of anion to be the major factor governing the cytotoxicity of the studied ILs with short alkyl side chains. Of note, even low-toxic PILs imposed considerable deleterious effects on eukaryotic cells when used as cryopreservation agents. According to a scanning electron microscopy (SEM) study, due to the weak amphiphilic properties of imidazolium cations with short alkyl side chains, the studied IL/water mixtures tended to produce simple solid hydrates rather than complex liquid systems with microdomain organization.

## Keywords

Protic ionic liquid, aprotic ionic liquid, imidazolium ionic liquid, cytotoxicity, microstructuring

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120450>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Thermal Mapping of Self-Promoted Calcium Carbide Reactions for Performing Energy-Economic Processes

Rodygin K.S., Lotsman K.A., Erokhin K.S., Korabelnikova V.A., Ananikov V.P.

*Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 2763

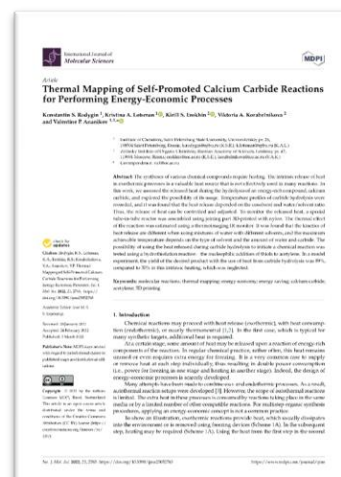
doi: 10.3390/ijms23052763

The syntheses of various chemical compounds require heating. The intrinsic release of heat in exothermic processes is a valuable heat source that is not effectively used in many reactions. In this work, we assessed the released heat during the hydrolysis of an energy-rich compound, calcium carbide, and explored the possibility of its usage. Temperature profiles of carbide hydrolysis were recorded, and it was found that the heat release depended on the cosolvent and water/solvent ratio. Thus, the release of heat can be controlled and adjusted. To monitor the released heat, a special tube-in-tube reactor was assembled using joining part 3D-printed with nylon. The thermal effect of the reaction was estimated using a thermoimaging IR monitor. It was found that the kinetics of heat release are different when using mixtures of water with different solvents, and the maximum achievable temperature depends on the type of solvent and the amount of water and carbide. The possibility of using the heat released during carbide hydrolysis to initiate a chemical reaction was tested using a hydrothiolation reaction—the nucleophilic addition of thiols to acetylene. In a model experiment, the yield of the desired product with the use of heat from carbide hydrolysis was 89%, compared to 30% in this intrinsic heating, which was neglected.

## Keywords

Molecular reactions, thermal mapping, energy economy, energy saving, calcium carbide, acetylene, 3D printing

<https://doi.org/10.3390/ijms23052763>



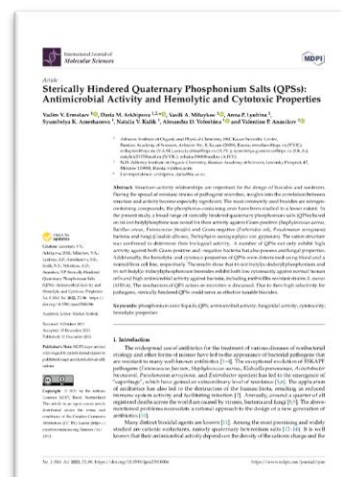
- статья открытого доступа

# Sterically Hindered Quaternary Phosphonium Salts (QPSs): Antimicrobial Activity and Hemolytic and Cytotoxic Properties

Ermolaev V.V., Arkhipova D.M., Miluykov V.A., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Kulik N.V., Voloshina A.D. Ananikov V.P.

*Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 86

doi: 10.3390/ijms23010086



Structure–activity relationships are important for the design of biocides and sanitizers. During the spread of resistant strains of pathogenic microbes, insights into the correlation between structure and activity become especially significant. The most commonly used biocides are nitrogen-containing compounds; the phosphorus-containing ones have been studied to a lesser extent. In the present study, a broad range of sterically hindered quaternary phosphonium salts (QPSs) based on tri-*tert*-butylphosphine was tested for their activity against Gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Enterococcus faecalis*) and Gram-negative (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) bacteria and fungi (*Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes* var. *gypseum*). The cation structure was confirmed to determine their biological activity. A number of QPSs not only exhibit high activity against both Gram-positive and -negative bacteria but also possess antifungal properties. Additionally, the hemolytic and cytotoxic properties of QPSs were determined using blood and a normal liver cell line, respectively. The results show that tri-*tert*-butyl(*n*-dodecyl)phosphonium and tri-*tert*-butyl(*n*-tridecyl)phosphonium bromides exhibit both low cytotoxicity against normal human cells and high antimicrobial activity against bacteria, including methicillin-resistant strains *S. aureus* (MRSA). The mechanism of QPS action on microbes is discussed. Due to their high selectivity for pathogens, sterically hindered QPSs could serve as effective tunable biocides.

