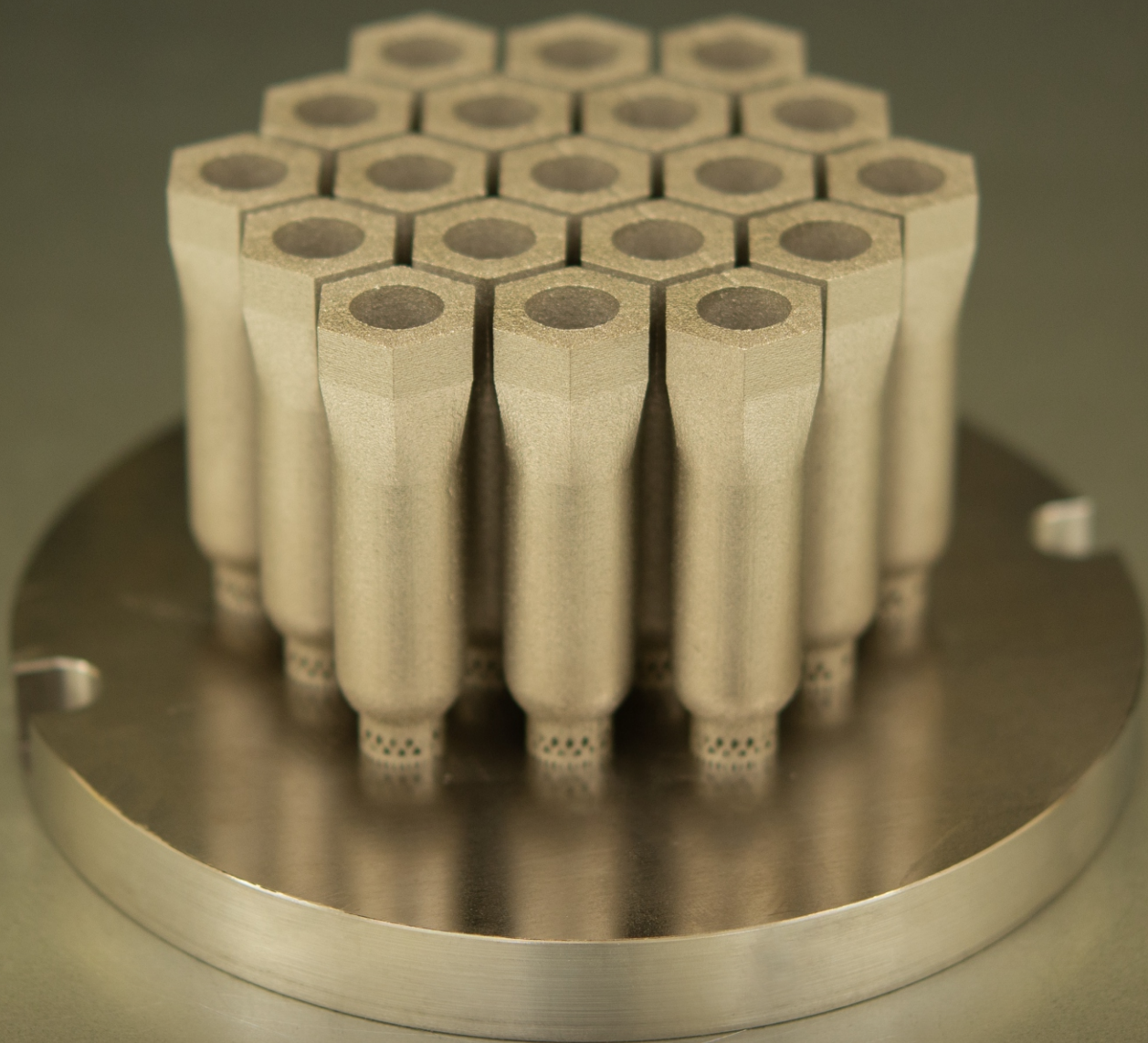




ГОДОВОЙ ОТЧЕТ

научной школы академика В. П. Ананикова

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2023 ГОД	3
КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ	4
ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ.....	38
УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ	41
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2023.....	43

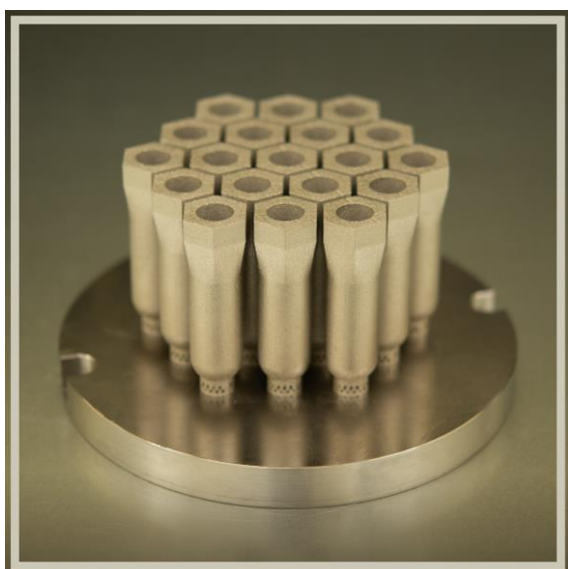


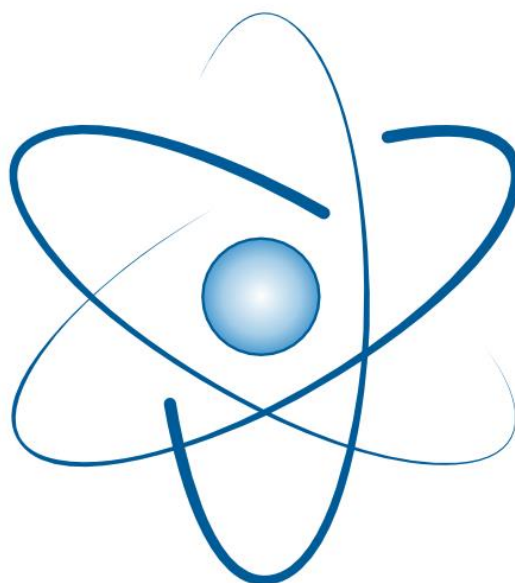
Иллюстрация на обложке: "Часть и целое"

Как перейти от частей к целому, от разрозненного к объединенному, от раздробленного к монолитному? У каждой области науки и техники – химии, физики, биологии, медицины, машиностроения – свой ответ на этот вопрос. У аддитивных технологий такой переход происходит послойно. На фотографии показан массив химических реакторов, полученных методом лазерного спекания металлического порошка, в котором мельчайшие сферические частицы нержавеющей стали или другого сплава под действием луча лазера образуют плотный нераздельный массив металла. Именно поэтому аддитивные технологии часто называют послойным синтезом. Изображенные реакторы используются для проверки возможности органического синтеза в таком оборудовании. От послойного синтеза к химическому.

Автор иллюстрации (проектирование, производство, фотосъемка) к.х.н. Гордеев Е.Г. (2024 г.)

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2023 ГОД

Приглашённые и пленарные доклады на конференциях	14
Устные доклады на конференциях	34
Стендовые доклады	12
 Всего публикаций	 34
Из них публикаций Web of Science	34
Из них Q1 по классификации Web of Science	24
Из них Q1 по классификации Scimago Journal Rank	28
 Сумма импакт-факторов всех статей (по Web of Science)	 312
Средний импакт-фактор на статью (по Web of Science)	9.2



КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ



АДАПТИВНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Реакции кросс-сочетания являются одними из важнейших превращений в современном органическом синтезе. Хотя диапазон используемых арилгалогенидов и число связываемых нуклеофилов очень велико, условия реакции значительно изменяются между различными классами соединений, что требует от исследователя постоянной оптимизации условий процесса. В нашей работе представлена идея и реализация адаптивного динамического никелевого гомогенного катализа (AD-NoC), управляемого видимым светом, для создания связи углерод–гетероатом. Такой подход опирается на формирование динамического коктейля каталитических частиц, необходимого для успешного протекания реакций кросс-сочетания под действием разработанных условий реакции.

С помощью масс-спектрометрии высокого разрешения были зарегистрированы ключевые комплексы и предложен механизм реакции. В рамках описанной методологии было выделено и охарактеризовано 282 соединения, содержащих заместители различной природы. Таким образом, разработана и успешно апробирована дуальная каталитическая система, состоящая из простой соли никеля (II), основания и цианаренового катализатора 4CzIPN для реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и различных нуклеофилов и направленная на создание связей C-N, C-S, C-Se, C-P, C-P, C-B, C-O, C-C, C-Cl (Рисунок 1).

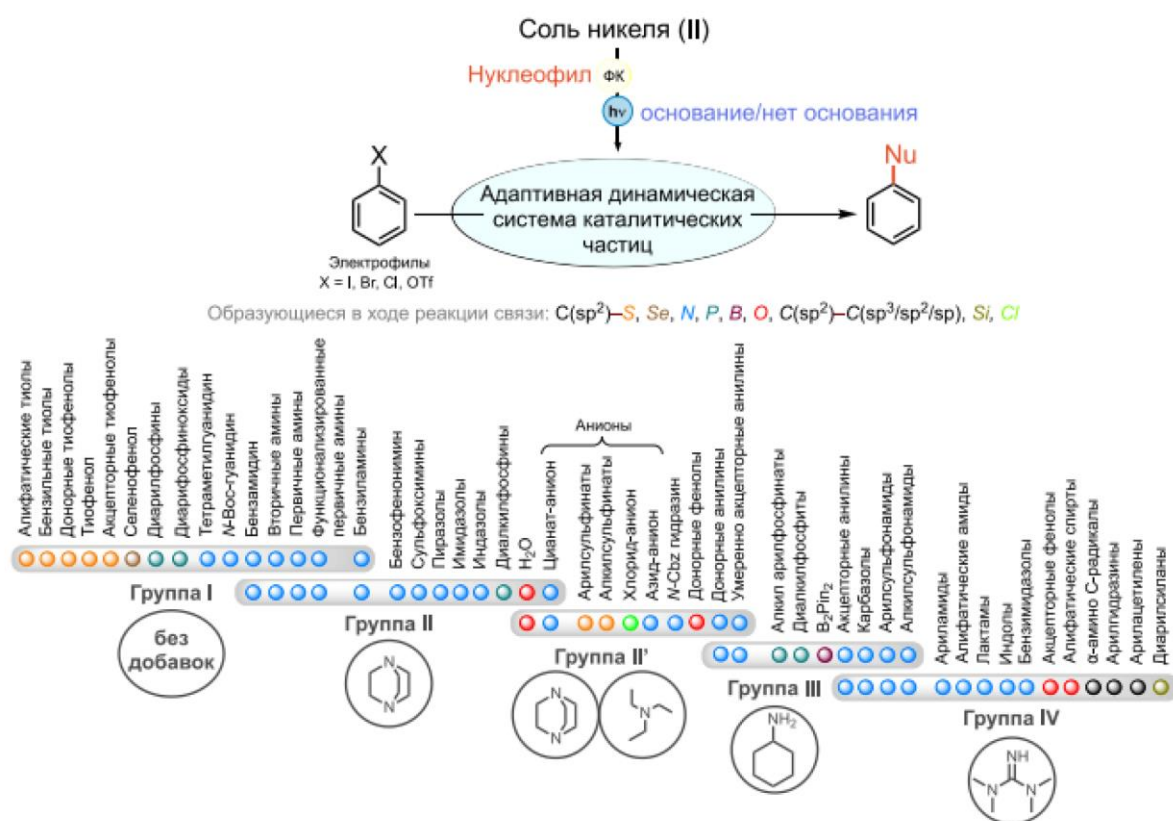
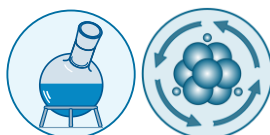


Рисунок 1. Классификация нуклеофилов по реакционной способности в случае проведения реакции кросс-сочетания.

Ссылка:



Ghosh I., Shlapakov N.S., Karl T.A., Düker J., Nikitin M., Burykina J.V., Ananikov V.P., König B. "General cross-coupling reactions with adaptive dynamic homogeneous catalysis", *Nature*, **2023**, 619, pages 87–93, DOI: [10.1038/s41586-023-06087-4](https://doi.org/10.1038/s41586-023-06087-4)

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ КАРТИРОВАНИЕ РАБОТЫ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗРЕШЕНИЕМ ВО ВРЕМЕНИ ДЕМОНСТРИРУЕТ КЛЮЧЕВУЮ РОЛЬ ОДИНОЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ ПАЛЛАДИЯ В КРОСС-СОЧЕТАНИИ

Предложен подход к пространственно-локализованной характеристике нанесенных катализаторов в ходе реакции. Он состоит из комбинации сканирующей, просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для определения металлических частиц от массивов поверхностных наночастиц до отдельных наночастиц и даже отдельных атомов. Изучение эволюции конкретных частиц металлического катализатора на разных масштабных уровнях с течением времени, особенно до и после каталитической реакции кросс-сочетания, позволило приблизиться к концепции 4D-катализа – отслеживания положений каталитических центров в пространстве (3D) и времени (+1D). Динамическое поведение отдельных атомов и наночастиц палладия в реакциях кросс-сочетания зарегистрировано с нанометровой точностью благодаря точной локализации каталитических центров. Одиночные атомы палладия под действием каталитической системы вымываются из носителя в раствор, где проявляют чрезвычайно высокую каталитическую активность по сравнению с поверхностными наночастицами металла. Моноатомные центры, составляющие лишь около 1% палладия в системе Pd/C, обеспечивают более 99% каталитической активности. Оставшиеся наночастицы палладия меняли свою форму и могли перемещаться по поверхности подложки, что было зафиксировано путем обработки изображений массива наночастиц нейронной сетью (Рисунок 1).

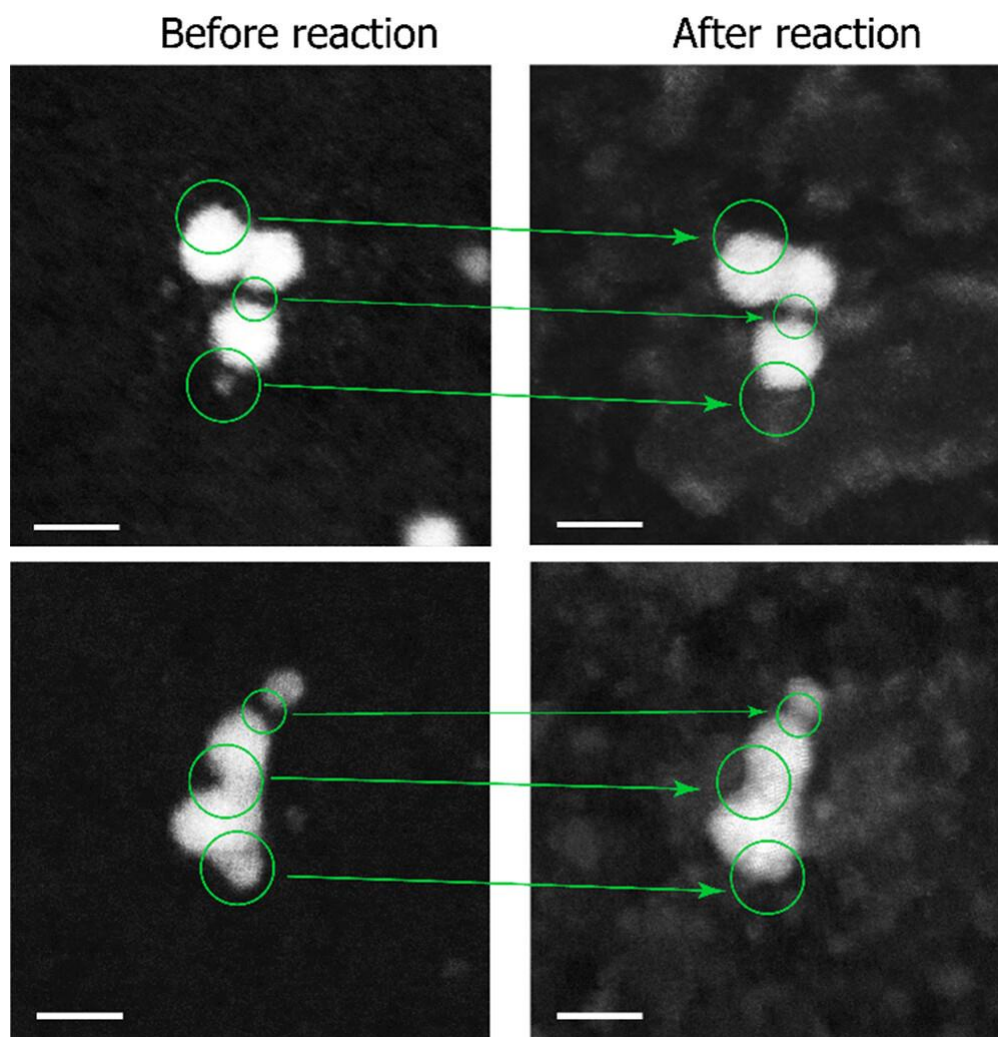
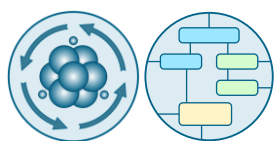


Рисунок 1. Визуализация динамических превращений частиц палладия, приводящих к дезактивации активных центров. Шкала 5 нм.

Активность отдельных атомов настолько высока, что за 8 ч реакции примерно 0,5% палладия в виде отдельных атомов дает конверсию в 2,5–4 раза большую, чем 99,5% палладия в виде наночастиц. Электронная микроскопия высокого разрешения и масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением выявили миграцию отдельных атомов палладия в раствор и дальнейшее их переосаждение на углеродный носитель в виде отдельных поверхностных атомов или присоединенных к наночастицам. Это явление приводит к увеличению размеров и изменению геометрии наночастицы. Для изучения динамики отдельных атомов в ходе каталитического процесса одни и те же участки катализатора исследовались при сотнях тысяч и миллионах крат увеличений. Уникальная техника сочетания электронной микроскопии и нейронных сетей визуализирует все каталитические центры на носителе катализатора. Алгоритм обеспечивает описание катализатора на уровне массива наночастиц и отдельных наночастиц.

Выявлено концептуальное отличие преимущественных характеристик одноатомных катализаторов в жидкофазном органическом синтезе. Деактивация катализатора в таком случае обусловлена захватом одноатомных центров из раствора наночастицами металла, а не поверхностью углерода (отрыв атомов металла от металлической поверхности более энергетически затратен, чем отрыв от поверхности углеродного носителя). Отдельные атомы палладия имеют наименьшую энергию связывания с носителем; следовательно, они первыми вымываются в раствор в условиях реакции. В мягких условиях реакции кластеры и наночастицы остаются на носителе. Поскольку каталитическая активность в рассматриваемых реакциях обусловлена в основном отдельными атомами, захват наночастицей атома Pd из раствора приводит к дезактивации каталитической системы. Следовательно, в реакциях Сузуки–Мияуры и Мизороки–Хека наночастицы могут действовать как яды одноатомных каталитических центров.

Ссылка:



Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V. P. "Time-Resolved Formation and Operation Maps of Pd Catalysts Suggest a Key Role of Single Atom Centers in Cross-Coupling", *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 16, 9092-9103., DOI: [10.1021/jacs.3c00645](https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645)

ГИБРИДНЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ «3-В-1»: АССОЦИАЦИЯ ДРОЖЖЕВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

В этом исследовании представлен новый гибридный биокатализатор «3-в-1», который сочетает в себе эффективность трех видов дрожжевых клеток, находящихся в одной системе и не оказывающих вредного воздействия друг на друга. Для получения гибридного биокатализатора дрожжевые клетки *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559, *Blastobotrys adeninivorans* ВКМ Y-2677 и *Debaryomyces hansenii* ВКМ Y-2482 иммобилизовали в кремнийорганические материалы золь-гель методом. Каталитическую активность смеси иммобилизованных микроорганизмов оценивали, используя ее в качестве биорецепторного элемента биосенсора. Для изучения морфологии биогибридного материала использовали оптическую и сканирующую электронную микроскопию. С помощью твердотельного ЯМР по ядру ^{29}Si определено, что матрица с соотношением 85/15 характеризуется меньшей степенью конденсации по сравнению с матрицами с другими соотношениями. Анализ распределения элементов подтвердил инкапсулирование дрожжевых клеток в матрицу, состоящую из метилтриэтоксисилана (МТЭС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) (85 и 15 об. % соответственно). Кроме того, были подтверждены защитные свойства золь-гель матрицы для сохранения каталитической активности инкапсулированных клеток относительно воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды, таких как УФ-излучение, изменения pH среды, повышенная соленость воды.



Рисунок 1. Схематичное изображение трехкомпонентного биокатализатора.

Практическое применение полученного биогибридного материала было продемонстрировано для определения загрязнений и очистки сточных вод. Результаты показывают, что материалы, полученные в работе, превосходят аналогичные материалы, полученные традиционным методом иммобилизации биоматериала в гидрогеле поливинилового спирта. Иммобилизация различных штаммов микроорганизмов в органосиликатных матрицах привела к образованию устойчивой и длительной по времени и составу ассоциации. Это позволяет гетерогенному биокатализатору работать непрерывно без необходимости частой замены инкапсулированного биоматериала. Результаты работы подчеркивают потенциал разработанных гетерогенных биокатализаторов для биосенсоров БПК. Иммобилизация различных штаммов микроорганизмов в органосиликатных матрицах приводила к образованию устойчивой и длительной по времени и составу ассоциации (Рисунок 2, 3).

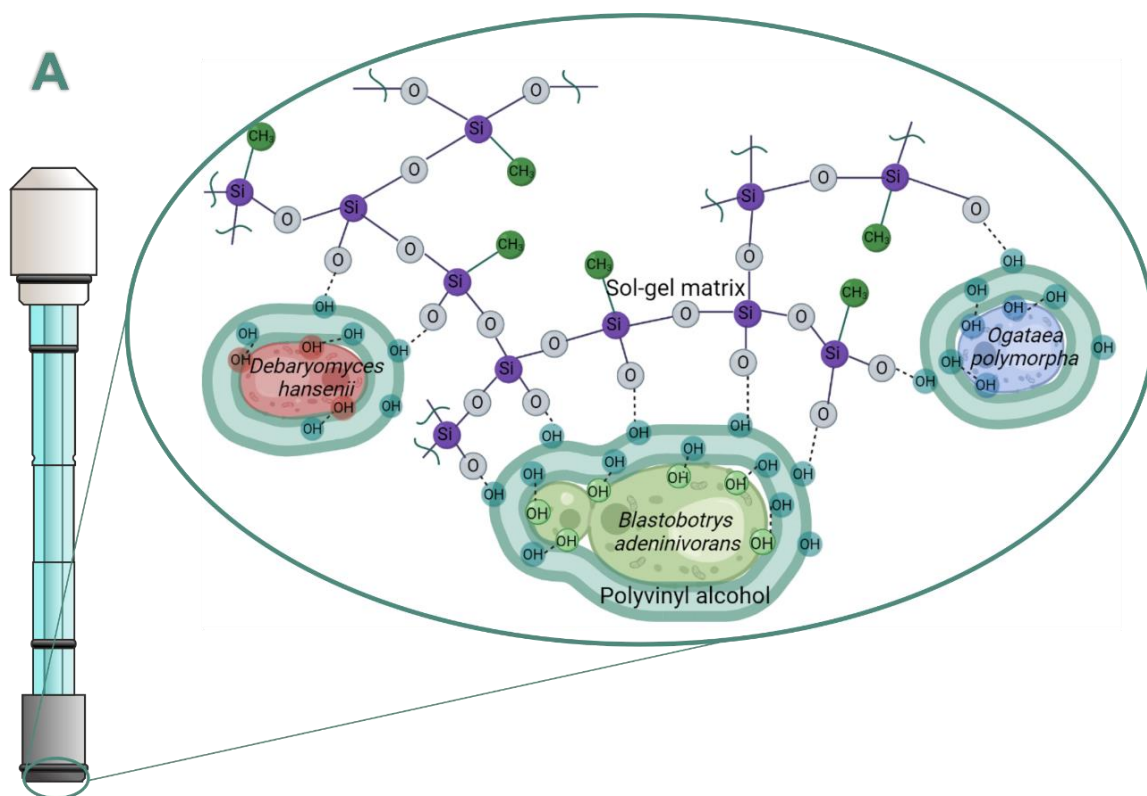


Рисунок 2. (A) Схематическое изображение биогибридного материала, масштаб выбран произвольно для удобства визуализации; (B) биосенсор; (C) кислородный электрод с гибридными биокатализаторами на основе ассоциации дрожжевых клеток, иммобилизованных в золь-гель матрице.

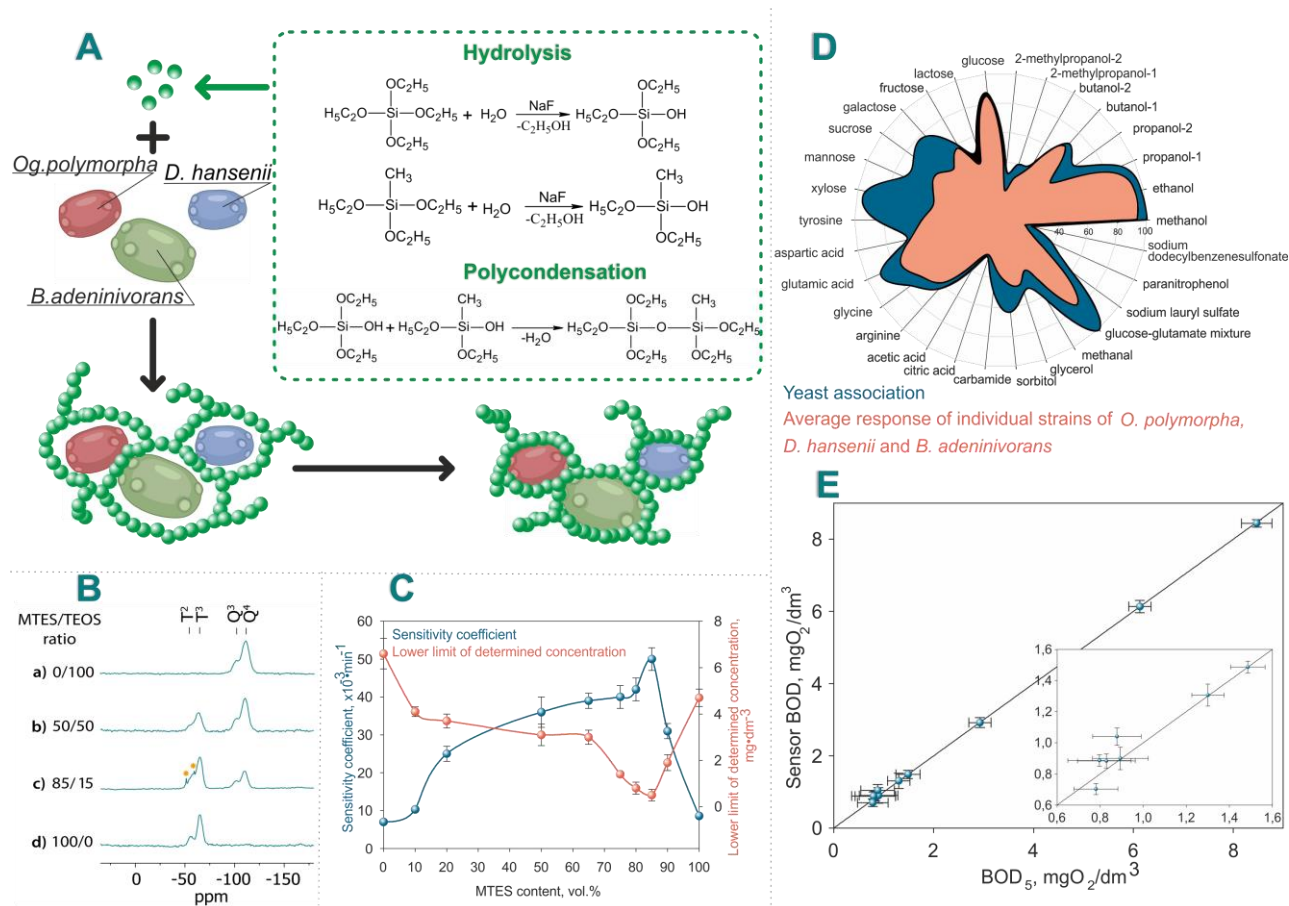
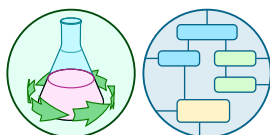


Рисунок 3. (A) Схематическое изображение процесса формирования гибридного биокатализатора; (B) MAS-ЯМР-спектры ^{29}Si гибридных золь-гель материалов на основе МТЭС/ТЭОС; (C) значения параметров чувствительности; (D) профиль субстратной специфичности искусственной ассоциации дрожжей, иммобилизованной в золь-гель матрице; (E) корреляция между результатами определения индекса БПК стандартным методом (БПК₅) и биосенсорным методом.

Таким образом, разработанный гетерогенный биокатализатор перспективен для применения в очистке сточных вод и определении интегральных характеристик. В целом, это исследование представляет собой важное достижение в области золь-гель-инкапсуляции бактериальных клеток, предлагая практический и эффективный подход к разработке биосенсоров и биокатализаторов с улучшенными характеристиками и стабильностью.

Ссылка:



Kamanina O.A., Lantsova E.A., Rybochkin P.V., Arlyapov V.A., Saverina E.A., Kulikovskaya N.S., Perepukhov A.M., Vereshchagin A.N., Ananikov V. P., "3-in-1" Hybrid Biocatalysts: Association of Yeast Cells Immobilized in a Sol-Gel Matrix for Determining Sewage Pollution", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 47779-47789, DOI: [10.1021/acsami.3c09897](https://doi.org/10.1021/acsami.3c09897)

ОБЗОР НОВЫХ ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ «ЗЕЛЁНЫХ» ФУРАН-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Основными источниками химического сырья для производства полимеров, как используемых в быту, так и применяемых в высокотехнологичных изделиях и инженерных конструкциях, на сегодняшний день являются невозобновляемые природные ресурсы – нефть и природный газ. Задачей по разработке новых подходов с использованием альтернативных источников сырья для производства полимерных материалов с необходимыми свойствами занимаются различные коллективы по всему миру, и за последние годы был достигнут существенный прогресс в использовании фурановых «соединений-платформ» и их производных, получаемых в ходе конверсии растительной биомассы, в качестве перспективных возобновляемых мономеров.

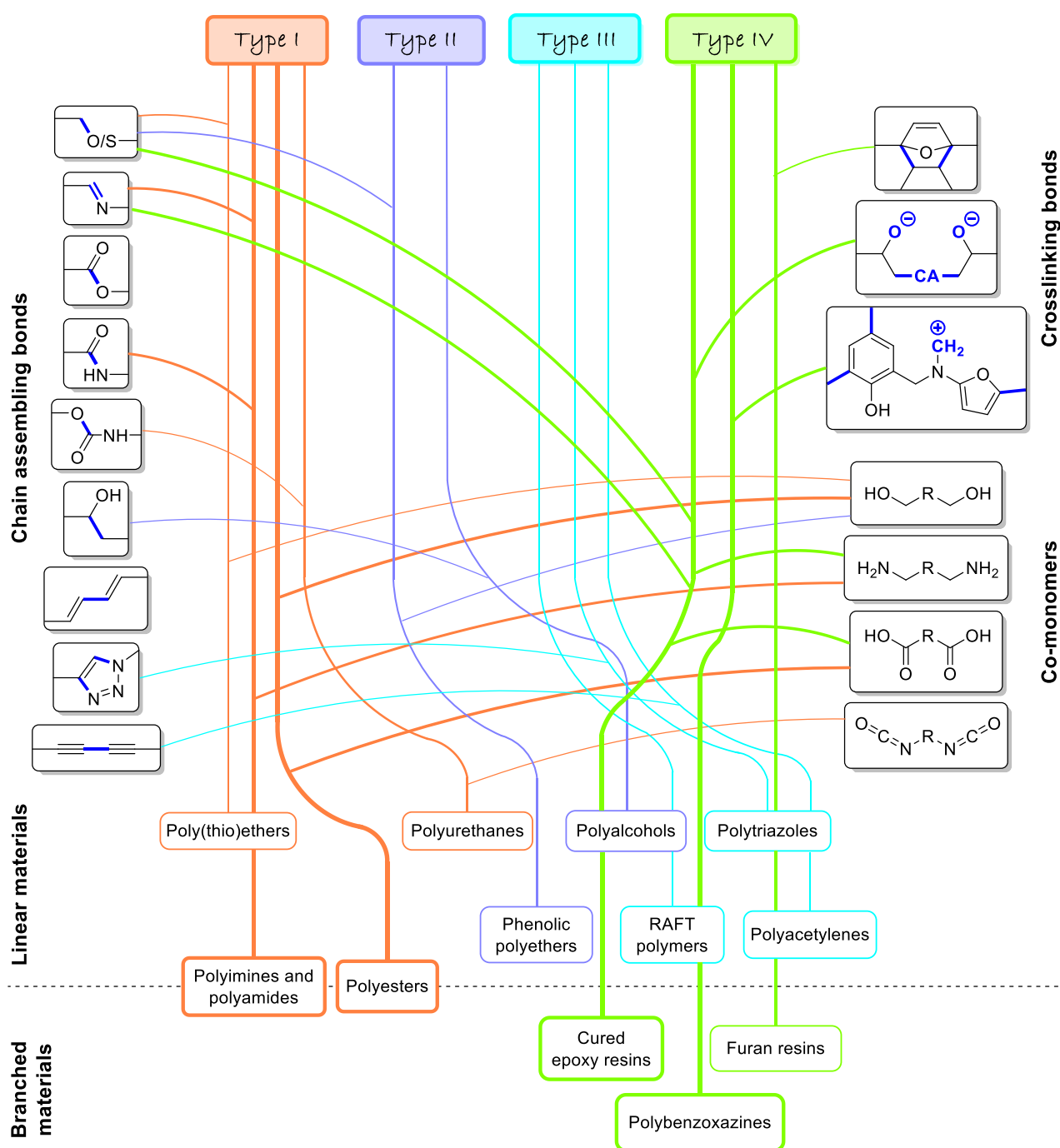
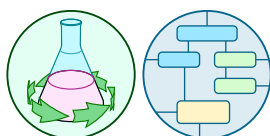


Рисунок 1. «Дорожная карта» для приготовления различных классов линейных и сшитых полимеров из фурановых мономеров разного типа.

В рамках проведенной нами масштабной работы были обобщены и систематизированы публикации последних лет (2017-2022 гг.) в сфере материаловедения, касающиеся существующих проблем и прогресса в области получения возобновляемых полимеров на основе фурановых соединений-платформ и их производных. Все рассмотренные материалы были разделены на два крупных класса: линейные полимеры, преимущественно на основе производных 2,5-фурандикарбоновой кислоты, и разветвленные (или сшитые) полимеры, преимущественно получаемые путем раскрытия бензоксазинового фрагмента или эпоксидных смол на основе фурановых спиртов (Рисунок 1).

Проведенное исследование открывает широкие возможности для проведения дальнейшей экспериментальной работы по синтезу и изучению свойств новых возобновляемых полимеров на основе фуранов, поскольку позволяет оценить существующие тенденции и «магистральные направления» в рассматриваемых областях.

Ссылка:



Karlinskii B.Ya., Ananikov V. P., "Recent advances in the development of green furan ring-containing polymeric materials based on renewable plant biomass", *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52, 836-862, DOI: [10.1039/D2CS00773H](https://doi.org/10.1039/D2CS00773H)

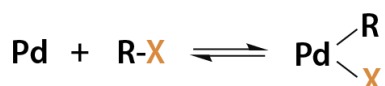
СВЯЗЬ МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ С НАБЛЮДАЕМОЙ АКТИВНОСТЬЮ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИИ ХЕКА

Жидкофазные каталитические системы на основе соединений переходных металлов, используемые в реакциях создания связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, характеризуются разнообразием типов активных центров, функционирующих на различных уровнях организации материи. Традиционно при описании механизмов превращений в подобных системах рассматриваются процессы с участием мооядерных комплексов, кластеров, металлических наночастиц и частиц координационных полимеров, т.е. объектов, существующих на молекулярном и наноразмерном уровнях, при этом влияние структуры реакционной смеси в микромасштабе на результат химического превращения обычно считается несущественным. В настоящей работе в ходе детального анализа реакционной способности серии арилгалогенидов в условиях палладий-катализируемой реакции Хека было показано, что наличие структурной организации реакционной смеси на микроуровне может вносить значительный вклад в наблюдаемую относительную активность арилгалогенидов различной природы. При помощи метода жидкостной электронной микроскопии было продемонстрировано, что склонность к формированию жидких микродоменов в реакционной среде может служить объяснением высокой активности арилиодидов наряду с относительно низкой прочностью связи углерод-йод и высоким сродством йода к палладию, обуславливающим возможность формирования ряда каталитически активных йодсодержащих кластеров и наночастиц (Рисунок 1).

Controlling relationship in the reactivity of organic halides (R-X) in catalytic transformations

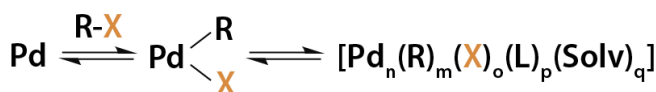


A Molecular level



C-X bond strength, relative trends in bond breakage and thermodynamics of this elementary step

B Cluster to nanoscale level



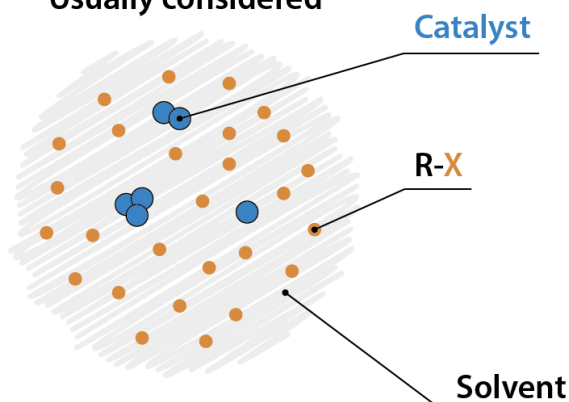
Pool of complexes, clusters and nanoparticles

Oxidative addition as one of the factors

Stabilization in solution as a key contribution to the overall reactivity

C Nanoscale to microscale level

Usually considered



Comprehensive view

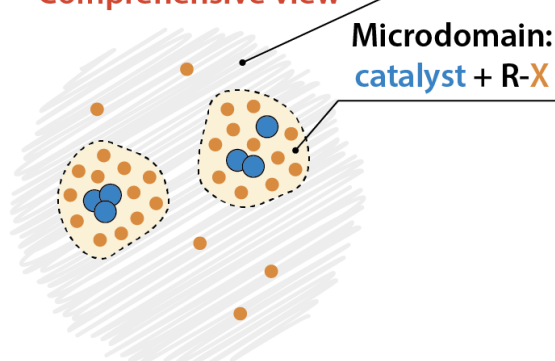


Рисунок 1. Факторы, определяющие реакционную способность арилгалогенидов в жидкофазных каталитических превращениях на молекулярном (A), кластерном/наноразмерном (B) и микро- и наноразмерном (C) уровнях.

В сравнительных экспериментах с использованием йодбензола, бромбензола и хлорбензола при помощи метода электронной микроскопии в жидкой фазе на примере реакции Хека в среде имидазолиевой ионной жидкости было показано, что в ряду $\text{PhI} > \text{PhBr} > \text{PhCl}$ наблюдается заметное уменьшение количества микрофазы в реакционной смеси, что коррелирует с наблюдаемым падением активности субстратов (Рисунок 2). Также в работе было продемонстрировано, что проведение реакции с использованием смесей арилгалогенидов позволяет осуществлять превращения с участием малоактивных субстратов за счёт промотирующего действия более реакционноспособного арилиодида. Так, было показано, что конверсия бромбензола в модельной реакции Хека может быть доведена до 85% при его введении в систему в смеси с йодбензолом, тогда как в чистом виде данный субстрат практически не вступает в реакцию в выбранных условиях. Для всех проанализированных реакционных сред, содержащих смеси йодбензола и бромбензола, метод электронной микроскопии также продемонстрировал формирование заметного количества микрофазы, как и в случае чистого йодбензола. Выполненные исследования показали не только важность учёта явлений, происходящих в микромасштабе, при оптимизации условий проведения каталитических процессов в жидкой фазе, но и продемонстрировали возможности метода электронной микроскопии в приложении к сложным органическим реакционным средам.

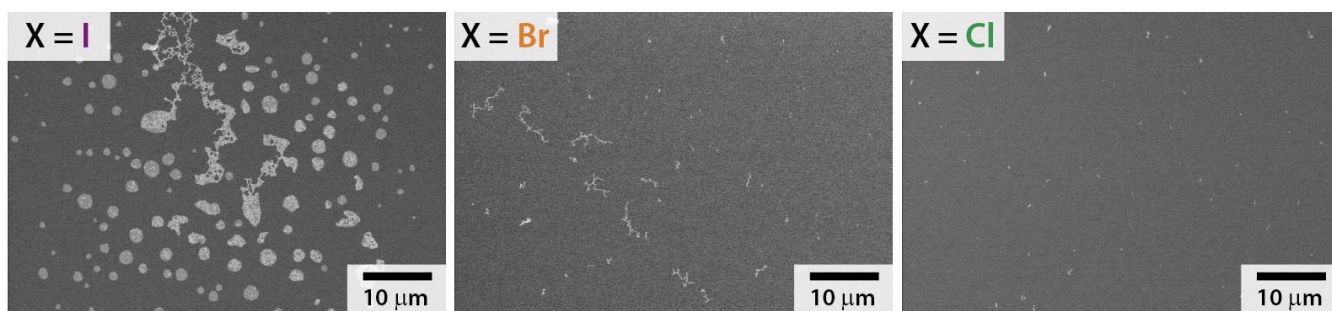
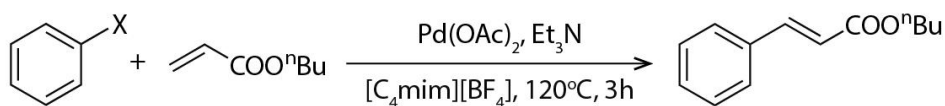
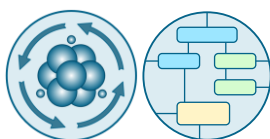


Рисунок 2. Микрофотографии реакционных смесей для модельной реакции Хека с участием йодбензола, бромбензола или хлорбензола, полученные методом жидкофазной сканирующей электронной микроскопии.