**Keywords**

Phosphonium ionic liquids, QPS, antimicrobial activity, fungicidal activity, cytotoxicity, hemolytic properties

<https://doi.org/10.3390/ijms23010086>

- статья открытого доступа

# Towards Sustainable Carbon Return from Waste to Industry via C<sub>2</sub>-Type Molecular Unit

Rodygin K.S., Lotsman K.A., Samoylenko D.E., Kuznetsov V.M., Ananikov V.P.

*Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 11828

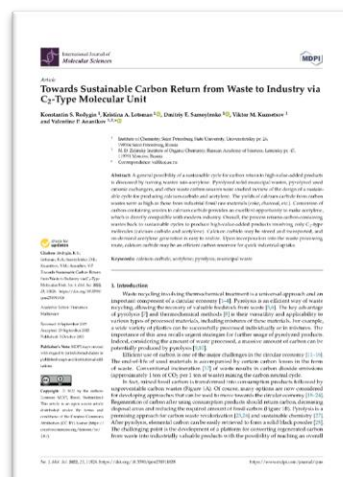
doi: 10.3390/ijms231911828

A general possibility of a sustainable cycle for carbon return to high-value-added products is discussed by turning wastes into acetylene. Pyrolyzed solid municipal wastes, pyrolyzed used cationic exchangers, and other waste carbon sources were studied in view of the design of a sustainable cycle for producing calcium carbide and acetylene. The yields of calcium carbide from carbon wastes were as high as those from industrial fossil raw materials (coke, charcoal, etc.). Conversion of carbon-containing wastes to calcium carbide provides an excellent opportunity to make acetylene, which is directly compatible with modern industry. Overall, the process returns carbon-containing wastes back to sustainable cycles to produce high-value-added products involving only C<sub>2</sub>-type molecules (calcium carbide and acetylene). Calcium carbide may be stored and transported, and on-demand acetylene generation is easy to realize. Upon incorporation into the waste processing route, calcium carbide may be an efficient carbon reservoir for quick industrial uptake.

**Keywords**

Calcium carbide, acetylene, pyrolysis, municipal waste

<https://doi.org/10.3390/ijms231911828>



# Evidence for the “cocktail” nature of platinum-catalyzed alkyne and alkene hydrosilylation reactions

Ondar E.O., Burykina Ju.V., Ananikov V. P.

*Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12, 1173-1186

doi: 10.1039/D1CY02006D

Evidence of the involvement of a “cocktail”-type catalytic system in the alkyne and alkene hydrosilylation reaction in the presence of platinum on a carbon support is reported. The nature of the catalytic system was studied by employing a consistently developed experimental procedure. The existence of a “cocktail”-type catalysis pathway was shown for the hydrosilylation reaction catalyzed by platinum on multiwalled carbon nanotubes (Pt/MWCNT) and platinum on charcoal (Pt/C), with silane variation. The type of catalyst had a significant influence on the “cocktail”-type system formation. Involvement of a multichannel catalytic system requires critical rethinking of the principles of catalyst design. Another approach should be utilized to achieve high activity, stability and recycling compared to classical heterogeneous catalytic systems.

**Keywords**

Hydrosilylation, platinum catalysis, mechanism of reaction, “Cocktail” of catalysts, Pt/Charcoal

<https://doi.org/10.1039/D1CY02006D>



Q1 Q2

6 - статья по подписке, доступна по запросу авторам



# Preparation of Hybrid Sol-Gel Materials Based on Living Cells of Microorganisms and Their Application in Nanotechnology

Kamanina O.A., Saverina E.A., Rybochkin P.V., Arlyapov V.A., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P.

*Nanomaterials*, **2022**, 12, 1086

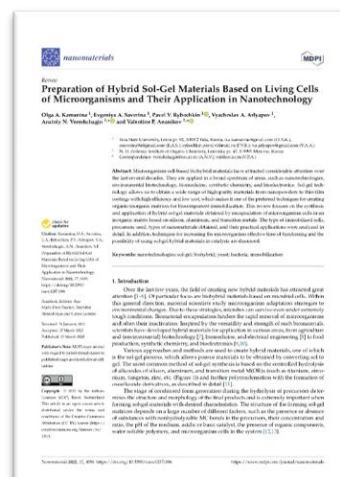
doi: 10.3390/nano12071086

Microorganism-cell-based biohybrid materials have attracted considerable attention over the last several decades. They are applied in a broad spectrum of areas, such as nanotechnologies, environmental biotechnology, biomedicine, synthetic chemistry, and bioelectronics. Sol-gel technology allows us to obtain a wide range of high-purity materials from nanopowders to thin-film coatings with high efficiency and low cost, which makes it one of the preferred techniques for creating organic-inorganic matrices for biocomponent immobilization. This review focuses on the synthesis and application of hybrid sol-gel materials obtained by encapsulation of microorganism cells in an inorganic matrix based on silicon, aluminum, and transition metals. The type of immobilized cells, precursors used, types of nanomaterials obtained, and their practical applications were analyzed in detail. In addition, techniques for increasing the microorganism effective time of functioning and the possibility of using sol-gel hybrid materials in catalysis are discussed.