Ссылка:

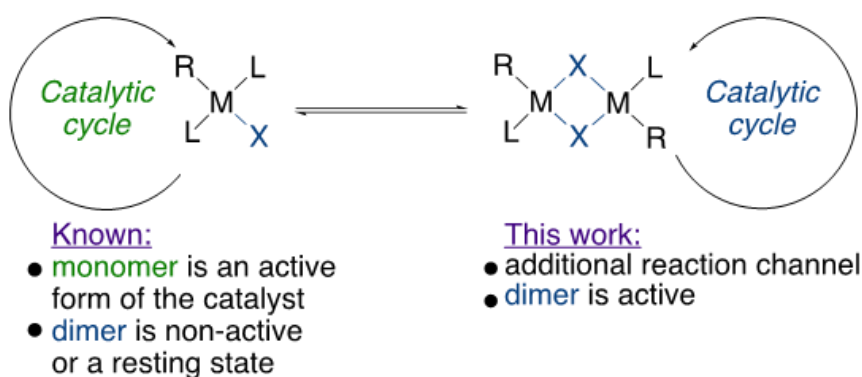


Kashin A.S., Prima D.O., Arkhipova D.M., Ananikov V. P. "An unusual Microdomain Factor Controls Interaction of Organic Halides with the Palladium Phase and Influences Catalytic Activity in the Mizoroki-Heck Reaction", *Small*, **2023**, 2302999, DOI: [10.1002/smll.202302999](https://doi.org/10.1002/smll.202302999)

УСТАНОВЛЕНИЕ РОЛИ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ И ВЛИЯНИЯ ИХ НА ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Реакции образования связей углерод-гетероатом и углерод-углерод, катализируемые палладием, являются весьма востребованными синтетическими методами. В последние годы было разработано несколько уникальных каталитических систем для синтеза различных классов соединений с высокой регио- и хемоселективностью. К настоящему времени существует множество комплексов палладия, которые могут катализировать широкий спектр органических реакций. Однако после введения в реакцию смесь комплекса палладия предшественник катализатора претерпевает множество превращений, пока не образуется каталитически активный комплекс. Одной из основных проблем изучения реакций, катализируемых переходными металлами, является определение природы активных каталитических центров. Без знания природы активных частиц вряд ли возможен рациональный дизайн катализаторов нового поколения и повышение селективности реакций.

Re-thinking the role of dimer



В данной работе изучена роль димерных комплексов палладия, образующихся в ходе реакции гидротиирования алкинов. В качестве предшественников катализатора использовались комплексы палладия, содержащие N-гетероциклические карбеновые лиганды.

С использованием экспериментальных и теоретических подходов была переосмыслена общепринятая картина, предполагающая, что димерные комплексы палладия во многих случаях не принимают непосредственного участия в каталитических процессах.

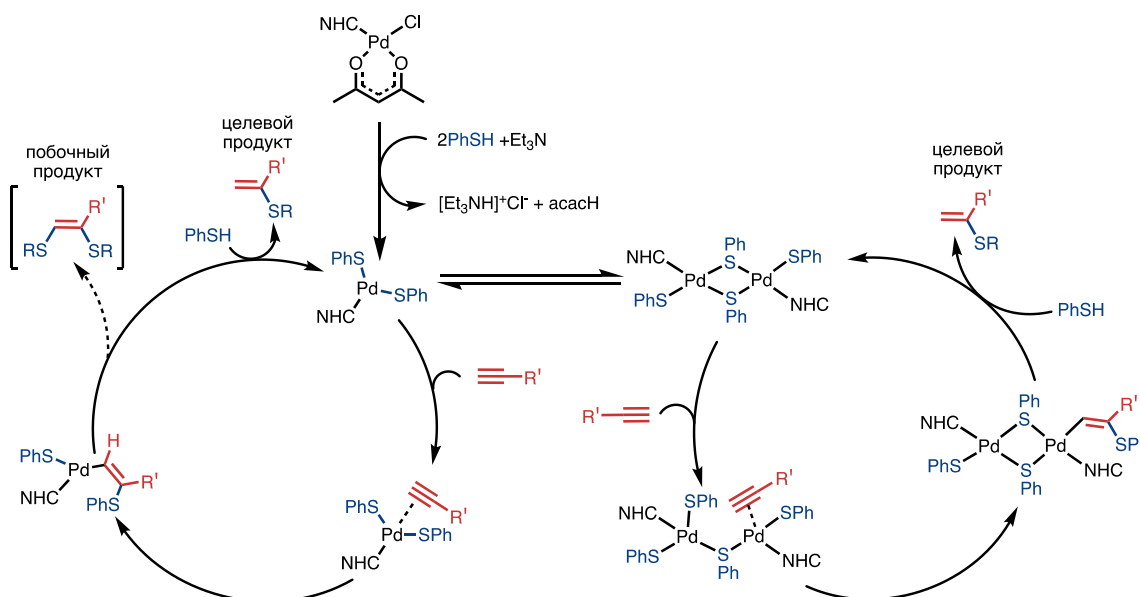
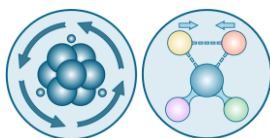


Рисунок 1. Предполагаемый каталитический цикл реакции гидротиирования алкинов.

В результате экспериментов было показано, что мономерные комплексы палладия склонны к образованию димерных комплексов, которые также могут проявлять каталитическую активность. При использовании стерически не загруженных NHC-лигандов каталитический цикл с участием димерного комплекса становится основным. И главное преимущество каталитического цикла, протекающего с участием димерных комплексов палладия, заключается в исключении возможности образования побочного продукта присоединения дисульфида, и таким образом достигается высокая степень хемоселективности процесса (Рисунок 1).

Ссылка:



Sahharova L.T., Burykina J.V., Kostyukovich A.Yu., Eremin D.B., Boiko D.A., Fakhrutdinov A.N., Ananikov V.P., "Expanding the Role of Dimeric Species: On-Cycle Involvement, Improved Stability, and Control of Stereo-Specificity. A Case Study of Atom-Economic Catalytic Hydrothiolation", *ACS Catal.*, **2023**, 13, 6, 3591-3604, DOI: [10.1021/acscatal.2c06406](https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06406)

КАСКАДНЫЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ: НА ПУТИ К МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЛОЖНОСТИ

В современном тонком органическом синтезе большое значение приобретает разработка методов быстрого получения продуктов сложного химического строения для производства новых лекарственных препаратов, продуктов агрохимии, синтетических конструкционных материалов. Быстрое достижение молекулярной сложности может быть реализовано в неуправляемых или ограниченно управляемых химических превращениях, например, при термической обработке органических соединений, в реакциях полимеризации, поликонденсации и биотехнологических процессах. Однако такие процессы приводят к сложной смеси продуктов и пригодны для получения ограниченного набора ценных соединений.

Тонкий органический синтез позволяет получать сложные соединения с высокой селективностью, используя управляемые и контролируемые методики синтеза. Большинство методов получения сложных органических соединений являются многостадийными, что приводит к увеличению стоимости продуктов, поэтому разработка более простых методик получения таких соединений всегда является актуальной задачей синтетической органической химии.

Перспективной основой в современном органическом синтезе – так называемой соединением-платформой – является 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF), который может быть получен в результате переработки природного растительного сырья. Использование 5-HMF и других продуктов переработки природного сырья постепенно формирует основу «зеленой химии» для перехода промышленности к устойчивому развитию. Уникальной особенностью 5-HMF является его огромный синтетический потенциал, так как данное соединение позволяет получать многочисленные производные, каждое из которых может являться отправной точкой для получения сложных органических продуктов. Именно поэтому работы по химии 5-HMF сформировали сегодня целое отдельное направление органического синтеза.

В рамках проекта по развитию синтетических методов на основе 5-HMF был предложен эффективный способ получения сложных полициклических продуктов из 5-HMF (Рисунок 1).

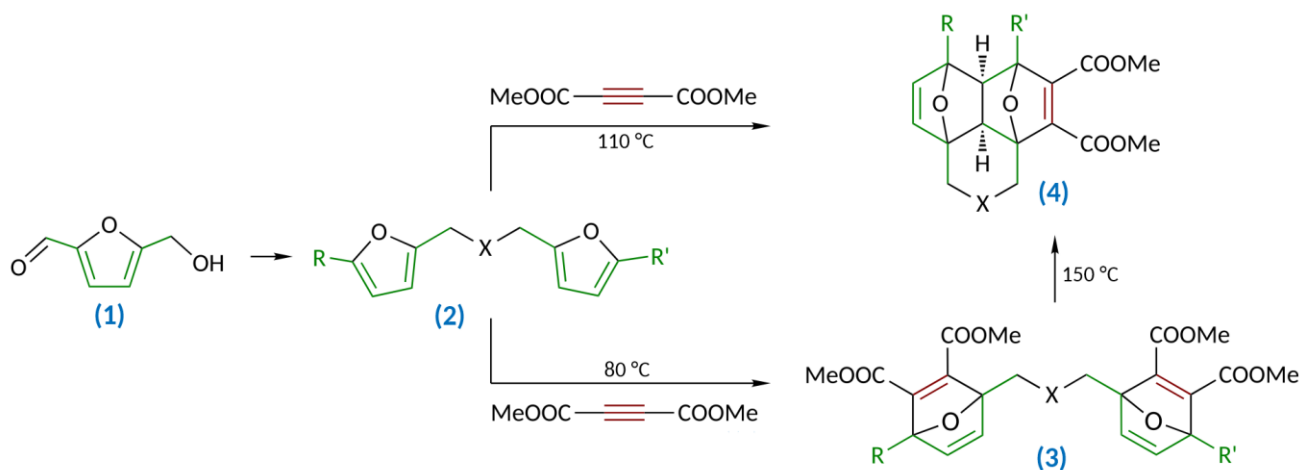


Рисунок 1. Схема синтеза бициклических соединений из 5-HMF с использованием каскадной реакции циклоприсоединения.

В рамках предложенной методики на первой стадии из 5-HMF (1) происходит образование димера 5-HMF (2), который далее вступает в реакцию с диметилацетилендикарбоксилатом (DMAD) с образованием при 80 °C продукта (3), который при нагревании до 150 °C перегруппировывается в полициклический продукт (4).

С помощью молекулярного моделирования было показано, что образование полициклического продукта (4) должно происходить с большей вероятностью, так как энергия такого соединения меньше

энергии соединения типа (3), что хорошо согласуется с экспериментом, так как при нагревании продукт (3) в конечном итоге перегруппировывается в продукт (4).

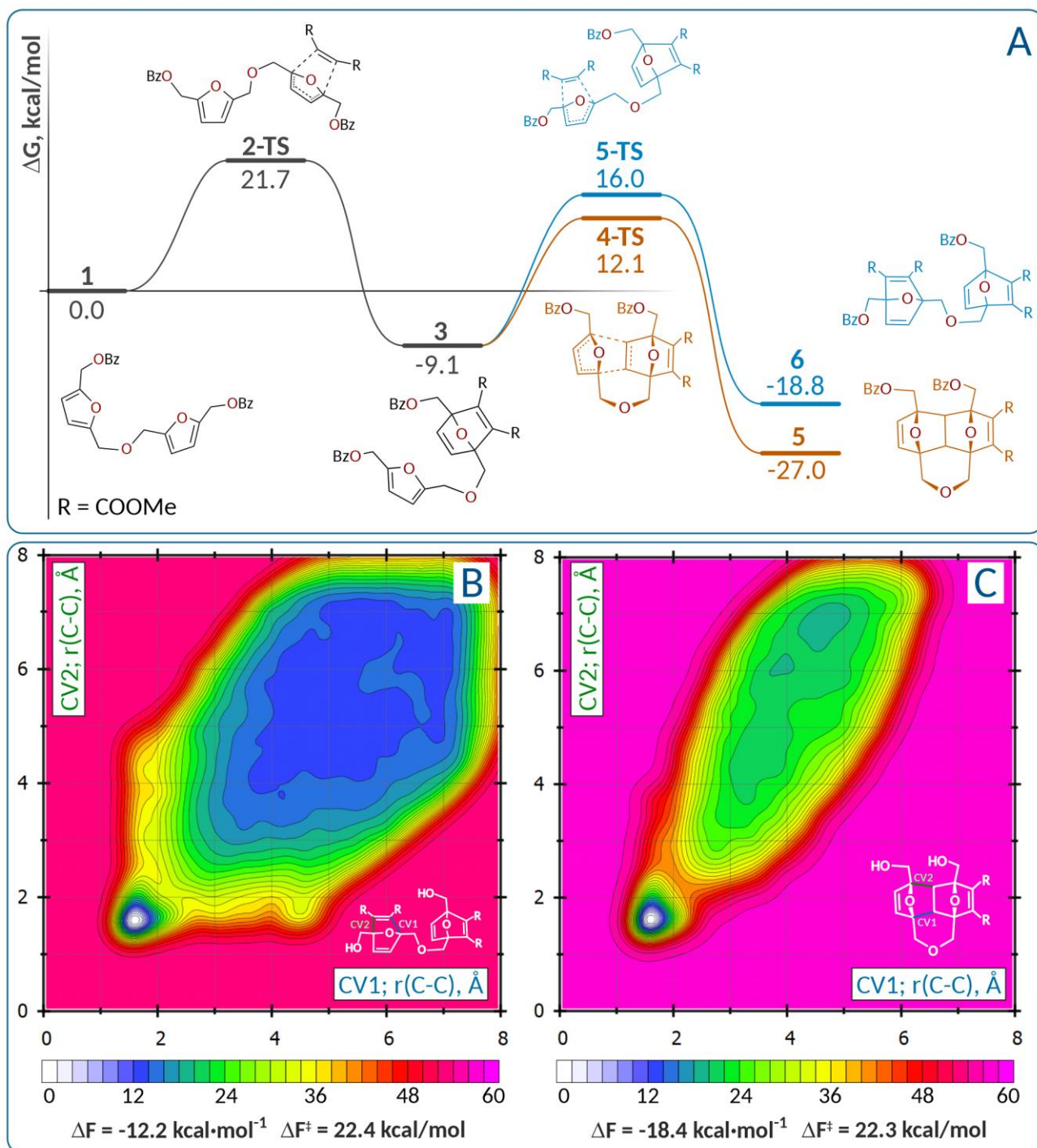
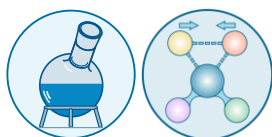


Рисунок 2. (А) профиль изменения энергии Гиббса в реакции циклоприсоединения с участием бициклических производных 5-НМФ; (В) профиль энергии Гельмгольца, для процесса образования продукта типа (3), полученный методом метадинамики; (С) профиль энергии Гельмгольца, для процесса образования продукта типа (4), полученный методом метадинамики.

Преимущественному образованию полициклического продукта типа (4) способствует энтропийный фактор, так как данное соединение формируется в результате внутримолекулярного процесса. Это было наглядно подтверждено моделированием реакции образования продуктов (3) и (4) методом метадинамики (Рисунок 2 В, С). Поскольку продукт типа (3) формируется в результате межмолекулярного процесса, то вероятность столкновения двух независимых реагирующих молекул

значительно меньше, по сравнению с вероятностью столкновения двух групп одной молекулы во внутримолекулярном процессе, приводящем к продукту типа (4). Обширная область синего цвета в случае межмолекулярного процесса (Рисунок 2 В) отражает высокую подвижность молекул реагентов, тогда как аналогичная область для внутримолекулярного процесса (Рисунок 2 В) значительно меньше по размеру, то есть подвижность двух реагирующих групп в последнем случае намного меньше. При этом энергия Гельмгольца реакции образования продукта (4) составляет -18.4 ккал/моль, что существенно меньше -12.2 ккал/моль для процесса образования продукта (3). Полученные данные отлично согласуются с экспериментальными результатами.

Ссылка:



Averochkin G.M., Gordeev E.G., Kuchеров F.A., Ananikov V.P. "Rapid access to molecular complexity from bioderived 5-HMF derivatives via cascade cycloadditions", *Green Chem.*, **2023**, 25, 1045–1055, DOI: [10.1039/d2gc04197a](https://doi.org/10.1039/d2gc04197a)

КОНЦЕПЦИЯ «МЁРТВОГО» МЕТАЛЛА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Нанесённые металлические катализаторы признаны как одни из наиболее эффективных гетерогенных катализаторов, применяемых в синтетической органической химии, а также в каталитических процессах крупнотоннажного производства химической продукции. Нанесённые катализаторы обычно содержат металлические наночастицы, размер которых варьируется от единиц до десятков нанометров в зависимости от природы носителя, условий приготовления и предварительной обработки катализатора. Кроме того, перечисленные факторы оказывают существенное влияние и на доступность нанесённого металла для адсорбции молекул реагирующих соединений. *Долю нанесённого металла, который недоступен для реагентов и, следовательно, не вносит вклад в каталитические реакции, можно назвать «мёртвым» металлом* (Рисунок 1). Очевидно, что если весь нанесённый металл окажется недоступным для молекул, то катализатор не

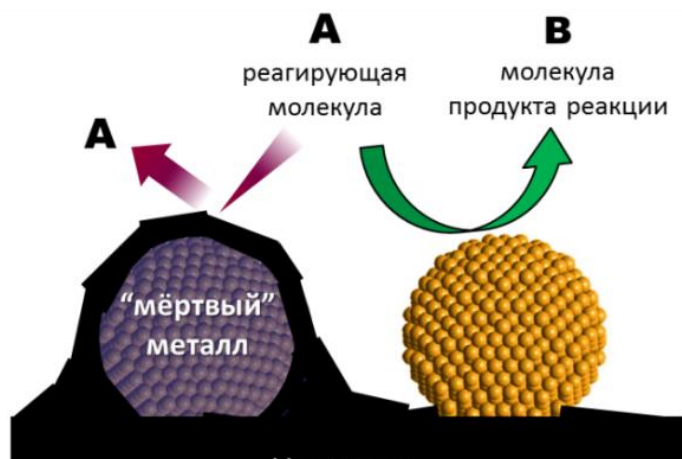


Рисунок 1. Нанесённые наночастицы «мёртвого» металла (слева) и «живого» металла (справа).

проявит активности в каталитической реакции. Явление «мёртвого» металла является важной проблемой, с которой нередко сталкиваются исследователи при практическом использовании нанесённых катализаторов в той или иной реакции.

В настоящей работе явления «мёртвого» металла подробно рассмотрены на показательном примере металл-углеродных катализаторов, широко используемых в катализе органических реакций и для которых проблема ограничения функционального потенциала, связанная с формированием «мёртвого» металла, особенно актуальна. В работе выполнен анализ ключевых

факторов и процессов, способствующих образованию «мёртвого» металла в металл-углеродных катализаторах: строение и морфология углеродного носителя, интеркаляция атомов металла в межслоевое пространство носителя, капсулирование наночастиц металла аморфным углеродом, блокировка поверхности металла органическими молекулами-стабилизаторами во время приготовления катализатора, а также динамическое поведение частиц металла при воздействии микроволнового излучения (Рисунок 2). В зависимости от причины появления «мёртвого» металла применяются различные подходы, позволяющие минимизировать или предотвратить это явление, а также регенерировать, то есть, образно говоря, «оживить» «мёртвый» металл. Кроме необратимой деградации катализатора под действием микроволнового излучения (Рисунок 2д), в остальных случаях «мёртвый» металл может быть «оживлён», что, как показано в ряде исследований, приводит к повышению эффективности катализатора в той или иной реакции. Это касается, в частности, подходов к «оживлению» «мёртвого» металла, возникшего при капсулировании металлических наночастиц аморфным углеродом (Рисунок 2г) или заблокированных органическими молекулами-стабилизаторами, например, ПАВ (Рисунок 2е). В первом случае известным подходом является осторожное выжигание аморфного углерода, а во втором – очистка поверхности металлических наночастиц при действии различных реагентов. Особого внимания заслуживают продемонстрированные преимущества наноглобулярного углерода как носителя палладиевых катализаторов (Рисунок 2б). Катализаторы на основе наноглобулярного углерода зачастую проявляют высокие показатели в различных реакциях гидрирования и кросс-сочетания при низком содержании палладия (1 – 2 мас.%), что является значительной инновацией в области катализа. Действительно, некоторые распространённые палладиевые катализаторы на основе, например, активированного угля хотя и содержат большее количество палладия (5 – 10 мас.%), однако, зачастую менее эффективны, поскольку в них высока доля палладия, локализованного в микропорах носителя и потому недоступного для реагирующих молекул (Рисунок 2а). В этом смысле проблема «мёртвого» палладия выдвигает на первый план необходимость оптимизации процедур приготовления катализаторов Pd/C

с целью снижения в них содержания дорогостоящего палладия путём минимизации или предотвращения появления «мёртвого» палладия.