### Keywords

Nanotechnologies, sol-gel, biohybrid, yeast, bacteria, immobilization

<https://doi.org/10.3390/nano12071086>



- статья открытого доступа

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 5.719

# Automated Recognition of Nanoparticles in Electron Microscopy Images of Nanoscale Palladium Catalysts

Boiko D.A., Sulimova V.V., Kurbakov M.Yu., Kopylov A.V., Seredin O.S., Cherepanova V.A., Pentsak E.O.

*Nanomaterials*, **2022**, 12, 3914

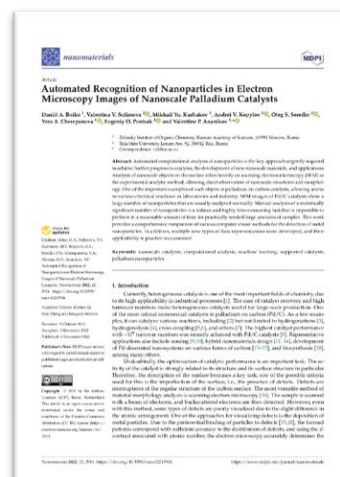
doi: 10.3390/nano12213914

Automated computational analysis of nanoparticles is the key approach urgently required to achieve further progress in catalysis, the development of new nanoscale materials, and applications. Analysis of nanoscale objects on the surface relies heavily on scanning electron microscopy (SEM) as the experimental analytic method, allowing direct observation of nanoscale structures and morphology. One of the important examples of such objects is palladium on carbon catalysts, allowing access to various chemical reactions in laboratories and industry. SEM images of Pd/C catalysts show a large number of nanoparticles that are usually analyzed manually. Manual analysis of a statistically significant number of nanoparticles is a tedious and highly time-consuming task that is impossible to perform in a reasonable amount of time for practically needed large amounts of samples. This work provides a comprehensive comparison of various computer vision methods for the detection of metal nanoparticles. In addition, multiple new types of data representations were developed, and their applicability in practice was assessed.

### Keywords

Nanoscale catalysts, computational analysis, machine learning, supported catalysts, palladium nanoparticles

<https://doi.org/10.3390/nano12213914>



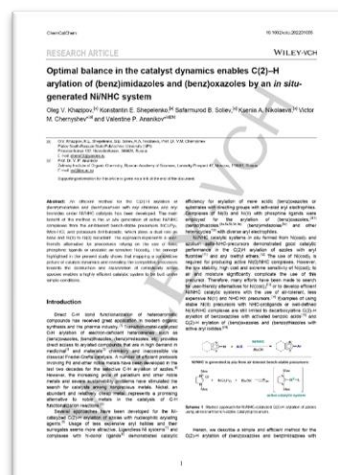
- статья открытого доступа

# Optimal balance in the catalyst dynamics enables C(2)–H arylation of (benz)imidazoles and (benz)oxazoles by an *in situ* generated Ni/NHC system

Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Soliev S.B., Nikolaeva K.A., Chernyshev V.M., Ananikov V. P.

*ChemCatChem*, 2022, e202201055

doi: 10.1002/cctc.202201055



An efficient method for the C(2)–H arylation of (benz)imidazoles and (benz)oxazoles with aryl chlorides and aryl bromides under Ni/NHC catalysis has been developed. The main benefit of the method is the *in situ* generation of active Ni/NHC complexes from the air-tolerant bench-stable precursors NiCl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>, IMes·HCl, and potassium *tert*-butoxide, which plays a dual role as base and Ni(II) to Ni(0) reductant. The approach represents a user-friendly alternative for procedures relying on the use of toxic phosphine ligands or unstable air-sensitive Ni(cod)<sub>2</sub>. The concept highlighted in the present study shows that mapping a competitive picture of catalyst dynamics and revealing the competitive processes towards the destruction and stabilization of catalytically active species enables a highly efficient catalytic system to be built under simple conditions.

**Keywords**

C–H arylation, nickel catalysis, NHC ligands, catalyst deactivation

<https://doi.org/10.1002/cctc.202201055>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Overclocking nitronyl nitroxide gold derivatives in cross-coupling reactions

Zayakin I.A., Tretyakov E.V., Akyeva A.Ya., Syroeshkin M.A., Burykina J.V., Dmitrenok A.S., Korlyukov A.A., Nasyrova D.I., Bagryanskaya I., Stass D., Ananikov V.P.

*Chem. Eur. J.*, **2022**, e202203118

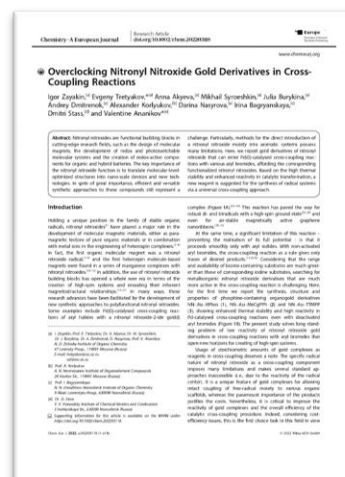
doi: 10.1002/chem.202203118

Nitronyl nitroxides are functional building blocks in cutting-edge research fields, such as the design of molecular magnets, the development of redox and photoswitchable molecular systems and the creation of redox-active components for organic and hybrid batteries. The key importance of the nitronyl nitroxide function is to translate molecular-level-optimized structures into nano-scale devices and new technologies. In spite of great importance, efficient and versatile synthetic approaches to these compounds still represent a challenge. Particularly, methods for the direct introduction of a nitronyl nitroxide moiety into aromatic systems possess many limitations. Here, we report gold derivatives of nitronyl nitroxide that can enter Pd(0)-catalysed cross-coupling reactions with various aryl bromides, affording the corresponding functionalized nitronyl nitroxides. Based on the high thermal stability and enhanced reactivity in catalytic transformation, a new reagent is suggested for the synthesis of radical systems via a universal cross-coupling approach.

### Keywords

Nitronyl nitroxides, molecular magnets, radical reactions, new reagent design, thermal stability

<https://doi.org/10.1002/chem.202203118>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D-printed plastic parts

Boiko D.A., Korabelnikova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P.

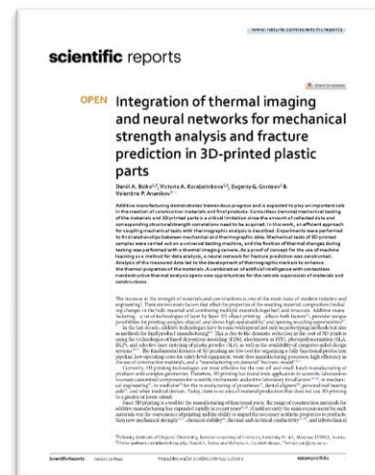
Sci. Rep., 2022, 12, 8944

doi: 10.1038/s41598-022-12503-y

Additive manufacturing demonstrates tremendous progress and is expected to play an important role in the creation of construction materials and final products. Contactless (remote) mechanical testing of the materials and 3D printed parts is a critical limitation since the amount of collected data and corresponding structure/strength correlations need to be acquired. In this work, an efficient approach for coupling mechanical tests with thermographic analysis is described. Experiments were performed to find relationships between mechanical and thermographic data. Mechanical tests of 3D-printed samples were carried out on a universal testing machine, and the fixation of thermal changes during testing was performed with a thermal imaging camera. As a proof of concept for the use of machine learning as a method for data analysis, a neural network for fracture prediction was constructed. Analysis of the measured data led to the development of thermographic markers to enhance the thermal properties of the materials. A combination of artificial intelligence with contactless nondestructive thermal analysis opens new opportunities for the remote supervision of materials and constructions.

**Keywords**

Design, synthesis and processing, polymers  
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-12503-y>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 4.996



# Exploring metallic and plastic 3D printed photochemical reactors for customizing chemical synthesis

Gordeev E.G., Erokhin K.S., Kobelev A.D., Burykina Ju.V.,  
Novikov P.V., Ananikov V. P.

*Sci. Rep.*, **2022**, 12, 3780

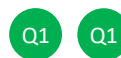
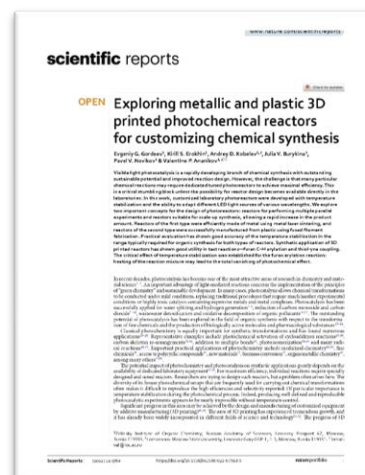
doi: 10.1038/s41598-022-07583-9