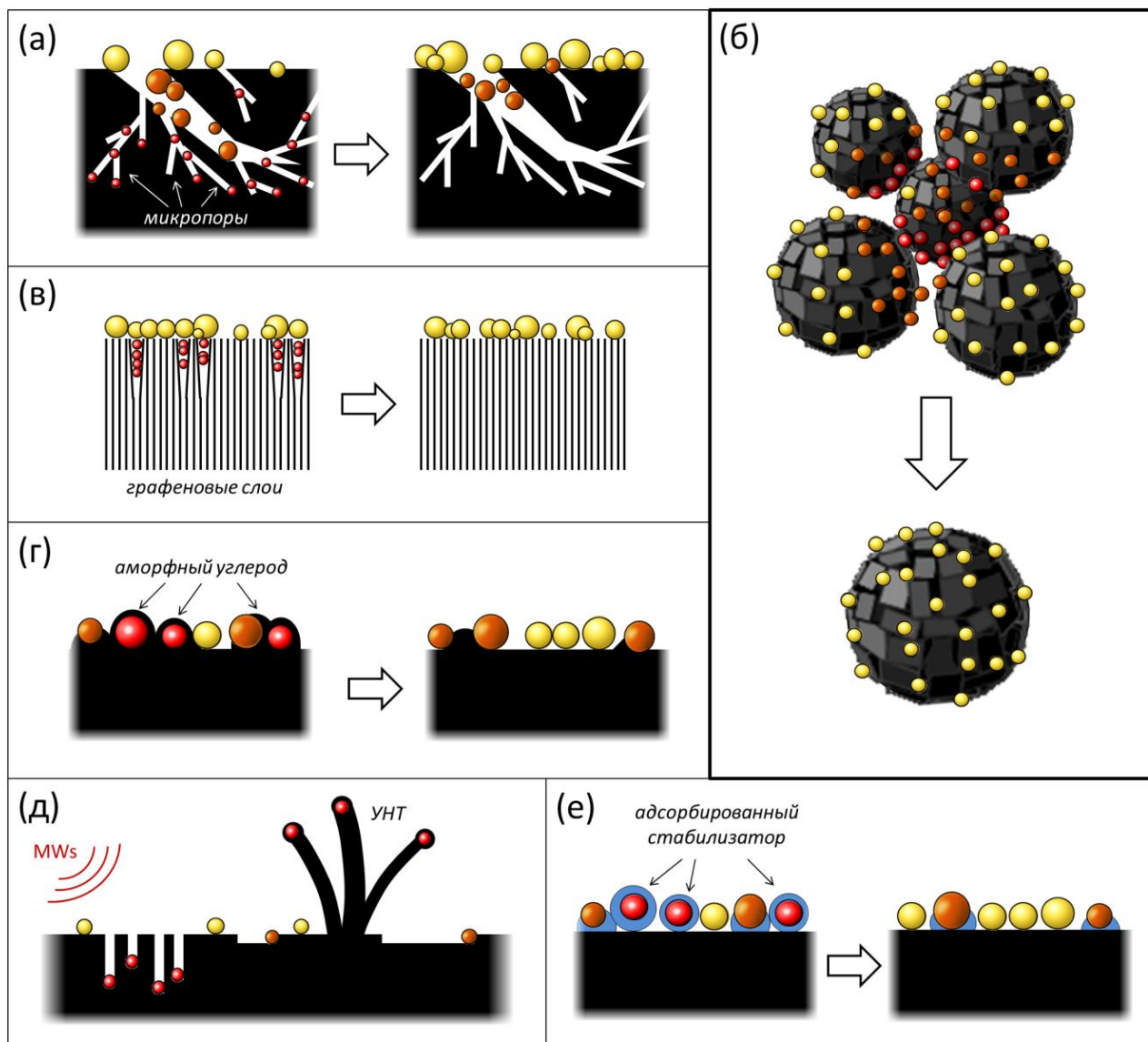
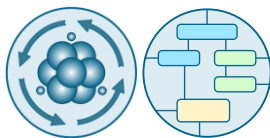


Рисунок 2. Явления, приводящие к появлению в катализаторах типа металл/углерод «мёртвого» металла, и возможности для минимизации или предотвращения этих явлений: (а) блокировка металла в микропорах углеродного носителя; (б) локализация металла в труднодоступных местах контакта углеродных наноглобул в наноглобулярном углероде; (в) интеркаляция атомов металла между графеновыми слоями; (г) капсулирование наночастиц металла аморфным углеродом; (д) динамическое поведение нанесённых на углеродный носитель металлических наночастиц при воздействии микроволнового излучения; (е) блокировка поверхности наночастиц металла органическими молекулами стабилизатора, адсорбированными во время приготовления катализатора. Жёлтые, оранжевые и красные сферы обозначают формы нанесённого металла (наночастицы, кластеры или отдельные атомы), соответственно доступные, частично доступные и недоступные для реагирующих молекул.

Таким образом, систематизация и анализ сведений о «мёртвом» металле в катализаторах важны для совершенствования методов приготовления катализаторов, особенно содержащих драгоценные металлы. Помимо практического значения для разработки катализаторов, исследования явлений «мёртвого» металла открывают перспективу для понимания и оптимизации функционирования катализаторов. Следует ожидать, что концепция «мёртвого» металла окажет положительное влияние

на различные научные дисциплины, так или иначе связанные с гетерогенным катализом, что будет стимулировать инновации в энергетике, науке об окружающей среде и материаловедении. Дальнейшее изучение феномена «мёртвого» металла и разработка подходов к минимизации последствий его проявления несомненно будут способствовать решению крайне важной для гетерогенного катализа задачи – созданию высокоэффективных и в то же время недорогих металлосодержащих катализаторов.

Ссылка:



Mironenko R.M., Eremin D.B., Ananikov V.P., "The phenomenon of “dead” metal in heterogeneous catalysis: opportunities for increasing the efficiency of carbon-supported metal catalysts", *Chem. Sci.*, **2023**, 14 (48), 14062-14073, DOI: [10.1039/D3SC04691E](https://doi.org/10.1039/D3SC04691E)

БЫСТРАЯ ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОМОЩИ БИОСТРИПОВ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В данной работе представлены новые количественные метрики оценки влияния химических процессов на окружающую среду – цитотоксические потенциалы, - которые позволяют проводить быструю предварительную оценку опасности химических реакций на основании цитотоксичности участвующих в них веществ. Предложенные нами ранее биопрофили химических реакций представлены в виде более компактных биострипов. Все это дает возможность напрямую сравнивать различные пути синтеза определенного целевого продукта и определять компоненты реакций, вносящие наибольший вклад в их общую цитотоксичность. Преимущества данных нововведений продемонстрированы на примере 36 способов синтеза 1,1'-бифенила и 72 способов синтеза 4-метокси-1,1'-бифенила. Также получены свидетельства несущественного влияния выбора клеточной линии для изучения цитотоксичности веществ на оценку безопасности химических реакций.

Биострипы шести способов синтеза 1,1'-бифенила представлены на Рисунке 1. Длины секторов биострипов равны нормализованной цитотоксичности (NC), которая представляет собой отношение количества вещества (ммоль) участвующего или образующегося в реакции соединения к его полумаксимальной цитотоксической концентрации (CC_{50} , ммоль·л⁻¹), измеренной на некой клеточной линии (в данном случае – CaCo-2). Цвет секторов отражает значения CC_{50} веществ, измеренные на некой клеточной линии; вещество с максимальной цитотоксичностью (минимальным значением CC_{50}) обозначено красным цветом, вещество с минимальной цитотоксичностью (максимальным значением CC_{50}) – зеленым; остальные вещества показаны промежуточными оттенками красного, оранжевого и желтого. В дополнение к биопрофилям реакций также рассчитаны их биофакторы, которые представляют собой отношение суммы NC веществ, покидающих реакцию (продукты, побочные продукты и все вещества, которые можно регенерировать), к сумме NC веществ, входящих в реакцию (исходные вещества, катализаторы, растворители и вспомогательные реагенты). Таким образом, биофактор отражает изменение общей цитотоксичности в ходе протекания реакции.

Представленные на Рисунке 1 реакции отличаются катализатором и растворителем, что отражают вторая (СТ: A = Pd(OAc)₂, B = PdCl₂, C = P(асac)₂) и четвертая (S: A = этанол, B = NMP) буквы в названиях реакций. В данном случае во всех реакциях использованы одинаковые исходные вещества 2 (SM2, первая буква в названии реакции, A = йодбензол) и реагенты (R, третья буква в названии реакции, A = K₂CO₃). Посмотрев на приведенные биострипы, можно сразу предположить, что с точки зрения общей цитотоксичности реакции предпочтение следует отдавать катализаторам A (Pd(OAc)₂) и B (PdCl₂) и растворителю A (этанол), о чем свидетельствуют длины и цвет соответствующих секторов биострипов.

Также в ходе работы предложены новые метрики, характеризующие опасность химических реакций, а именно цитотоксические потенциалы (CP): исходный цитотоксический потенциал (CP_i , или сумма NC веществ, входящих в реакцию), конечный цитотоксический потенциал (CP_f , или сумма NC веществ, выходящих из реакции) и относительный конечный цитотоксический потенциал (CP_{f_rel} , или сумма NC веществ, выходящих из реакции, за исключением продукта). По сути, исходный и конечный CP равны количеству литров среды для культивирования клеточных культур, которые могут «отравить» вещества, входящие в реакцию и покидающие ее, соответственно. Проанализировав начальные и конечные CP реакций, можно сделать предварительные выводы о предпочтительных способах синтеза, не визуализируя индивидуальные CC_{50} участвующих в них веществ.

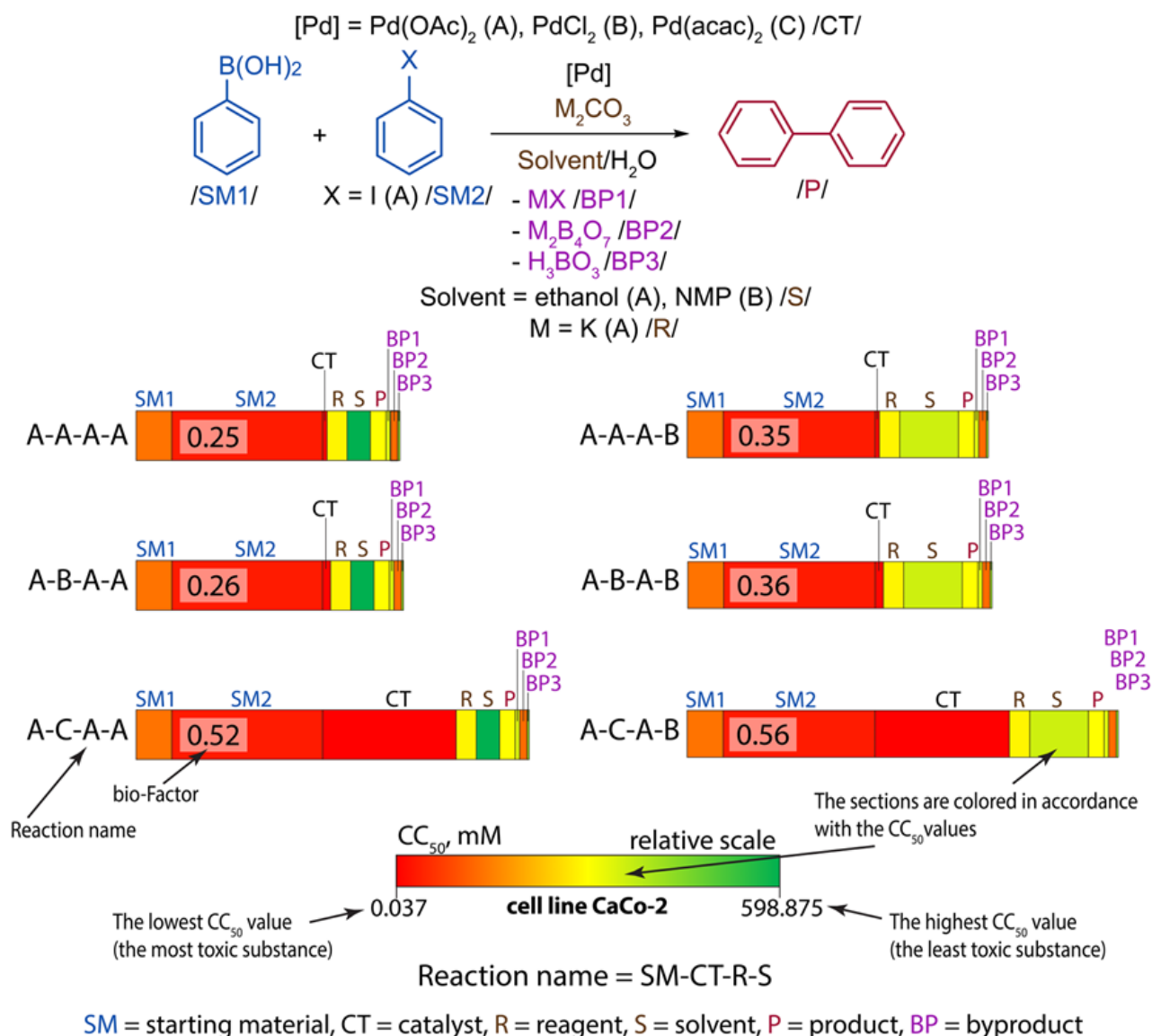
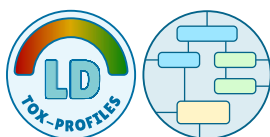


Рисунок 1. Биострипы 6 способов синтеза 1,1'-бифенила при варьировании катализаторов (Pd(OAc)₂ (A), PdCl₂ (B), Pd(acac)₂ (C)) и растворителей (этанол (A), NMP (B)). В верхней части рисунка дана химическая реакция, в нижней части – общая шкала цитотоксичности и расшифровка названий реакций и сокращений. Длина секций биострипов соответствует нормализованной цитотоксичности (NC) веществ, цвет – значениям CC₅₀ веществ для некой клеточной линии (в данном случае – CaCo-2). Внутри биострипов приведены биофакторы соответствующих реакций.

Ссылка:



Egorova K.S., Posvyatenko A.V., Galushko A.S., Ananikov V.P., "Fast evaluation of the safety of chemical reactions using cytotoxicity potentials and bio-Strips", *Chemosphere*, **2023**, 313, 137378, DOI: [10.1016/j.chemosphere.2022.137378](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137378)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Pd/NHC-TPEDO ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО АРИЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АМИНОГЕТЕРОЦИКЛОВ

Реакция Бухвальда-Хартвига широко используется для получения (гетеро)ароматических аминов в фармацевтической промышленности, агрохимии и материаловедении. Ариламинопроизводные полиазотистых гетероциклов, например 1,2,4-триазола, триазолопиримидина, бензимидазола и других систем весьма востребованы в медико-биологических исследованиях. Однако такие гетероароматические амины являются проблемными субстратами для реакции Бухвальда-Хартвига в связи с пониженной нуклеофильностью аминогруппы и мультидентатным характером. Они прочно координируются к атомам палладия с участием атомов N гетероцикла и, таким образом, ингибируют катализатор.

Нами разработан эффективный подход для селективного арилирования C-амино-1,2,4-триазолов и других полиазотистых аминогетероциклов (гетеро)арилгалогенидами. Этот подход основан на использовании новой каталитической системы - комплекса палладия с объемным NHC-лигандом в присутствии легкодоступного 1,1,2,2-тетрафенилэтан-1,2-диола (TPEDO) (Рисунок 1). TPEDO играет роль активатора, восстанавливая комплексы Pd(II)/NHC до каталитически активных комплексов Pd(0)/NHC. Применение TPEDO позволяет значительно повысить выход продуктов арилирования по сравнению с экспериментами без этого восстановителя. Разработанный подход обеспечивает отличную селективность арилирования NH₂-группы даже в субстратах с незащищенными эндоциклическими группами NH. Механизм реакции и взаимосвязь между структурой и активностью аминотриазолов изучены с помощью DFT-расчетов.

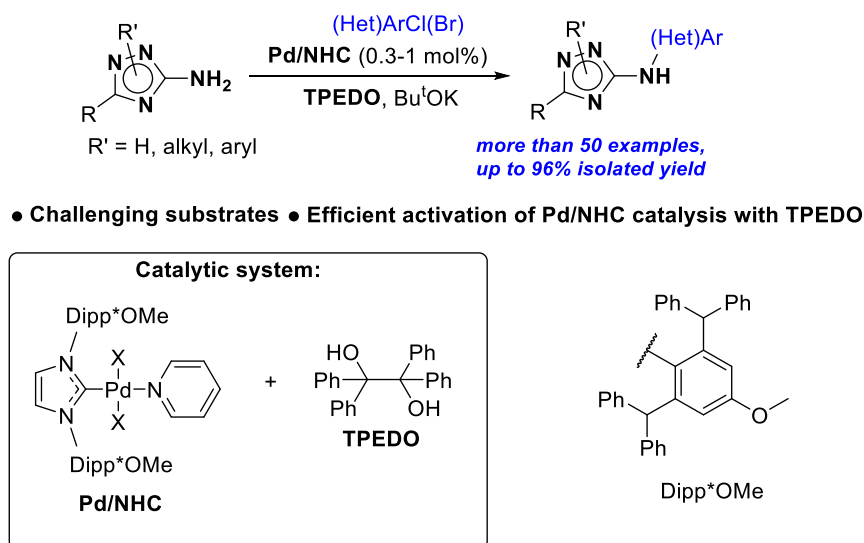
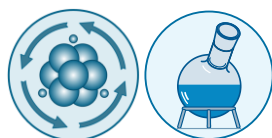


Рисунок 1. Каталитическая система - комплекс палладия с объемным NHC-лигандом в присутствии легкодоступного 1,1,2,2-тетрафенилэтан-1,2-диола (TPEDO).

Высокая эффективность предложенного подхода подтверждена успешным синтезом более 50 веществ путем (гетеро)арилирования различных по структуре аминотриазолов. Новый метод также оказался эффективным для арилирования аминобензимидазолов, аминотриазолопиримидинов и аминопиридинов. Загрузка палладия в этих синтезах составляла всего 0.3-1 мол.%, в зависимости от структуры исходного аминогетероцикла.

Ссылка:



Astakhov A.V., Chernenko A.Yu., Kutyrev V.V., Ranny G.S., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. "Selective Buchwald–Hartwig arylation of C-amino-1,2,4-triazoles and other coordinating aminoheterocycles enabled by bulky NHC ligands and TPEDO activator", *Inorg. Chem. Front.*, **2023**, 1, 10, 218-239, DOI: [10.1039/D2QI01832B](https://doi.org/10.1039/D2QI01832B)

НА ПУТИ К ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Аддитивные технологии стали мощным инструментом изготовления изделий в различных областях науки и техники. Так, в химии они позволяют разрабатывать и изготавливать реакторы различного строения и каталитические структуры. Одним из наиболее популярных методов 3D-печати является технология послойного наплавления. Это обусловлено низкой стоимостью таких 3D-принтеров и широким ассортиментом применяемых материалов.

Данный метод заключается в следующем: пруток термопластичного материала подается в нагретое сопло, где переходит в вязкотекучее состояние, после чего наносится на поверхность столика в заданных точках и затвердевает (Рисунок 1А). Теоретически должны получаться идеально выверенные геометрические формы (Рисунок 1В). Однако термическое расширение и последующее сжатие материала, а в ряде случаев, и изменение кристалличности, могут привести к образованию дефектов (Рисунок 1С). При разработке химических реакторов низкое качество 3D-печати может стать причиной невозможности их использования или неконтролируемым побочным процессам в ходе эксплуатации.

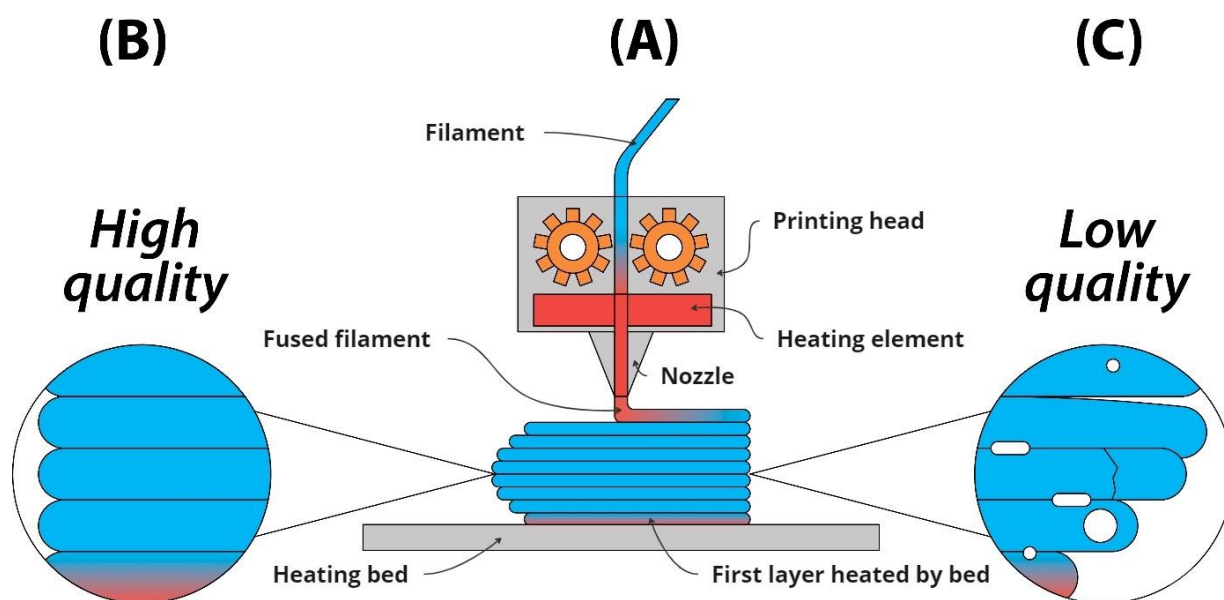


Рисунок 1. Схематическое изображение, показывающее: (А) механизм экструзионной 3D-печати; (В) высококачественное изделие; (С) низкокачественное изделие с дефектами.