Visible light photocatalysis is a rapidly developing branch of chemical synthesis with outstanding sustainable potential and improved reaction design. However, the challenge is that many particular chemical reactions may require dedicated tuned photoreactors to achieve maximal efficiency. This is a critical stumbling block unless the possibility for reactor design becomes available directly in the laboratories. In this work, customized laboratory photoreactors were developed with temperature stabilization and the ability to adapt different LED light sources of various wavelengths. We explore two important concepts for the design of photoreactors: reactors for performing multiple parallel experiments and reactors suitable for scale-up synthesis, allowing a rapid increase in the product amount. Reactors of the first type were efficiently made of metal using metal laser sintering, and reactors of the second type were successfully manufactured from plastic using fused filament fabrication. Practical evaluation has shown good accuracy of the temperature stabilization in the range typically required for organic synthesis for both types of reactors. Synthetic application of 3D printed reactors has shown good utility in test reactions—furan C–H arylation and thiol-yne coupling. The critical effect of temperature stabilization was established for the furan arylation reaction: heating of the reaction mixture may lead to the total vanishing of photochemical effect.

**Keywords**

Chemical engineering, synthetic chemistry methodology, process chemistry

<https://doi.org/10.1038/s41598-022-07583-9>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 4.996

# Atom-economic approach to the synthesis of $\alpha$ -(hetero)aryl substituted furan derivatives from biomass

Romashov L.V., Kozlov K.S., Skorobogatko M.K., Kostyukovich A.Yu., Ananikov V.P.

*Chem. Asian J.*, **2022**, 17, 1, e202101227

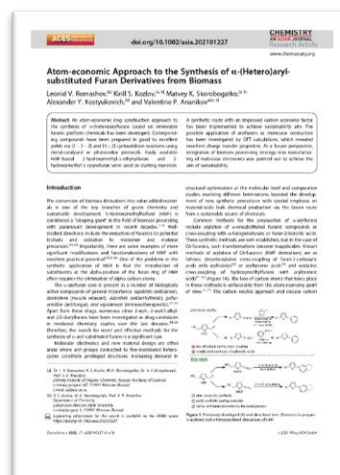
doi: 10.1002/asia.202101227

An atom-economic ring construction approach to the synthesis of  $\alpha$ -(hetero)arylfurans based on renewable furanic platform chemicals has been developed. Corresponding compounds have been prepared in good to excellent yields via [2+2+2] and [4+2] cycloaddition reactions using metal-catalyzed or photoredox protocols. Easily available HMF-based 2-hydroxymethyl-5-ethynylfuran and 2-hydroxymethyl-5-cyanofuran were used as starting materials. A synthetic route with an improved carbon economy factor has been implemented to achieve sustainability aim. The possible application of arylfurans as molecular conductors has been investigated by DFT calculations, which revealed excellent charge transfer properties. As a future perspective, integration of biomass processing strategy into manufacturing of molecular electronics was pointed out to achieve the aim of sustainability.

**Keywords**

Biomass, HMF, atom economy, cycloaddition

<https://doi.org/10.1002/asia.202101227>



- статья открытого доступа

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 4.839

# Synthesis and characterization of Pd/NHC<sub>F</sub> complexes with fluorinated aryl groups

Prima D.O., Pankov R.O., Kostyukovich A.Yu., Minyaev M.E., Burykina Ju.V., Ananikov V.P.

*Dalton Trans.*, **2022**, 51, 9843-9856

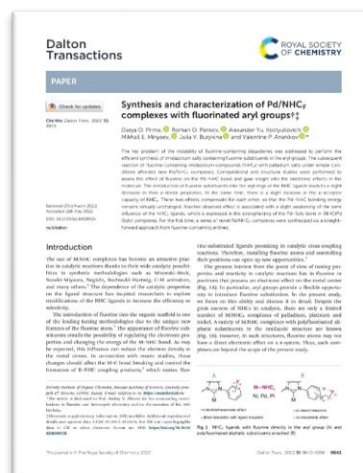
doi: 10.1039/D2DT00892K


The key problem of the instability of fluorine-containing diazadienes was addressed to perform the efficient synthesis of imidazolium salts containing fluorine substituents in the aryl groups. The subsequent reaction of fluorine-containing imidazolium compounds (NHC<sub>F</sub>) with palladium salts under simple conditions afforded new Pd/NHC<sub>F</sub> complexes. Computational and structural studies were performed to assess the effect of fluorine on the Pd–NHC bond and gave insight into the electronic effects in the molecule. The introduction of fluorine substituents into the aryl rings of the NHC ligands leads to a slight decrease in their σ-donor properties. At the same time, there is a slight increase in the π-acceptor capacity of NHC<sub>F</sub>. These two effects compensate for each other, so that the Pd–NHC bonding energy remains virtually unchanged. Another observed effect is associated with a slight weakening of the *trans* influence of the NHC<sub>F</sub> ligands, which is expressed in the strengthening of the Pd–Solv bond in (NHC)Pd(Solv) complexes. For the first time, a series of novel Pd/NHC<sub>F</sub> complexes were synthesized via a straightforward approach from fluorine-containing anilines.

### Keywords

Pd/NHC complexes, NHC<sub>F</sub> ligands, fluorine effect, electronic properties, stability, synthesis

<https://doi.org/10.1039/D2DT00892K>



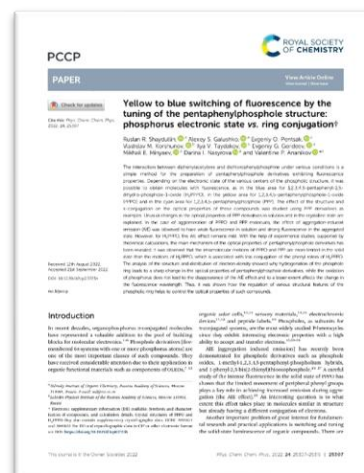
 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

# Yellow to blue switching of fluorescence by the tuning of the pentaphenylphosphole structure: phosphorus electronic state vs. ring conjugation

Shaydullin R.R., Galushko A.S., Pentsak E.O., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Gordeev E.G., Minyaev M.V., Nasyrova D.I., Ananikov V. P.

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 25307–25315

doi: 10.1039/D2CP03723H



The interaction between diphenylacetylene and dichlorophenylphosphine under various conditions is a simple method for the preparation of pentaphenylphosphole derivatives exhibiting fluorescence properties. Depending on the electronic state of the various centers of the phospholic structure, it was possible to obtain molecules with fluorescence, as in the blue area for 1,2,3,4,5-pentaphenyl-2,5-dihydro-phosphole-1-oxide (H<sub>2</sub>PPPO), in the yellow area for 1,2,3,4,5-pentaphenylphosphole-1-oxide (PPPO) and in the cyan area for 1,2,3,4,5-pentaphenylphosphole (PPP). The effect of the structure and π-conjugation on the optical properties of these compounds was studied using PPP derivatives in solution and in the crystalline state are explained. In the case of agglomeration of PPPO and PPP molecules, the effect of aggregation-induced emission (AIE) was observed to have weak fluorescence in solution and strong fluorescence in the aggregated state. However, for H<sub>2</sub>PPPO, the AIE effect remains mild. With the help of experimental studies, supported by theoretical calculations, the main mechanism of the optical properties of pentaphenylphosphole derivatives has been revealed. It was observed that the intramolecular motions of PPPO and PPP are more limited in the solid state than the motions of H<sub>2</sub>PPPO, which is associated with less conjugation of the phenyl rotors of H<sub>2</sub>PPPO. The analysis of the structure and distribution of electron density showed why hydrogenation of the phosphole ring leads to a sharp change in the optical properties of pentaphenylphosphole derivatives, while the oxidation of phosphorus does not lead to the disappearance of the AIE effect and to a lesser extent affects the change in the fluorescence wavelength. Thus, it was shown how the regulation of various structural features of the phospholic ring helps to control the optical properties of such compounds.

### Keywords

AIE, fluorescence tuning, organophosphorus molecules

<https://doi.org/10.1039/D2CP03723H>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

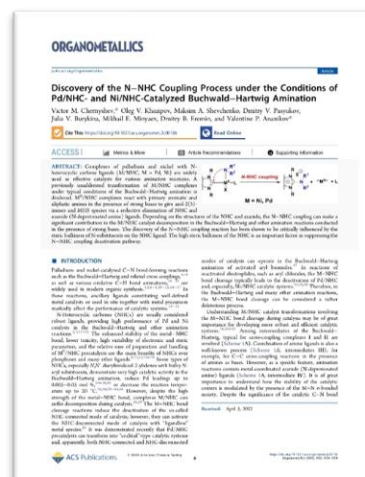
Импакт-фактор = 3.945

# Discovery of the N–NHC Coupling Process under the Conditions of Pd/NHC- and Ni/NHC-Catalyzed Buchwald–Hartwig Amination

Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Shevchenko M.A., Pasyukov D.V., Burykina Ju.V., Minyaev M.E., Eremin D.B., Ananikov V.P.

*Organometallics*, 2022, 41, 1519-1531

doi: 10.1021/acs.organomet.2c00166



Complexes of palladium and nickel with N-heterocyclic carbene ligands (M/NHC, M = Pd, Ni) are widely used as effective catalysts for various amination reactions. A previously unaddressed transformation of M/NHC complexes under typical conditions of the Buchwald–Hartwig amination is disclosed. M<sup>II</sup>/NHC complexes react with primary aromatic and aliphatic amines in the presence of strong bases to give azol-2(5)-imines and M(0) species via a reductive elimination of NHC and azanide (N-deprotonated amine) ligands. Depending on the structures of the NHC and azanide, the N–NHC coupling can make a significant contribution to the M/NHC catalyst decomposition in the Buchwald–Hartwig and other amination reactions conducted in the presence of strong bases. The discovery of the N–NHC coupling reaction has been shown to be critically influenced by the steric bulkiness of N-substituents on the NHC ligand. The high steric bulkiness of the NHC is an important factor in suppressing the N–NHC coupling deactivation pathway.