В данной работе рассмотрен ряд дефектов, наиболее часто встречающихся в 3D-печати методом послойного наплавления, а именно: усадка, коробление, смещение слоев, расслоение/слабое связывание, скручивание/неровные углы, пустоты, нити материала, переэкструзия, недоэкструзия, ребристость, трещины, пузыри, поры и молекулярные дефекты, приводящие к разрушению одних связей и образованию других. Дефекты проанализированы по ряду признаков: размеру (Рисунок 2), пространственной топологии, расположению и природе образования. Для каждого дефекта приведено описание и рассмотрена степень влияния на конечное изделие. Анализ причин их образования позволил предложить способы их предотвращения. Кроме того, в обзоре приведены примеры использования подходов на основе нейронных сетей для детектирования дефектов, а также прогнозирования их образования.

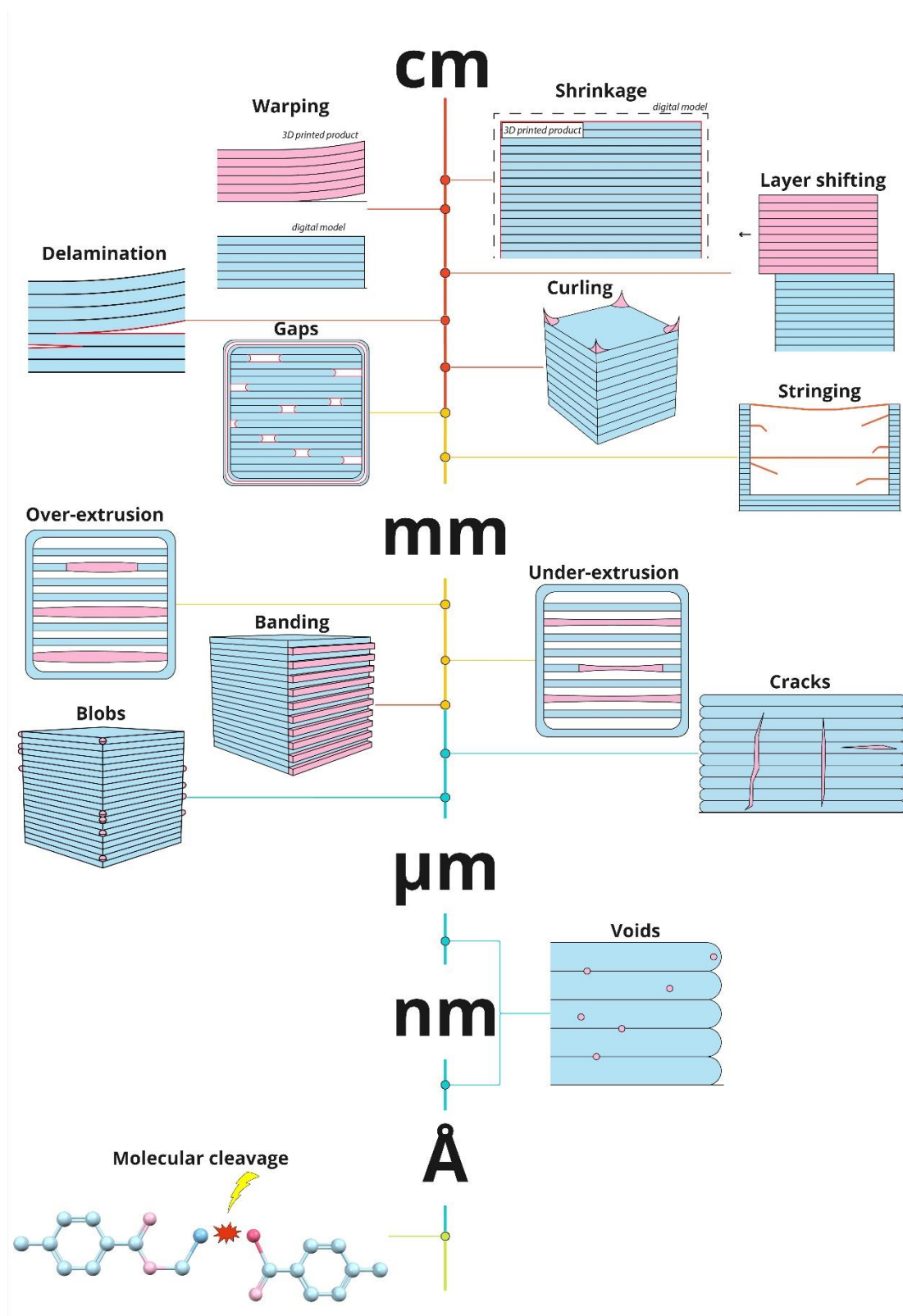
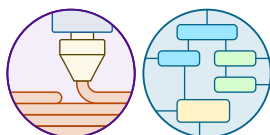


Рисунок 2. Сводная схема дефектов в соответствии с их размерами.

Ссылка:



Erokhin K.S., Naumov S.A., Ananikov V.P., "Analysis, classification and remediation of defects in material extrusion 3D printing", *Russ. Chem. Rev.*, **2023**, 92, 11, RCR5103, DOI: [10.59761/RCR5103](https://doi.org/10.59761/RCR5103)

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ БИОПЛЕНК И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЦИДНОГО ЭФФЕКТА СОЕДИНЕНИЙ

Биопленки – конгломераты микроорганизмов, объединенные межклеточным веществом – матриксом. Они ответственны за более чем две трети инфекционных заболеваний. Изучение роста биологических пленок и оценка влияния на их жизнедеятельность антимикробных соединений с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) лимитировано необходимостью их ручной интерпретации.

В статье был предложен подход, позволяющий проводить автоматическую обработку изображений (СЭМ) с распознаванием отдельных клеток и матрикса (Рисунок 1). В основе решения лежат алгоритмы компьютерного зрения и нейронные сети, обученные на размеченных СЭМ снимках биопленок *Staphylococcus aureus*.

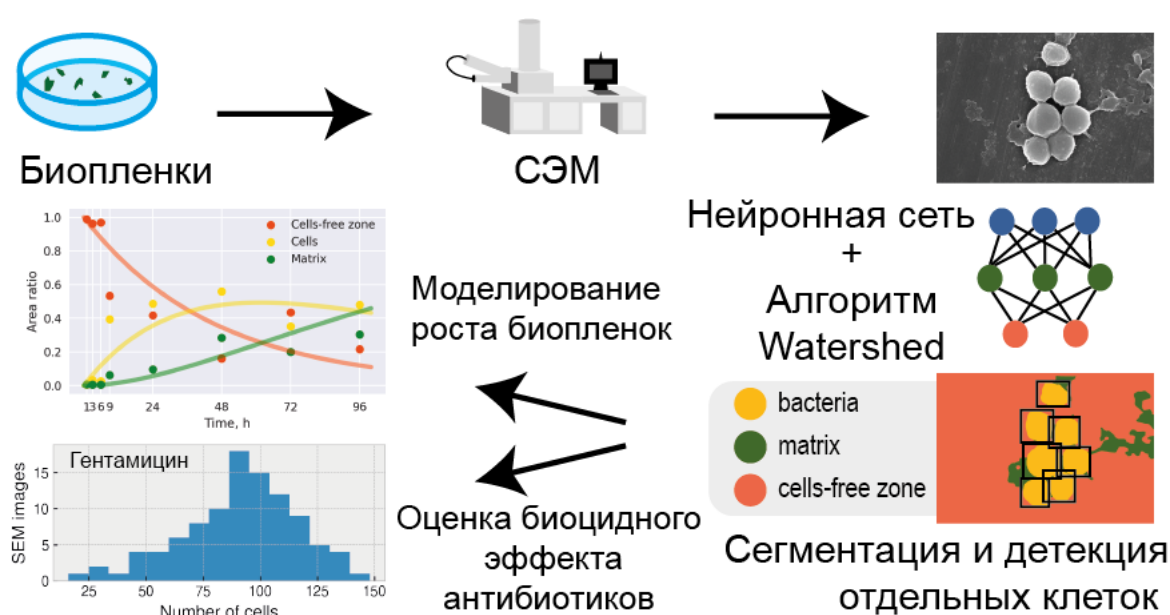


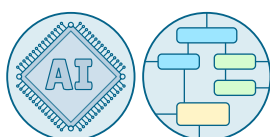
Рисунок 1. Описание цифрового подхода к анализу биопленок с использованием ИИ.

В данной работе также показано, как метод может быть реализован в исследованиях, где требуется анализ больших объемов данных электронной микроскопии. В ходе работы было определено количество клеток в биопленке на площади, соответствующей зоне видимости человеческого глаза. Также была проведена оценка влияния антибиотиков на биопленки с помощью программной системы и кинетическое моделирование их роста. Цифровой подход позволяет автоматически регистрировать изображения СЭМ, что исключает влияние оператора на регистрацию.

В ходе исследования было обработано:

1. 1330 СЭМ-изображений (800 изображений для кинетического моделирования роста биопленки, 500 изображений для исследования влияния антибиотиков и 30 изображений для картирования макроскопической области биопленки)
2. 1,15 см² общей анализируемой площади, зарегистрированной с отрицательными перекрытиями, и 0,1472 мм² общей площади СЭМ-изображений.
3. 74 736 отдельных бактериальных клеток с установлением размера для доли распознанных клеток.

Ссылка:



Kozlov K.S., Boiko D.A., Detusheva E.V., Detushev K.V., Pentsak E.O., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P. "Digital biology approach for macroscale studies of biofilm growth and biocide effects with electron microscopy", *Dig. Discov.*, **2023**, 2, 1522-1539, DOI: [10.1039/D3DD00048F](https://doi.org/10.1039/D3DD00048F)

НОВЫЕ ГОРИЗОНТЫ В АНАЛИЗЕ ДИНАМИКИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ПОМОЩИ НЕЙРОСЕТЕЙ

В современных научных исследованиях ионные жидкости занимают особое место благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая температурная стабильность, низкая летучесть и широкий диапазон растворимости. Изучение их структуры и динамики на молекулярном уровне открывает перспективы для создания новых материалов и технологий. Однако традиционные методы электронной микроскопии, ограниченные статичными изображениями, не позволяют полностью раскрыть динамические процессы в ионных жидкостях. Наша работа предлагает новый метод анализа, сочетающий электронную микроскопию в реальном времени с алгоритмами глубокого обучения для снижения шума и улучшения качества изображений. Этот подход позволил нам исследовать анизотропное движение в системах на основе ионных жидкостей и воды с высокой точностью.

Для разработки метода был реализован инновационный программный алгоритм, включающий в себя предварительную обработку данных, бинаризацию, сегментацию и отслеживание динамических объектов (Рисунок 1). Особое внимание было уделено обработке шума, который является существенным препятствием при анализе видео с электронного микроскопа. С помощью техник глубокого обучения удалось добиться значительного улучшения качества изображений, что, в свою очередь, обеспечило высокую точность выявления и анализа микроструктурных образований в ионных жидкостях.

Применение предложенного метода к изучению экспериментальных образцов показало его исключительную способность выявлять динамические процессы в ионных жидкостях. Было обнаружено, что паттерны сканирования электронного луча оказывают существенное влияние на динамику объектов в исследуемых системах. Этот результат не только демонстрирует возможность управления микромасштабными процессами с помощью изменений в сканировании, но и открывает новые пути для глубокого понимания взаимодействия пучка электронов с веществом.

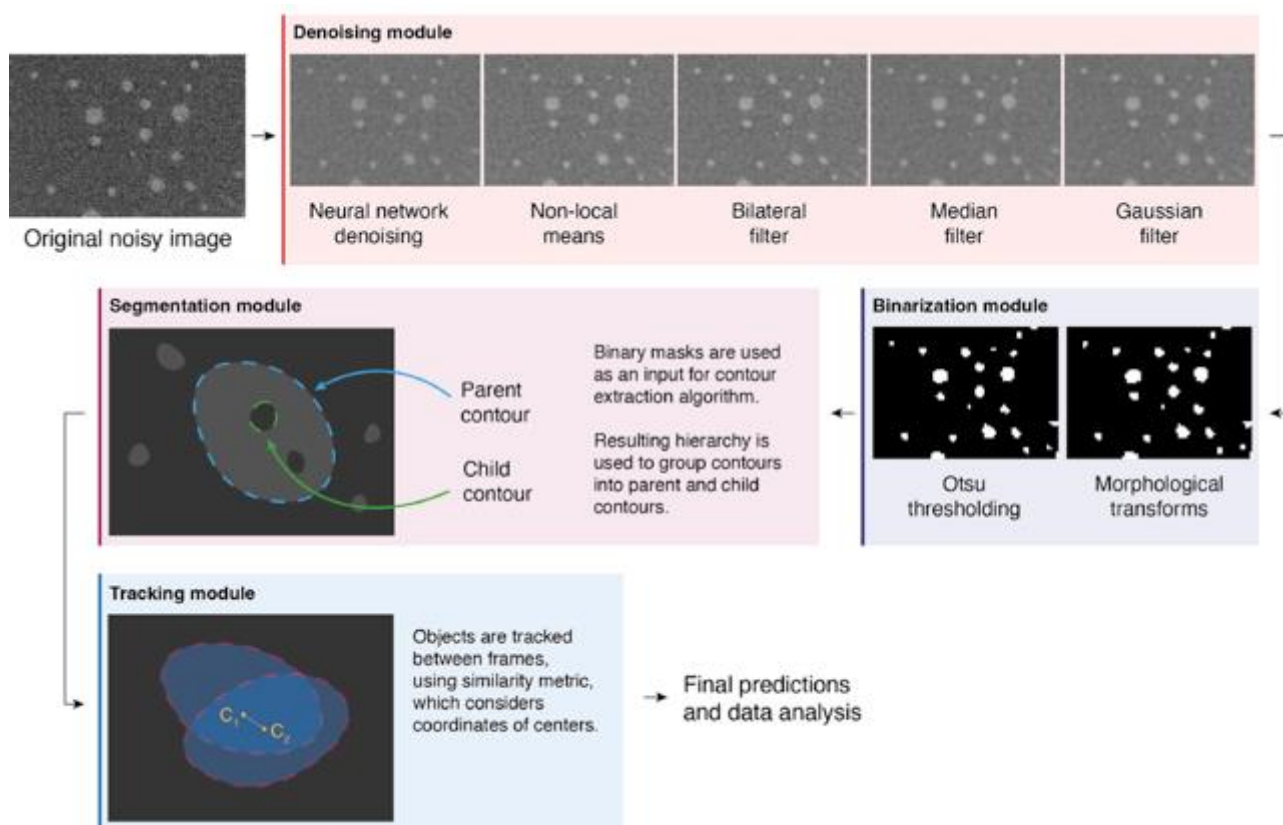
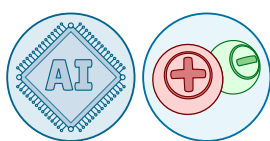


Рисунок 1. Инновационный программный алгоритм для анализа динамики ионных жидкостей.

Важно отметить, что наш подход не ограничивается исследованиями ионных жидкостей. Модульная архитектура разработанной системы позволяет ее адаптацию для анализа широкого спектра материалов и явлений. Публикация исходного кода и подробной методологии исследования предлагает научному сообществу мощный инструмент для анализа и понимания сложных систем, открывая дорогу к разработке новых материалов с предсказуемыми и настраиваемыми свойствами. Эти результаты также подчеркивают важность междисциплинарного подхода в современных научных исследованиях, демонстрируя, как сочетание передовых технологий в области электронной микроскопии и искусственного интеллекта может стать ключом к разгадке молекулярных процессов.

В заключение, представленная работа является значительным шагом в направлении изучения сложных динамических процессов в ионных жидкостях и других молекулярных системах. Мы уверены, что разработанный подход поднимет на новый уровень возможности исследований, связанных с разработкой новых материалов и технологий будущего.

Ссылка:



Boiko D.A., Kashin A.S., Sorokin V.R., Agaev Yu.V., Zaitsev R.G., Ananikov V.P., "Analyzing ionic liquid systems using real-time electron microscopy and a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques" *J. Mol. Liq.*, **2023**, 376, art. 121407, DOI: [10.1016/j.molliq.2023.121407](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121407)

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА Pt_2dba_3 В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА “КОКТЕЙЛЬНОГО ТИПА” ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

Современный подход к дизайну каталитических систем, основанный на принципах динамического катализа, позволяют достигать заданных параметров химических процессов (выход и селективность), используя доступные металлокомплексы без сложных и дорогостоящих органических лигандов. В настоящей работе данный подход был использован для создания эффективного катализатора гидросилилирования алкенов и алкинов на основе комплекса трис(дибензилиденацетон)диплатины (Pt_2dba_3). Динамические превращения, которые претерпевает комплекс Pt_2dba_3 непосредственно в реакционной смеси, приводят к образованию “коктейля” каталитически активных соединений. Строение данных соединений было исследовано комплексом физико-химических методов, включая масс-спектрометрию, спектроскопию ЯМР, электронную микроскопию и анализ тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей. Было обнаружено, что образованный “коктейль” состоит из молекулярных комплексов и наночастиц платины размером от 1.6 до 2.6 нм. Молекулярное моделирование реакции гидросилилирования фенилацетилена (статические квантово-химические расчеты и молекулярная динамика) показало, что селективность процесса может быть значительно улучшена, если он будет протекать через внедрение алкина по связи Pt-Si, а не по связи Pt-H.

Сравнительное исследование эффективности катализатора на основе Pt_2dba_3 и катализатора Карстеда (Pt_2dvtms_3), широко применяемого в промышленности, показало, что в модельных реакциях фенилацетилена с триэтилсиланом и фенилэтилена с триэтоксисиланом оба соединения дают сопоставимые выходы и селективность. Однако преимуществом комплекса Pt_2dba_3 является его стабильность при хранении и удобство использования, поскольку он представляет собой твердое вещество, в отличие от соединения Pt_2dvtms_3 , которое хранится в виде силоксанового раствора (Рисунок 1). Кроме того Pt_2dba_3 является прямым источником частиц $Pt(0)$, активных в реакции гидросилилирования, и не требует предварительного восстановления.

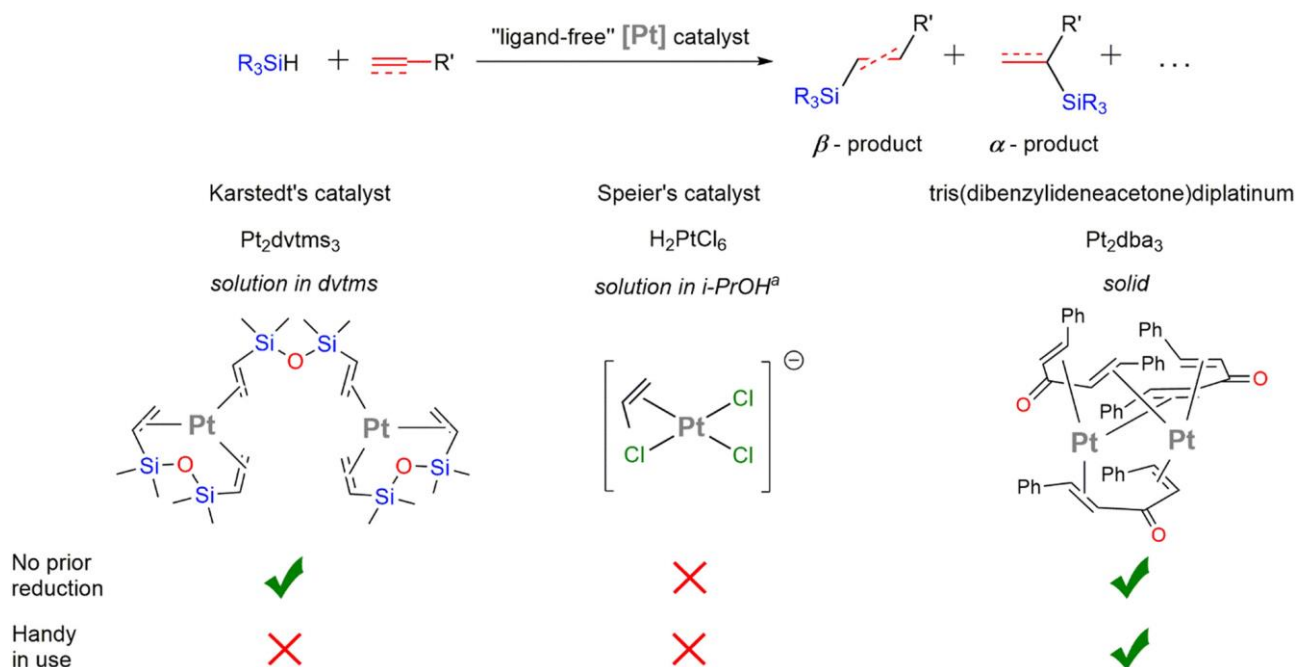


Рисунок 1. Преимущества катализатора на основе комплекса Pt_2dba_3 по сравнению с катализаторами Спайера и Карстеда.

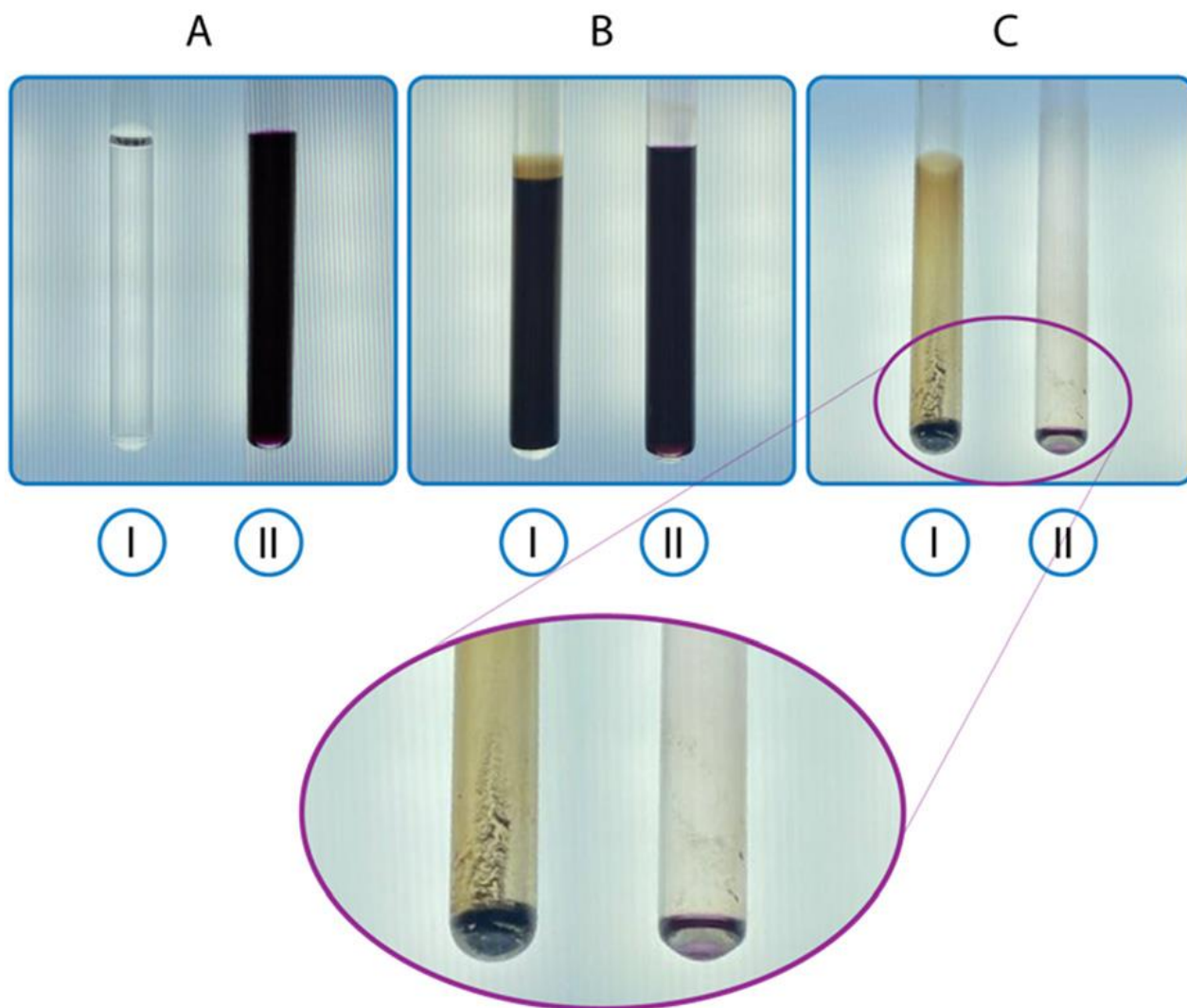
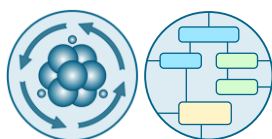


Рисунок 2. (А) Растворы катализатора Карстеда (I) и Pt_2dba_3 (II) в хлороформе. (В) Образцы I и II после нагревания при 70 °С в течении 2 ч. (С) Осадки, образованные в результате нагревания образцов I и II.

Комплекс Pt_2dba_3 также обладает большей агрегативной устойчивостью по сравнению с катализатором Карстеда, что наглядно подтверждают эксперименты по термическому разложению (Рисунок 2). Растворы комплексов Pt_2dba_3 и $\text{Pt}_2\text{dvtms}_3$ равной концентрации в хлороформе нагревали при 70 °С в течении 2 ч. Анализ обоих растворов методом $^1\text{H}\{^{195}\text{Pt}\}$ ЯМР показал примерно одинаковую степень разложения исходных соединений (примерно 75%). Однако оба образца существенно различались по количеству выпавшего осадка, которого было намного больше в случае $\text{Pt}_2\text{dvtms}_3$. Данный эксперимент позволяет заключить, что разложение Pt_2dba_3 приводит к образованию достаточно стабильных промежуточных комплексов или кластеров платины, тогда как катализатор Картеда быстро агрегирует с образованием платиновой черни.

Ссылка:



Ondar E.O., Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Galushko A.S., Ananikov V. P., "Examination of Pt_2dba_3 as a "cocktail"-type catalytic system for alkene and alkyne hydrosilylation reactions", *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, 13, 6022-6040, DOI: [10.1039/D3CY00865G](https://doi.org/10.1039/D3CY00865G)

КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОТОЧНЫХ FFF РЕАКТОРОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В РЕАКЦИИ ТРАНСФЕРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Современные аддитивные технологии, используемые для получения различных функциональных изделий, в настоящее время получают распространение в разнообразных сферах деятельности человека и затрагивают такие области, как техническое производство, приборостроение, медицину, научно-исследовательскую практику и многие другие. В научно-исследовательской практике 3D-печать применяется в органическом синтезе, фармацевтике, биохимии, аналитической химии и биотехнологии. Наиболее распространенным методом 3D-печати в данной сфере является метод экструзионного наплавления термопластичных полимерных материалов (FFF – Fused Filament Fabrication). Распространенность FFF метода обусловлена невысокой стоимостью 3D-печатного оборудования и чрезвычайно большим спектром различных полимерных материалов с разнообразными эксплуатационными характеристиками, включая материалы с высокой химической устойчивостью. Такие материалы, в частности, применяются в органической химии для производства лабораторных химических реакторов различной конструкции, в том числе модульных систем проточного типа. Реакторы, полученные методом FFF, могут включать в себя множество функциональных узлов: реакционных емкостей и каналов, термостатирующих блоков, систем для монтажа дополнительных электронных компонентов и др., что делает данный метод мощным инструментом для создания новых сложноорганизованных форм реакторов.

В данной работе был реализован поиск термопластичных материалов, которые могут быть применены для создания лабораторных химических реакторов. Для исследования был взят следующий ряд материалов: полилактид (PLA+), термопластичный полиуретан (TPU), поликарбонат (PC), полиамид (PA), наполненный углеволокном полиамид-6 (PA6-CF), полипропилен (PP), наполненный стекловолокном полипропилен (PP-GF). Была изучена химическая устойчивость при воздействии наиболее распространенных органических растворителей, а также терmostойкость материалов. Установлено, что PA6-CF, PA, PP-GF, PP проявляют химическую стабильность в выбранных растворителях в течение 24 часов, а наибольшей терmostойкостью обладают образцы из полиамидов (PA6-CF, PA) и поликарбоната. Для наиболее химически стойких материалов был проведен ряд экспериментов в среде ДМФА и ДМСО при нагревании до 100 °С. Также была определена механическая прочность FFF-изделий и получены герметичные FFF-реакторы, способные удерживать внутреннее избыточное давление газа.

Кроме этого, в данной работе была показана высокая эффективность проведения каталитической реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена (Схема 1) в реакторах периодического действия и в реакторах, работающих в проточном режиме. В проточном режиме процесс был осуществлен с помощью компактного реактора, изготовленного методом FFF. Модульная установка (Рисунок 1) состояла из системы подачи реакционной смеси (шприцевого насоса), соединительных силиконовых трубок, системы реакторов с тонким дугообразным внутренним каналом, стеклянных капилляров, которые выполняли роль жестких соединительных элементов, и колбы-приемника. Один из капилляров выполнял роль каталитического картриджа, заполненного каталитической смесью. Нагрев реакционной массы осуществлялся с помощью стандартного нагревательного термоблока, установленного на лабораторную плитку.

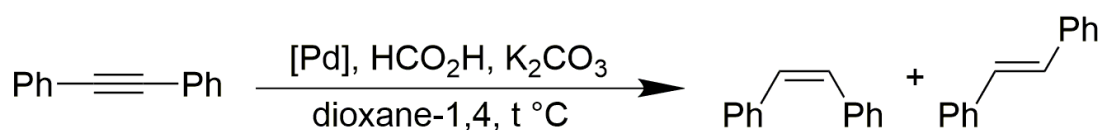


Схема 1. Каталитическое гидрирование дифенилацетилена.

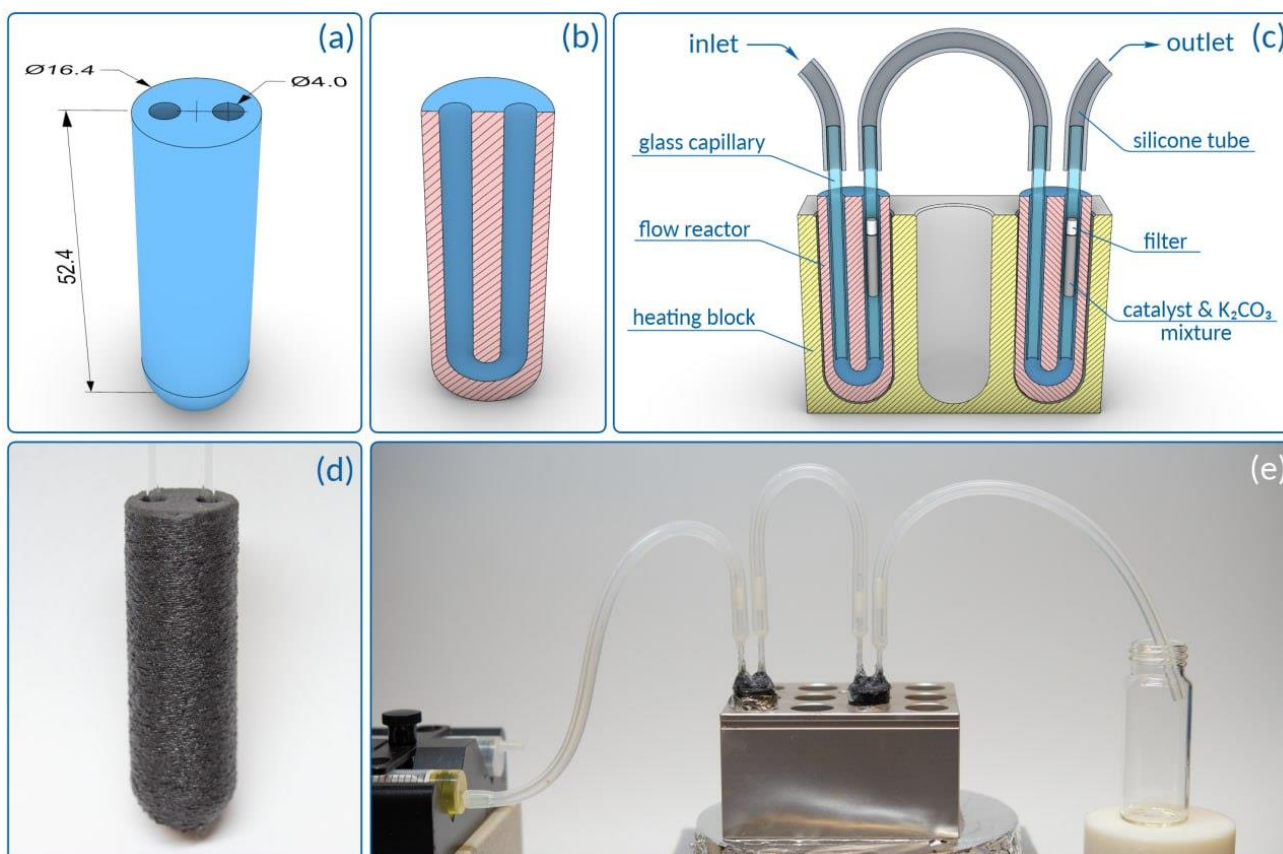
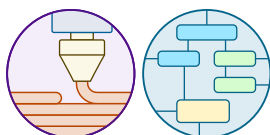


Рисунок 1. Проточная система из двух реакторов для процесса гидрирования дифенилацетилена: (a) 3D-модель реактора с основными размерами (мм); (b) разрез реактора; (c) разрез модульной проточной системы в сборе; (d) реактор, изготовленный методом FFF; (e) готовая для работы проточная установка.

В работе была проведена оптимизация условий процесса каталитического гидрирования дифенилацетилена: скорости потока, времени контакта реакционной массы с каталитической смесью, температуры реакции, количества источника водорода – муравьиной кислоты. На каждом этапе была определена конверсия исходного дифенилацетилена с помощью ЯМР ^1H . Показана высокая эффективность проточного режима, который может быть легко реализован и масштабирован в лабораторных условиях с помощью 3D-печати.

Ссылка:



Korabelnikova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P. "Systematic study of FFF materials for digitalizing chemical reactors with 3D printing: superior performance of carbon-filled polyamide", *React. Chem. Eng.*, **2023**, 8, 1613, DOI: [10.1039/D2RE00395C](https://doi.org/10.1039/D2RE00395C)

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСТАТКОВ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ 3D-ПЕЧАТИ

Был разработан новый метод использования остатков карбида кальция (карбидный шлам), побочного продукта производства ацетилена. Метод заключается в превращении карбида кальция в ценный наполнитель для материалов 3D-печати. Это не только решает проблему утилизации остатков карбида кальция, но и открывает путь к более устойчивым методам строительства.

Исследование показало, что остатки карбида кальция могут улучшать свойства различных пластиков, используемых в 3D-печати, делая материалы более прочными и долговечными. Предполагается, что это поможет не только решить проблему утилизации, но и создать новые экологически чистые возможности в секторе строительства.

Было выявлено, что добавление остатков карбида кальция в пластики, такие как нейлон, PLA и ABS, повышает их прочность и жесткость, делая их более подходящими для строительных целей. Особенно обнадеживающие результаты были получены с нейлоном, где добавление 20% остатков карбида кальция значительно улучшило характеристики материала.

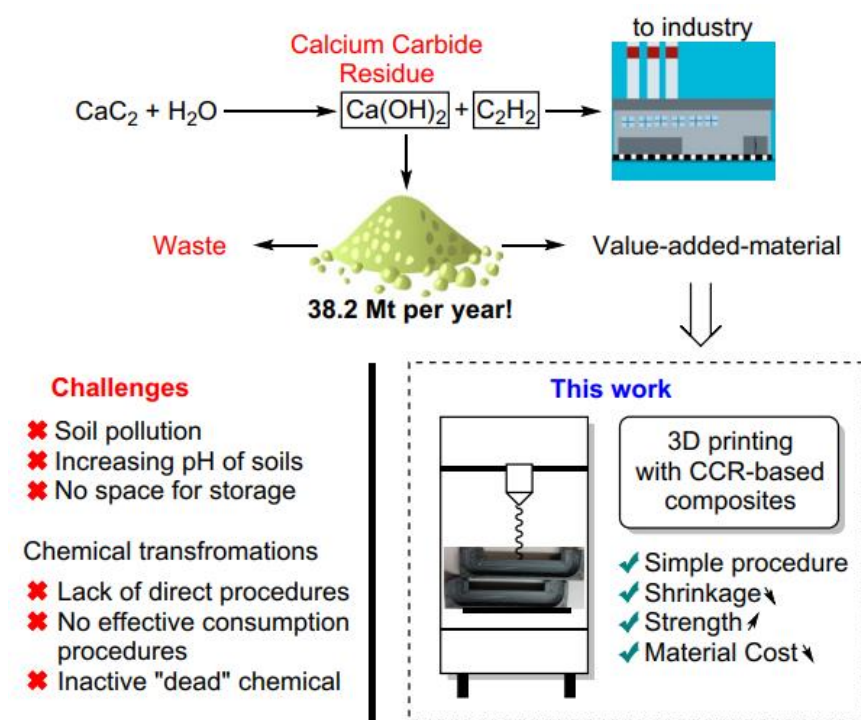
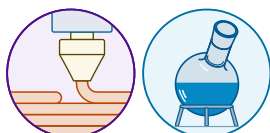


Рисунок 1. Изученные в данной работе производство ацетилена из карбида кальция, накопление остатков карбида кальция (CCR – calcium carbide residue), негативное влияние на природу и использование в аддитивных технологиях.

Потенциальное практическое применение данного метода рационального использования карбида прогнозируется в строительной индустрии, где спрос на технологии устойчивого развития (sustainable development) постоянно растет. Исследование предлагает оригинальную идею к сокращению промышленных отходов и продвижению экологически чистых строительных практик.

Ссылка:



Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P., "Sustainable application of calcium carbide residue as a filler for 3D printing materials", *Sci. Rep.*, **2023**, 13, 4465, DOI: [10.1038/s41598-023-31075-z](https://doi.org/10.1038/s41598-023-31075-z)

КОМПАКТИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ 3D-ПЕЧАТИ

Ацетилен является важнейшим строительным блоком в органическом синтезе благодаря его доступности. Однако работа с газообразным ацетиленом сопряжена с рядом трудностей: 1) при комнатной температуре и атмосферном давлении он является взрывоопасным газом; 2) требуется дополнительное оборудование для работы с газом под давлением (газовая линия, баллоны); 3) необходимо четкое соблюдение правил техники безопасности.

Удобным источником ацетилена в лаборатории является карбид кальция. В ряде работ разработаны методы синтеза на основе ацетилена, заключающиеся в добавлении карбида кальция и воды непосредственно в реакционную систему. Однако в ряде случаев такой подход неприменим, поскольку присутствие компонентов и побочных продуктов реакции гидролиза карбида кальция (вода, гидроксид кальция) может привести к остановке целевой реакции или критическому снижению выхода целевого продукта. По этой причине целевая реакция и генерирование ацетилена посредством гидролиза CaC_2 должны быть разделены в пространстве. Кроме того, газ, получаемый по описанному процессу, насыщен влагой, поэтому перед введением его в реакцию, ацетилен должен быть осушен. Таким образом, требуется значительное пространство в лаборатории для установки по получению и осушению ацетилена, а также время на ее подготовку.

В данной работе осуществлена минимизация описанной установки посредством разработки картриджа генерирования ацетилена с использованием систем автоматизированного проектирования и изготовления его с помощью 3D-печати. Аддитивные технологии, активно применяемые в нашей лаборатории, дают возможность быстрого прототипирования и изготовления реакторов со сложным внутренним строением, создание которых классическими методами было бы трудозатратным или невозможным.

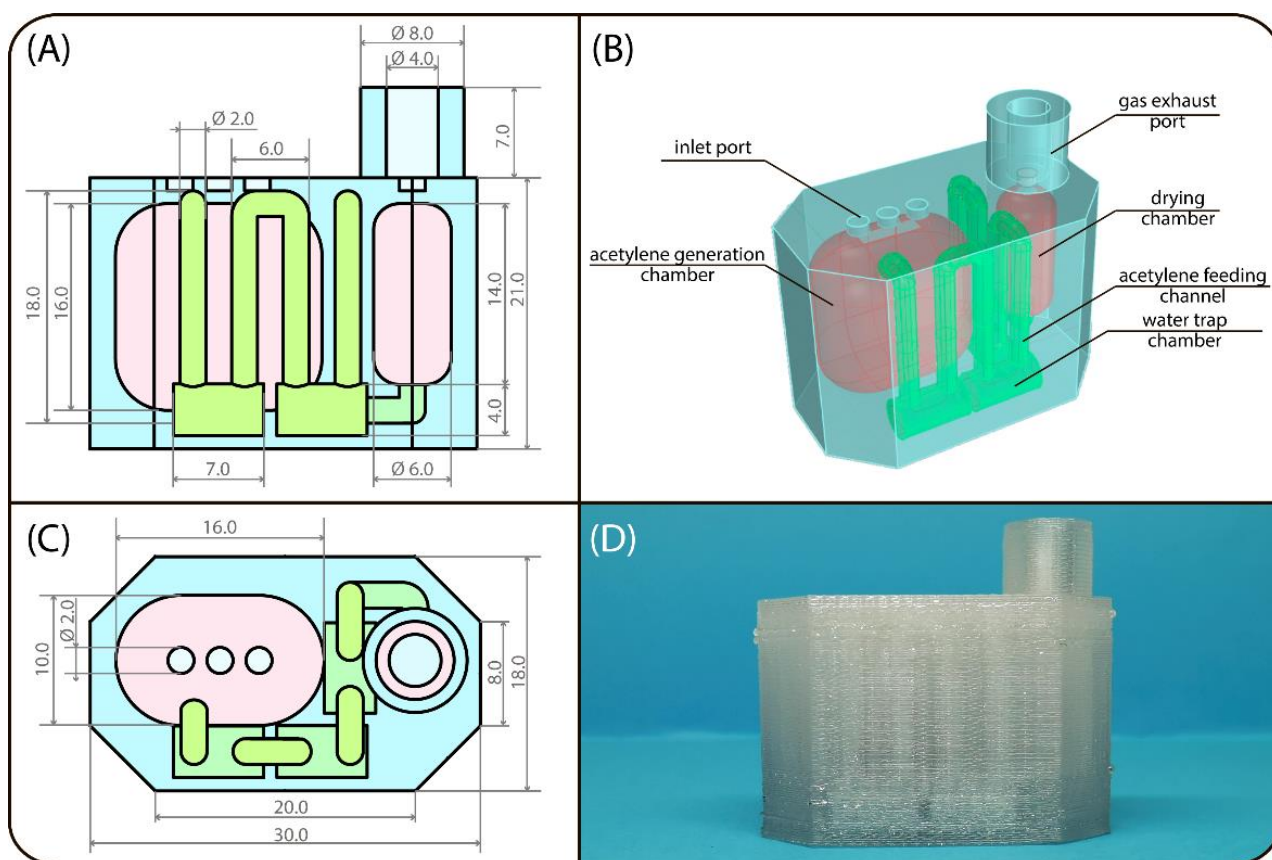


Рисунок 1. Дизайн картриджа генерирования ацетилена: (А) схема строения реактора (вид в профиль), (В) 3D-модель, (С) схема строения реактора (вид сверху), and (D) картридж, напечатанный ПЭТГ (на рис. (А, С), размеры указаны в мм).