### Keywords

Amines, chemical reactions, ligands, organic reactions, palladium

<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00166>



6 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 3.837



# Studying photochemical transformations using ESI-MS

Burykina Yu.V., Ananikov V.P.

*ChemPhotoChem*, **2022**, e202200175

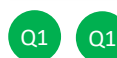
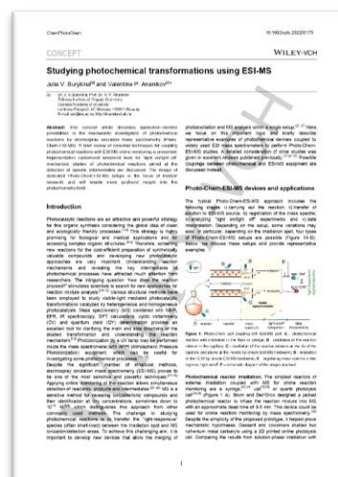
doi: 10.1002/cptc.202200175


This concept article reviews application-oriented possibilities in the mechanistic investigation of photochemical reactions by electrospray ionization mass spectrometry (Photo-Chem-ESI-MS). A brief review of essential techniques for coupling photochemical reactions with ESI-MS online monitoring is presented. Representative customized advanced tools for “light on/light off” mechanistic studies of photochemical reactions aimed at the detection of specific intermediates are discussed. The design of dedicated Photo-Chem-ESI-MS setups is the focus of modern research and will enable more profound insight into the field.

### Keywords

Electrospray ionization, mass spectrometry, photoredox catalysis, reaction mechanisms

<https://doi.org/10.1002/cptc.202200175>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 3.679

# Acetylene and ethylene – universal C<sub>2</sub> molecular units in cycloaddition reactions

Ledovskaya M.S., Voronin V.V., Rodygin K.S., Ananikov V.P.

*Synthesis*, **2022**, 54, 999-1042

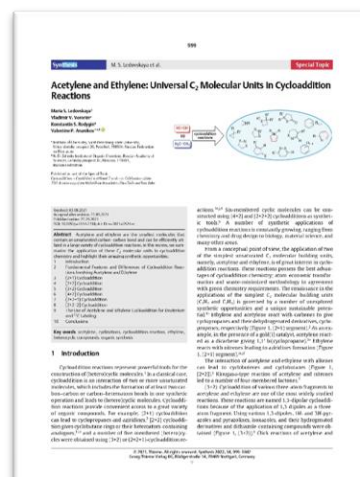
doi: 10.1055/a-1654-2318

Acetylene and ethylene are the smallest molecules that contain an unsaturated carbon–carbon bond and can be efficiently utilized in a large variety of cycloaddition reactions. In this review, we summarize the application of these C<sub>2</sub> molecular units in cycloaddition chemistry and highlight their amazing synthetic opportunities.

### Keywords

Acetylene, cyclizations, cycloaddition reaction, ethylene, heterocyclic compounds, organic synthesis

<https://doi.org/10.1055/a-1654-2318>



6- статья по подписке,  
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

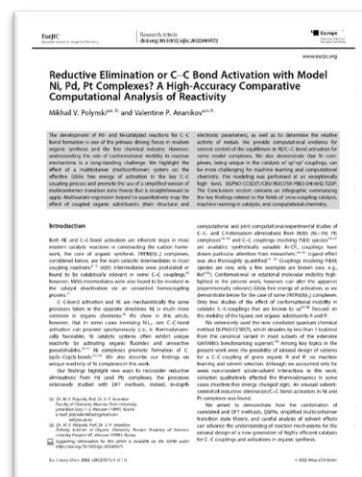
Импакт-фактор = 2.969

# Reductive Elimination or C–C bond Activation with Model Ni, Pd, Pt Complexes? A High-Accuracy Comparative Computational Analysis of Reactivity

Polynski M.V., Ananikov V.P.