Разработанный картридж для генерирования ацетилена из карбида кальция отличается высокой степенью функционального заполнения (Рисунок 1А, С). Это позволяет уменьшить размер выше упомянутой установки до 10 см³, что значительно экономит пространство лаборатории! Картридж состоит из ячейки генерирования ацетилена, канала длиной ~15 см с отсеками для первичного осушения ацетилена – улавливания крупных капель растворителя в случае интенсивного гидролиза CaC₂ – и осушающего отсека (Рисунок 1В). Реагенты для генерирования и осушения газа (CaC₂ и CaCl₂ соответственно) загружаются в картридж в процессе печати, после чего реактор запечатывается. Реактор герметичен, что защищает карбид кальция от воздействия влаги воздуха. Таким образом, картриджи могут храниться на полке длительное время и использоваться по мере необходимости. Реактор был изготовлен из полиэтилен-терефталат-гликоля (ПЭТГ) (Рисунок 1D). Картридж позволяет получать примерно 200 мл газа. Объем ацетилена может быть увеличен посредством масштабирования реактора и массы загружаемого карбида.

Применимость реактора продемонстрирована как в клик-реакции, так и в реакциях биштиолирования ацетилена: целевые бензотриазол, 1,4-бис(фенилтио)бутадиен-1,3 и 1,2-бис(арилтио)этенy были получены с хорошими выходами (Схема 1). Для развития методологии присоединения органических дисульфидов к ацетилену в данной работе подобрана каталитическая система для присоединения диалкилдисульфидов. С использованием предложенного реактора и разработанной методики был синтезирован ряд 1,2-бис(алкилтио)этенy с выходами 70-75 % и высокой Z-селективностью.

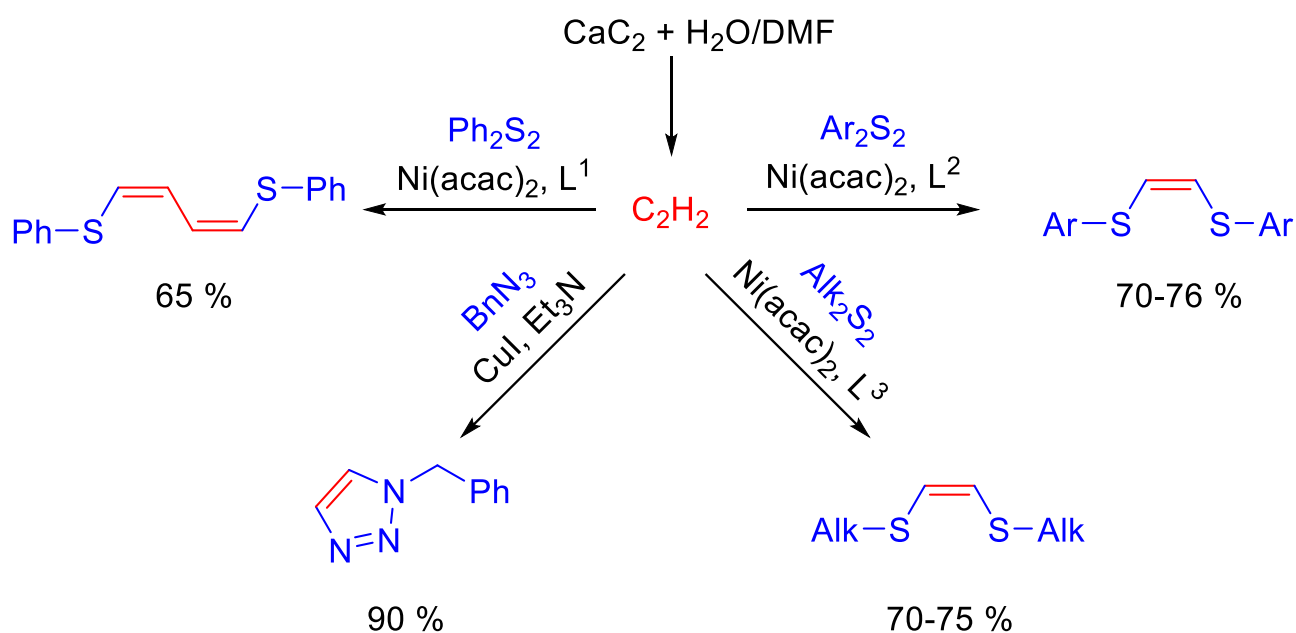
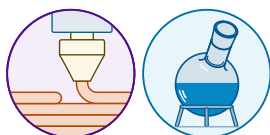


Схема 2. Синтез ряда продуктов на основе ацетилена с применением предложенного картриджа.

Ссылка:



Erokhin K.S., Ananikov V.P., "Densely Packed Chemical Synthesis Equipment by 3D Spatial Design and Additive Manufacturing: Acetylene Generation Cartridge", *Org. Proc. Res.&Dev.*, **2023**, 27, 6, 1144–1153, DOI: [10.1021/acs.oprd.3c00112](https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00112)

ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА
«ЛУЧШИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА»
(BEST IN CATALYSIS: REPRESENTATIVE ORGSYN ACHIEVEMENTS)

12-14 апреля 2023 года, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



12-14 апреля 2023 года в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) состоялась конференция Научной школы академика В.П. Ананикова «Лучшие катализаторы для органического синтеза» (Best in Catalysis: Representative OrgSyn Achievements). Конференция-школа была посвящена дискуссионному вопросу оценки каталитических систем, пониманию текущих достижений в данной области применительно к органическому синтезу и направлений дальнейшего развития.

Некоторые темы докладов, представленных в программе конференции:

- Погоня за «лучшим в мире катализатором»
- Самый активный в мире гетерогенный катализатор для тонкого органического синтеза
- Лучшие в мире фоторедокс-катализаторы
- Быть или казаться? К вопросу применения TOF и TON для оценки катализаторов
- Передовые достижения в Pd/NHC катализе реакции Сузуки-Мияуры
- Почему металл-NHC катализаторы плохо работают?
- Металл-катализируемый синтез ацетилена
- Биогибридные катализаторы
- Использование микроорганизмов как носителей наночастиц металлов
- Передовые достижения в биокатализе и технологиях микробных топливных элементов

В ходе конференции было сделано 6 пленарных, 18 устных и 82 стендовых доклада. В научном мероприятии приняли участие более 100 ученых из 9 городов.

НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА
«ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ»
(ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE)

18-20 декабря 2023 года, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



18-20 декабря 2023 года в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) состоялась конференция Научной школы академика В.П. Ананикова «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» (Artificial Intelligence in Chemistry and Materials Science). Конференция-школа предоставила площадку для обмена опытом между специалистами в области ИИ и химиками и стала уникальным мероприятием, которое было полностью посвящено теме интеграции алгоритмов ИИ в фундаментальные и прикладные исследования в области химии и материаловедения.

В рамках конференции рассматривали следующие направления, демонстрирующие потенциал AI в ускорении и улучшении исследований в области химии и материаловедении:

- Прогнозирование свойств молекул
- Оптимизация свойств
- Автоматизированный поиск реагентов
- Дизайн материалов
- Распознавание и анализ спектров
- Оптимизация процессов
- Прогнозирование стабильности соединений
- Квантовые вычисления
- Создание биоактивных молекул
- Устойчивость и экологичность

В программе конференции были представлены 13 пленарных лекций, 42 устных презентации и 68 стендовых докладов. Мероприятие собрало 171 участника из 21 города, в том числе из крупных научных и инновационных центров России, таких как Сколтех, AIRI, ИТМО, МИИ ИМ ЮФУ.

УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ



УЧАСТИЕ НАУЧНОЙ ГРУППЫ В РАБОТЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И МЕЖДУНАРОДНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ

- *KAUST Research Conference: Advances in Sustainable Catalysis*, Саудовская Аравия, KAUST Campus, February 13-16, 2023;
- *Congress on ionic liquids (COIL9)*, France, Lyon, May 24-28, 2023;
- *New Emerging Trends in Chemistry (NewTrendsChem-2023)*, Armenia, Yerevan, September 24-28, 2023;
- *The XXIII International Conference on Organic Synthesis (23-ICOS)*, China, Shanghai, October 15-20, 2023;
- *4th International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol'pin and workshop "Organometallic chemistry frontiers"*, Moscow, INEOS RAS, May 23-26, 2023;
- *X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets"*, Novosibirsk, July 9-14, 2023;
- *38th International Conference on Solution Chemistry (38ICSC)*, Serbia, Belgrade, July 9-14, 2023;
- *The 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies*, Haikou, China, November 6-9, 2023;
- *XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)*. Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 12-14 апреля 2023 г.;
- *XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)*, Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 г.;
- *VIII Междисциплинарная конференция «Молекулярные и биологические аспекты химии, фармацевтики и фармакологии»*, Санкт-Петербург, 24-27 апреля 2023 г.;
- *XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (ХХТ-2022)*, Томск, 15-19 мая 2023 г.;
- *Молодежная конференция ИОХ РАН к 300-летию Российской академии наук и 90-летию Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*, Москва, ИОХ РАН, 29-31 мая 2023 г.;
- *Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней»*, Домбай, Новосибирск, 1-6 июня, 2023 г.;
- *Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии»*, посвященная 65-летию со дня основания НИОХ СО РАН, Новосибирск, 26-30 июня 2023 г.;
- *Всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии»*, Санкт-Петербург, 3-6 июля 2023 г.;
- *XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»*, Тверь, 3-8 июля 2023 г.;
- *Международная конференция по химии «Байкальские чтения – 2023»*, посвященная 65-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и 85-летию академика Бориса Александровича Трофимова, Иркутск, 4-8 сентября 2023 г.;
- *VII Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2023)*, Екатеринбург-Пермь, 10-16 сентября 2023 г.;
- *I Междисциплинарная всероссийская молодежная научная школа-конференция с международным участием «Молекулярный дизайн биологически активных веществ: биохимические и медицинские аспекты»* посвященная 120-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова, Казань, 18-22 сентября 2023 г.;
- *V Всероссийская научная конференция с международным участием "Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтерские чтения)"*, Самара, 5-6 октября, 2023 г.;
- *XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25)*, Тюмень, Западно-Сибирский межрегиональный научно-образовательный центр мирового уровня (ЗапСибНОЦ), 8-13 октября 2023 г.;
- *Fundamental Principles of Catalysis workshop 2023*, Moscow, Skolkovo, November 27-28, 2023.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ



General cross-coupling reactions with adaptive dynamic homogeneous catalysis

Ghosh I., Shlapakov N., Karl T.A., Düker J., Nikitin M., Burykina J.V., Ananikov V.P., König B.

Nature, **2023**, 619, 87–93

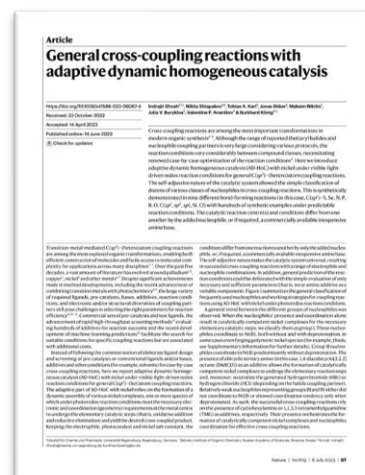
doi: 10.1038/s41586-023-06087-4

Cross-coupling reactions are among the most important transformations in modern organic synthesis. Although the range of reported (het)aryl halides and nucleophile coupling partners is very large considering various protocols, the reaction conditions vary considerably between compound classes, necessitating renewed case-by-case optimization of the reaction conditions. Here we introduce adaptive dynamic homogeneous catalysis (AD-HoC) with nickel under visible-light-driven redox reaction conditions for general $C(sp^2)$ –(hetero)atom coupling reactions. The self-adjustive nature of the catalytic system allowed the simple classification of dozens of various classes of nucleophiles in cross-coupling reactions. This is synthetically demonstrated in nine different bond-forming reactions (in this case, $C(sp^2)$ –S, Se, N, P, B, O, $C(sp^3)$, sp^2 , sp), Si, Cl) with hundreds of synthetic examples under predictable reaction conditions. The catalytic reaction centre(s) and conditions differ from one another by the added nucleophile, or if required, a commercially available inexpensive amine base.

Keywords

Homogeneous catalysis, synthetic chemistry methodology, photocatalysis

<https://doi.org/10.1038/s41586-023-06087-4>



Q1

Q1

Hi

6- статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science

Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 64.8

Hi

(>15)

Recent advances in the development of green furan ring-containing polymeric materials based on renewable plant biomass

Karlinskii B.Ya., Ananikov V.P.

Chem. Soc. Rev., **2023**, 52, 836–862

doi: 10.1039/d2cs00773h

Fossil resources are rapidly depleting, forcing researchers in various fields of chemistry and materials science to switch to the use of renewable sources and the development of corresponding technologies. In this regard, the field of sustainable materials science is experiencing an extraordinary surge of interest in recent times due to the significant advances made in the development of new polymers with desired and controllable properties. This review summarizes important scientific reports in recent times dedicated to the synthesis, construction and computational studies of novel sustainable polymeric materials containing unchanged (pseudo)aromatic furan cores in their structure. Linear polymers for thermoplastics, branched polymers for thermosets and other crosslinked materials are emerging materials to highlight. Various polymer blends and composites based on sustainable polyfurans are also considered as pathways to achieve high-value-added products.

Keywords

5-(hydroxymethyl)furfural, 2,5-furandicarboxylic acid, renewable polymers, furan-based platform compounds

<https://doi.org/10.1039/d2cs00773h>



Q1

Q1

Hi

6 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 46.2

Hi (>15)

Time-resolved formation and operation maps of Pd catalysts suggest a key role of single atom centers in cross-coupling

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

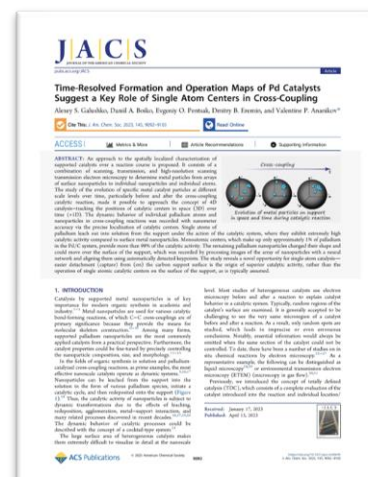
J. Am. Chem. Soc., **2023**, 145, 9092–9103
doi: 10.1021/jacs.3c00645

An approach to the spatially localized characterization of supported catalysts over a reaction course is proposed. It consists of a combination of scanning, transmission, and high-resolution scanning transmission electron microscopy to determine metal particles from arrays of surface nanoparticles to individual nanoparticles and individual atoms. The study of the evolution of specific metal catalyst particles at different scale levels over time, particularly before and after the cross-coupling catalytic reaction, made it possible to approach the concept of 4D catalysis—tracking the positions of catalytic centers in space (3D) over time (+1D). The dynamic behavior of individual palladium atoms and nanoparticles in cross-coupling reactions was recorded with nanometer accuracy via the precise localization of catalytic centers. Single atoms of palladium leach out into solution from the support under the action of the catalytic system, where they exhibit extremely high catalytic activity compared to surface metal nanoparticles. Monoatomic centers, which make up only approximately 1% of palladium in the Pd/C system, provide more than 99% of the catalytic activity. The remaining palladium nanoparticles changed their shape and could move over the surface of the support, which was recorded by processing images of the array of nanoparticles with a neural network and aligning them using automatically detected keypoints. The study reveals a novel opportunity for single-atom catalysis easier detachment (capture) from (on) the carbon support surface is the origin of superior catalytic activity, rather than the operation of single atomic catalytic centers on the surface of the support, as is typically assumed.

Keywords

Catalysts, catalytic activity, metal nanoparticles, nanoparticles, palladium

<https://doi.org/10.1021/jacs.3c00645>



Q1

Q1

HI

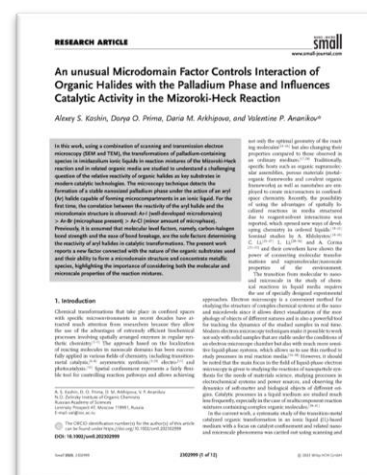
- статья по подписке,
доступна по запросу авторам

An unusual microdomain factor controls interaction of organic halides with the palladium phase and influences catalytic activity in the Mizoroki-Heck reaction

Kashin A.S., Prima D.O., Arkhipova D.M., Ananikov V.P.

Small, **2023**, 2302999

doi: 10.1002/smll.202302999



In this work, using a combination of scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), the transformations of palladium-containing species in imidazolium ionic liquids in reaction mixtures of the Mizoroki-Heck reaction and in related organic media are studied to understand a challenging question of the relative reactivity of organic halides as key substrates in modern catalytic technologies. The microscopy technique detects the formation of a stable nanosized palladium phase under the action of an aryl (Ar) halide capable of forming microcompartments in an ionic liquid. For the first time, the correlation between the reactivity of the aryl halide and the microdomain structure is observed: Ar-I (well-developed microdomains) > Ar-Br (microphase present) > Ar-Cl (minor amount of microphase). Previously, it is assumed that molecular level factors, namely, carbon-halogen bond strength and the ease of bond breakage, are the sole factors determining the reactivity of aryl halides in catalytic transformations. The present work reports a new factor connected with the nature of the organic substrates used and their ability to form a microdomain structure and concentrate metallic species, highlighting the importance of considering both the molecular and microscale properties of the reaction mixtures.

Keywords

Confined spaces, ionic liquids, liquid-phase electron microscopy, magnetron sputtering, Mizoroki-Heck reaction palladium nanoparticles transition metal catalysis

<https://doi.org/10.1002/smll.202302999>



 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 13.3

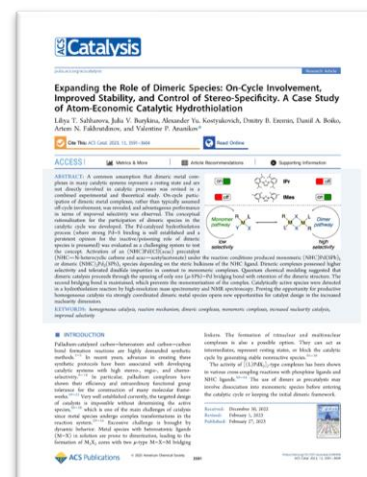
 (>8)

Expanding the role of dimeric species: on-cycle involvement, improved stability, and control of stereo-specificity. A case study of atom-economic catalytic hydrothiolation

Sahharova L.T., Burykina J.V., Kostyukovich A.Yu., Eremin D.B., Boiko D.A., Fakhrutdinov A.N., Ananikov V.P.

ACS Catal., 2023, 13, 3591–3604

doi: 10.1021/acscatal.2c06406



Q1

Q1

Hi

A common assumption that dimeric metal complexes in many catalytic systems represent a resting state and are not directly involved in catalytic processes was revised in a combined experimental and theoretical study. On-cycle participation of dimeric metal complexes, rather than typically assumed off-cycle involvement, was revealed, and advantageous performance in terms of improved selectivity was observed. The conceptual rationalization for the participation of dimeric species in the catalytic cycle was developed. The Pd-catalyzed hydrothiolation process (where strong Pd–S binding is well established and a persistent opinion for the inactive/poisoning role of dimeric species is presumed) was evaluated as a challenging system to test the concept. Activation of an (NHC)Pd(Cl)(acac) precatalyst (NHC–N-heterocyclic carbene and acac–acetylacetonate) under the reaction conditions produced monomeric (NHC)Pd(SPh)₂ or dimeric (NHC)₂Pd₂(SPh)₄ species depending on the steric bulkiness of the NHC ligand. Dimeric complexes possessed higher selectivity and tolerated disulfide impurities in contrast to monomeric complexes. Quantum chemical modeling suggested that dimeric catalysis proceeds through the opening of only one (μ–SPh)–Pd bridging bond with retention of the dimeric structure. The second bridging bond is maintained, which prevents the monomerization of the complex. Catalytically active species were detected in a hydrothiolation reaction by high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy. Proving the opportunity for productive homogeneous catalysis via strongly coordinated dimeric metal species opens new opportunities for catalyst design in the increased nuclearity dimension.

Keywords

Homogeneous catalysis, reaction mechanism, dimeric complexes, monomeric complexes, increased nuclearity catalysis, improved selectivity

<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06406>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 12.9

(>8)

Rapid access to molecular complexity from bioderived 5-HMF derivatives via cascade cycloadditions

Averochkin G.M., Gordeev E.G., Kucherov F.A., Ananikov V.P.