*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, e202200572

doi: 10.1002/ejic.202200572




The development of Pd- and Ni-catalyzed reactions for C–C bond formation is one of the primary driving forces in modern organic synthesis and the fine chemical industry. However, understanding the role of conformational mobility in reaction mechanisms is a long-standing challenge. We highlight the effect of a multirotamer (multiconformer) system on the effective Gibbs free energy of activation in the key C–C coupling process and promote the use of a simplified version of multiconformer transition state theory that is straightforward to apply. Multivariate regression helped to quantitatively map the effect of coupled organic substituents (their structural and electronic parameters), as well as to determine the relative activity of metals. We provide computational evidence for solvent control of the equilibrium in RE/C–C-bond activation for some model complexes. We also demonstrate that Ni complexes, being unique in the catalysis of  $sp^3$ - $sp^3$  couplings, can be more challenging for machine learning and computational chemistry. The modeling was performed at an exceptionally high level, DLPNO-CCSD(T)/CBS//RIJCOSX-PBE0-D4/def2-TZVP. The Conclusions section contains an infographic summarizing the key findings related to the fields of cross-coupling catalysis, machine learning in catalysis, and computational chemistry.

## Keywords

C–C activation, density functional calculations, machine learning, quantitative structure property relationship, reductive elimination  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202200572>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 2.551

# A novel approach to study catalytic reactions via Electrophoretic NMR on the example of Pd/NHC-catalyzed Mizoroki-Heck cross-coupling reaction

Kulikovskaya N.S., Denisova E.A., Ananikov V. P.

*Magn. Reson. Chem.*, **2022**, 965-966, 122319

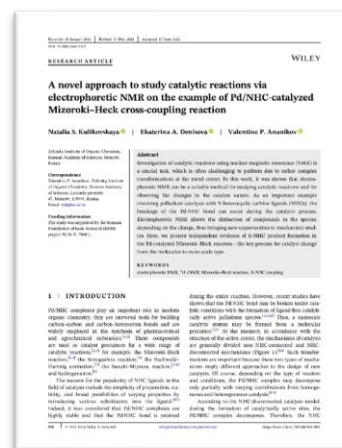
doi: 10.1002/mrc.5295

Investigation of catalytic reactions using nuclear magnetic resonance (NMR) is a crucial task, which is often challenging to perform due to rather complex transformations at the metal center. In this work, it was shown that electrophoretic NMR can be a suitable method for studying catalytic reactions and for observing the changes in the catalyst nature. As an important example involving palladium catalysts with N-heterocyclic carbene ligands (NHCs), the breakage of the Pd-NHC bond can occur during the catalytic process. Electrophoretic NMR allows the distinction of compounds in the spectra depending on the charge, thus bringing new opportunities to mechanistic studies. Here, we present independent evidence of R-NHC product formation in the Pd-catalyzed Mizoroki–Heck reaction—the key process for catalyst change from the molecular to nano-scale type.

## Keywords

Electrophoretic NMR,  $^1\text{H}$  eNMR, Mizoroki-Heck reaction, R-NHC coupling

<https://doi.org/10.1002/mrc.5295>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 2.392

# Comparative assessment of heterogeneous and homogeneous Suzuki-Miyaura catalytic reactions using bio-Profiles and bio-Factors

Pentsak E.O., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Shaydullin R.R., Galushko A.S., Egorova K.S., Ananikov V.P.

*J. Organomet. Chem.*, **2022**, 122319

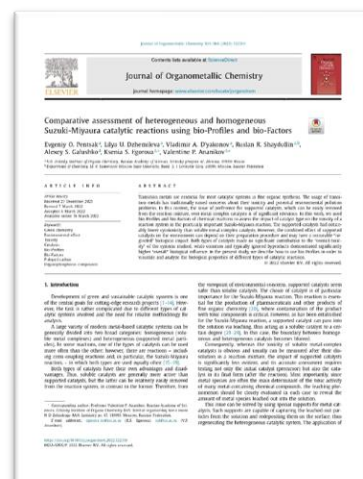
doi: 10.1016/j.jorganchem.2022.122319

Transition metals are essential for most catalytic systems in fine organic synthesis. The usage of transition metals has traditionally raised concerns about their toxicity and potential environmental pollution problems. In this context, the issue of preference for supported catalysts, which can be easily removed from the reaction mixture, over metal complex catalysts is of significant relevance. In this work, we used bio-Profiles and bio-Factors of chemical reactions to assess the impact of catalyst type on the toxicity of a reaction system in the practically important Suzuki-Miyaura reaction. The supported catalysts had noticeably lower cytotoxicity than soluble metal complex catalysts. However, the combined effect of supported catalysts on the environment can depend on their preparation procedure and may have a noticeable “neglected” biological impact. Both types of catalysts made no significant contribution to the “overall toxicity” of the systems studied, while common and typically ignored byproducts demonstrated significantly higher “overall” biological influence. In the present study, we describe how to use bio-Profiles in order to visualize and analyze the biological properties of different types of catalytic reactions.

## Keywords

Green chemistry, environmental effect, toxicity, catalysis, Bio-Profiles, Bio-Factors, P-doped carbon, organophosphorus compounds

<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122319>



- статья открытого доступа

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 2.345