Green Chem., **2023**, 25, 1045–1055

doi: 10.1039/d2gc04197a

For the first time, the transformation of biobased 5-HMF derivatives succeeded in a $2 \times [4 + 2]$ cascade cycloaddition reaction, leading to a drastic (3–5-fold) increase in molecular complexity as a result of one synthetic step. A new approach to the use of plant biomass in organic synthesis using a cascade Diels–Alder reaction of 5-HMF dimer derivatives with alkynes has been developed. This reaction proceeds under thermodynamic control, diastereoselectively and regioselectively, providing rapid access to compounds of high molecular complexity with the same synthetic availability as previously obtained regular cycloadducts. As a concept illustration, under conditions of kinetic control, cycloadditions of two molecules of dienophiles are realized, and the resulting products, when heated, rearrange into thermodynamically more favorable cascade products. Reaction pathways were studied in detail using quantum chemical calculations to reveal major factors influencing the selectivity of the process. Discovery of a new sustainability pathway should be noted – to date, oligomeric derivatives are considered a waste of 5-HMF degradation, while the present study highlights them as a valuable material for the synthesis of nonplanar scaffolds.

Keywords

5-HMF, biomass, Diels–Alder reaction, molecular complexity

<https://doi.org/10.1039/d2gc04197a>



Q1

Q1

Hi

6 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 9.8

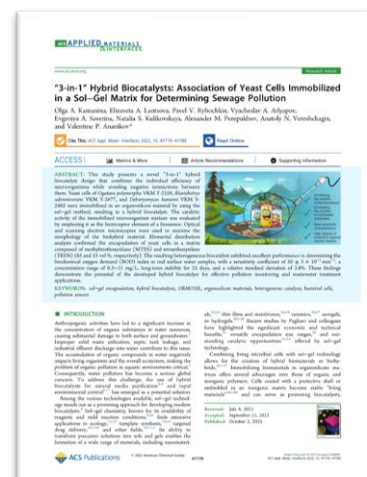
Hi (>8)

“3-in-1” Hybrid Biocatalysts: Association of Yeast Cells Immobilized in a Sol–Gel Matrix for Determining Sewage Pollution

Kamanina O.A., Lantsova E.A., Rybochkin P.V., Arlyapov V.A., Saverina E.A., Kulikovskaya N.S., Perepukhov A.M., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P.

ACS Appl. Mater. Interfaces, **2023**, 15, 47779–47789

doi: 10.1021/acsami.3c09897

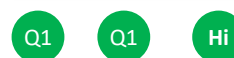


This study presents a novel “3-in-1” hybrid biocatalyst design that combines the individual efficiency of microorganisms while avoiding negative interactions between them. Yeast cells of *Ogataea polymorpha* VKM Y-2559, *Blastobotrys adeninivorans* VKM Y-2677, and *Debaryomyces hansenii* VKM Y-2482 were immobilized in an organosilicon material by using the sol–gel method, resulting in a hybrid biocatalyst. The catalytic activity of the immobilized microorganism mixture was evaluated by employing it as the bioreceptor element of a biosensor. Optical and scanning electron microscopies were used to examine the morphology of the biohybrid material. Elemental distribution analysis confirmed the encapsulation of yeast cells in a matrix composed of methyltriethoxysilane (MTES) and tetraethoxysilane (TEOS) (85 and 15 vol %, respectively). The resulting heterogeneous biocatalyst exhibited excellent performance in determining the biochemical oxygen demand (BOD) index in real surface water samples, with a sensitivity coefficient of $50 \pm 3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a concentration range of 0.3–31 mg/L, long-term stability for 25 days, and a relative standard deviation of 3.8%. These findings demonstrate the potential of the developed hybrid biocatalyst for effective pollution monitoring and wastewater treatment applications.

Keywords

Sol–gel encapsulation, hybrid biocatalysis, ORMOSIL, organosilicon materials, heterogeneous catalysis, bacterial cells, pollution sensors

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c09897>



 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 9.5

 (>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, **2023**, 313, 137378

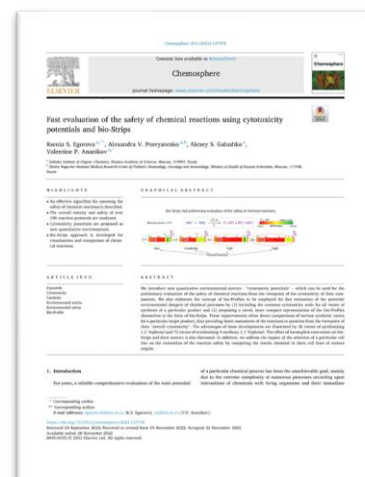
doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137378

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>



Q1

Q1

Hi

8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 8.8

Hi (>8)

The phenomenon of “dead” metal in heterogeneous catalysis: opportunities for increasing the efficiency of carbon-supported metal catalysts

Mironenko R.M., Eremin D.B., Ananikov V.P.

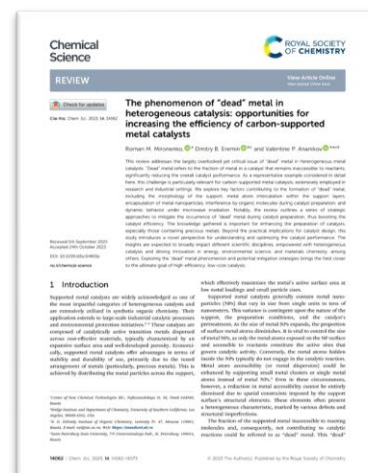
Chem. Sci., **2023**, 14, 14062–14073

doi: 10.1039/d3sc04691e

This review addresses the largely overlooked yet critical issue of “dead” metal in heterogeneous metal catalysts. “Dead” metal refers to the fraction of metal in a catalyst that remains inaccessible to reactants, significantly reducing the overall catalyst performance. As a representative example considered in detail here, this challenge is particularly relevant for carbon-supported metal catalysts, extensively employed in research and industrial settings. We explore key factors contributing to the formation of “dead” metal, including the morphology of the support, metal atom intercalation within the support layers, encapsulation of metal nanoparticles, interference by organic molecules during catalyst preparation, and dynamic behavior under microwave irradiation. Notably, the review outlines a series of strategic approaches to mitigate the occurrence of “dead” metal during catalyst preparation, thus boosting the catalyst efficiency. The knowledge gathered is important for enhancing the preparation of catalysts, especially those containing precious metals. Beyond the practical implications for catalyst design, this study introduces a novel perspective for understanding and optimizing the catalyst performance. The insights are expected to broadly impact different scientific disciplines, empowered with heterogeneous catalysis and driving innovation in energy, environmental science, and materials chemistry, among others. Exploring the “dead” metal phenomenon and potential mitigation strategies brings the field closer to the ultimate goal of high-efficiency, low-cost catalysis.

Keywords

Nanoparticles, heterogeneous catalysis, dead-metal, carbon



Q1

Q1

Hi

<https://doi.org/10.1039/d3sc04691e>

- статья открытого доступа

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 8.4

Hi (>8)

“Liquid-to-solid” conversion of biomass wastes enhanced by uniform nitrogen doping for the preparation of high-value-added carbon materials for energy storage with superior characteristics

Chernysheva D.V., Sidash E.A., Konstantinov M.S., Klushin V.A., Tokarev D.V., Andreeva V.E., Kolesnikov E.A., Kaichev V.V., Smirnova N.V., Ananikov V.P.

ChemSusChem, **2023**, 16, e202202065

doi: 10.1002/cssc.202202065



Q1

Q1

Hi

Sustainable human development urgently calls for decreasing the cost of energy storage. Continuous massive consumption of dedicated carbon electrode materials with complex internal molecular architectures requires rethinking both the source of materials and the process of their production. Finding an efficient sustainable solution is focused on the reuse and development of waste processing into corresponding highvalue- added carbon materials. The processing of solid wastes into solid value-added carbon materials (“solid-to-solid”) is relatively well developed but can be a two-stage process involving carbon architecture rearrangement and heteroatom doping. Processing liquid wastes into high-value-added solid material (“liquid-to-solid”) is typically much more challenging with the need for different production equipment. In the present study, a new approach is developed to bypass the difficulty in the “liquid-to-solid” conversion and simultaneously built in the ability for heteroatom doping within one production stage. Polycondensation of liquid humins waste with melamine (as a nitrogen-containing cross-linking component) results in solidification with preferential C and N atomic arrangements. For subsequent thermochemical conversion of the obtained solidified wastes, complicated equipment is no longer required, and under simple process conditions, carbon materials for energy storage with superior characteristics were obtained. A complete sequence is reported in the present study, including liquid waste processing, nitrogen incorporation, carbon material production, structural study of the obtained materials, detailed electrochemical evaluation and real supercapacitor device manufacture and testing.

Keywords

Biorefinery, humins, platform chemicals, supercapacitors, waste valorization

<https://doi.org/10.1002/cssc.202202065>

8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago Импакт-фактор = 8.4 Hi (>8)

Recent trends in supercapacitor research: sustainability in energy and materials

Chernysheva D.V., Smirnova N.V., Ananikov V.P.

ChemSusChem, **2024**, e202301367

doi: 10.1002/cssc.202301367

Supercapacitors (SCs) have emerged as critical components in applications ranging from transport to wearable electronics due to their rapid charge-discharge cycles, high power density, and reliability. This review offers an analysis of recent strides in supercapacitor research, emphasizing pivotal developments in sustainability, electrode materials, electrolytes, and 'smart SCs' designed for modern microelectronics with attributes such as flexibility, stretchability, and biocompatibility. Central to this discourse are two dominant electrode materials: carbon materials (CMs), primarily in electric double layer capacitors (EDLCs), and pseudocapacitive materials, involving oxides/hydroxides, chalcogenides, metal-organic frameworks, conductive polymers and metal nitrides such as MXene. Despite EDLCs' historical use, challenges such as low energy density persist, with heteroatom introduction into the carbon lattice seen as a solution. Concurrently, pseudocapacitive materials dominate recent studies, with efficiency enhancement strategies, such as the creation of hybrids based on different types of materials, surface structural engineering and doping, under exploration. Electrolyte innovation, especially the shift towards gel polymer electrolytes for flexible SCs, and the harmonization of electrode materials with SC designs are highlighted. Emphasis is given to smart SCs with novel attributes such as self-charging, selfhealing, biocompatibility, and environmentally conscious designs. In summary, the article underscores the drive in sustainable supercapacitor research to achieve high energy and power density, steering towards SCs that are efficient and versatile and involving bioderived/biocompatible SC materials. This brief review is based on selected recent references, offering depth combined with an accessible overview of the SC landscape.

Keywords

Supercapacitors, electrodes, electrolytes, smart supercapacitors, micro supercapacitors

<https://doi.org/10.1002/cssc.202301367>



Q1

Q1

Hi

6- статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: **Q1** – Web of Science **Q1** – Scimago Импакт-фактор = 8.4 **Hi** (>8)

Analysis, classification and remediation of defects in material extrusion 3D printing

Erokhin K.S., Naumov S.A., Ananikov V.P.

Russ. Chem. Rev., **2023**, 92, 11, RCR5103

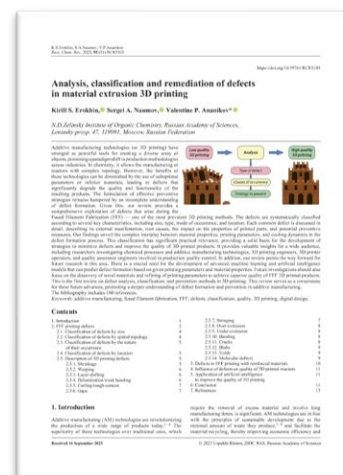
doi: 10.59761/RCR5103

Additive manufacturing technologies (or 3D printing) have emerged as powerful tools for creating a diverse array of objects, promising a paradigm shift in production methodologies across industries. In chemistry, it allows the manufacturing of reactors with complex topology. However, the benefits of these technologies can be diminished by the use of suboptimal parameters or inferior materials, leading to defects that significantly degrade the quality and functionality of the resulting products. The formulation of effective preventive strategies remains hampered by an incomplete understanding of defect formation. Given this, our review provides a comprehensive exploration of defects that arise during the Fused Filament Fabrication (FFF) — one of the most prevalent 3D printing methods. The defects are systematically classified according to several key characteristics, including size, type, mode of occurrence, and location. Each common defect is discussed in detail, describing its external manifestation, root causes, the impact on the properties of printed parts, and potential preventive measures. Our findings unveil the complex interplay between material properties, printing parameters, and cooling dynamics in the defect formation process. This classification has significant practical relevance, providing a solid basis for the development of strategies to minimize defects and improve the quality of 3D printed products. It provides valuable insights for a wide audience, including researchers investigating chemical processes and additive manufacturing technologies, 3D printing engineers, 3D printer operators, and quality assurance engineers involved in production quality control. In addition, our review points the way forward for future research in this area. There is a crucial need for the development of advanced machine learning and artificial intelligence models that can predict defect formation based on given printing parameters and material properties. Future investigations should also focus on the discovery of novel materials and refining of printing parameters to achieve superior quality of FFF 3D printed products. This is the first review on defect analysis, classification, and prevention methods in 3D printing. This review serves as a cornerstone for these future advances, promoting a deeper understanding of defect formation and prevention in additive manufacturing. The bibliography includes 180 references.

Keywords

additive manufacturing, fused filament fabrication, FFF, defects, classification, quality, 3D printing, digital design.

<https://doi.org/10.59761/RCR5103>



Q1

Q1

 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 7.7

Calcium carbide residue - a key inorganic component of the sustainable carbon cycle

Rodygin K.S., Gyrdaymova Yu.V., Ananikov V.P.

Russ. Chem. Rev., **2022**, 91, 7, RCR5048

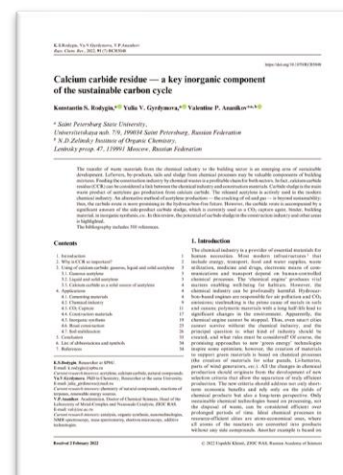
doi: 10.1070/RCR5048

The transfer of waste materials from the chemical industry to the building sector is an emerging area of sustainable development. Leftovers, by-products, tails and sludge from chemical processes may be valuable components of building mixtures. Feeding the construction industry by chemical wastes is a profitable chain for both sectors. In fact, calcium carbide residue (CCR) can be considered a link between the chemical industry and construction materials. Carbide sludge is the main waste product of acetylene gas production from calcium carbide. The released acetylene is actively used in the modern chemical industry. An alternative method of acetylene production - the cracking of oil and gas - is beyond sustainability; thus, the carbide route is more promising in the hydrocarbon-free future. However, the carbide route is accompanied by a significant amount of the side-product carbide sludge, which is currently used as a CO₂ capture agent, binder, building material, in inorganic synthesis, etc. In this review, the potential of carbide sludge in the construction industry and other areas is highlighted. The bibliography includes 310 references.

Keywords

Acetylene, calcium carbide, sustainable chemistry

<https://doi.org/10.1070/RCR5048>



Q1

Q1

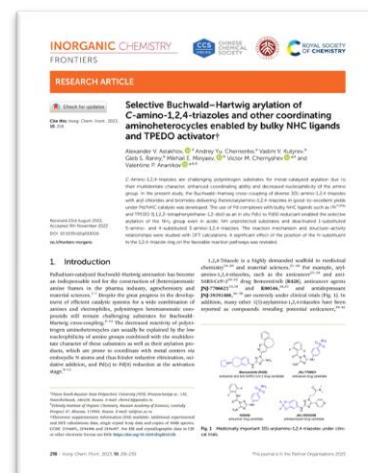
 - статья открытого доступа

Selective Buchwald–Hartwig arylation of C-amino-1,2,4-triazoles and other coordinating aminoheterocycles enabled by bulky NHC ligands and TPEDO activator

Astakhov A.V., Chernenko A.Yu., Kuttyrev V.V., Ranny G.S., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.

Inorg. Chem. Front., **2023**, 10, 218

doi: 10.1039/d2qi01832b



Q1

Q1

C-Amino-1,2,4-triazoles are challenging polynitrogen substrates for metal-catalyzed arylation due to their multidentate character, enhanced coordinating ability and decreased nucleophilicity of the amino group. In the present study, the Buchwald–Hartwig cross-coupling of diverse 3(5)-amino-1,2,4-triazoles with aryl chlorides and bromides delivering (hetero)arylamino-1,2,4-triazoles in good-to-excellent yields under Pd/NHC catalysis was developed. The use of Pd complexes with bulky NHC ligands such as IPr*OMe and TPEDO (1,1,2,2-tetraphenylethane-1,2-diol) as an in situ Pd(II) to Pd(0) reductant enabled the selective arylation of the NH₂ group even in acidic NH unprotected substrates and deactivated 1-substituted 5-amino- and 4-substituted 3-amino-1,2,4-triazoles. The reaction mechanism and structure–activity relationships were studied with DFT calculations. A significant effect of the position of the N-substituent in the 1,2,4-triazole ring on the favorable reaction pathways was revealed.

Keywords

Aminoheterocycles arylation, Buchwald–Hartwig, amino-1,2,4-triazole, N-heterocyclic carbenes

<https://doi.org/10.1039/d2qi01832b>

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Analyzing ionic liquid systems using real-time electron microscopy and a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques

Boiko D.A., Kashin A.S., Sorokin V.R., Agaev Yu.V., Roman G. Zaytsev R.G., Ananikov V.P.

J. Mol. Liq., **2023**, 376, 121407

doi: 10.1016/j.molliq.2023.121407



Q1

Q1

Electron microscopy (EM) is one of the most important methods for characterizing various systems, and it is traditionally applied to static solid structures. Remarkable recent developments have opened multiple possibilities for in situ observation of different phenomena, including liquid phase processes. In contrast to routine solid-state EM measurements with static images, electron microscopy in liquids often deals with ubiquitous dynamics, which can be recorded as video streams. Providing much information about the sample, real-time EM increases the complexity of data analysis, challenging researchers to develop new, highly efficient systems for data processing. The present work proposes a framework for data analysis in real-time electron microscopy. Multiple algorithm choices are compared, and efficient solutions are described. Using the best algorithm, combining classical computer vision methods and deep learning-based denoising, the unique anisotropic effect of the electron beam in microstructured ionic liquid-based systems was discovered. The developed method provides an efficient approach for studying the structure and transformation of soft micro-scale domains in molecular liquids. The corresponding software was made publicly available, and detailed instructions to reapply it to other problems were provided.

Keywords

Molecular liquids, ionic liquid system, microstructure, machine learning, electron microscopy

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121407>

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 6.0

The influence of superbasic conditions and solvent effects on NMR spectra and structural parameters of acetylene in solution

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

J. Mol. Liq., **2023**, 385, 122381
doi: 10.1016/j.molliq.2023.122381

Acetylene is a key industrial building block with a reach functionalization chemistry under strong basic (i.e., so called, superbasic) conditions in solution. In spite of significance of such acetylene transformations, mechanistic understanding of liquid-phase processes at molecular level under superbasic conditions remains a challenge. In the present study, a detailed comparative analysis of several factors influencing acetylene in solution was performed using NMR spectroscopy. Solvent effects, deuterium isotope effects, and temperature effects were estimated on experimental JCH spin–spin coupling constants and the chemical shift difference of $\Delta\delta C$, and their possible outcome on acetylene bond length were assessed. Acetylene was studied under superbasic conditions in DMSO/KOH mixtures, and chemical exchange processes were observed, manifesting themselves as a coalescence of JCH. Possible exchange reactions are validated by quantum chemical calculations. The studied phenomenon may shed light on the mechanism of acetylene activation under superbasic conditions and contribute to understanding functionalization chemistry in the liquid phase.

Keywords

Acetylene, superbasic conditions, solvent effects, dynamic behavior, molecular mechanisms in liquids, deuterium isotope effects

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122381>



Q1

Q1



статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Bio-derived furanic compounds with natural metabolism: new sustainable possibilities for selective organic synthesis

Romashov L.V., Kucherov F.A., Kozlov K.S., Ananikov V.P.

Int. J. Mol. Sci., **2023**, *24*, 3997

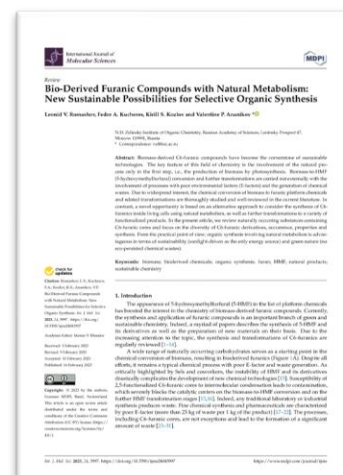
doi: 10.3390/ijms24043997

Biomass-derived C6-furanic compounds have become the cornerstone of sustainable technologies. The key feature of this field of chemistry is the involvement of the natural process only in the first step, i.e., the production of biomass by photosynthesis. Biomass-to-HMF (5-hydroxymethylfurfural) conversion and further transformations are carried out externally with the involvement of processes with poor environmental factors (E-factors) and the generation of chemical wastes. Due to widespread interest, the chemical conversion of biomass to furanic platform chemicals and related transformations are thoroughly studied and well-reviewed in the current literature. In contrast, a novel opportunity is based on an alternative approach to consider the synthesis of C6-furanics inside living cells using natural metabolism, as well as further transformations to a variety of functionalized products. In the present article, we review naturally occurring substances containing C6-furanic cores and focus on the diversity of C6-furanic derivatives, occurrence, properties and synthesis. From the practical point of view, organic synthesis involving natural metabolism is advantageous in terms of sustainability (sunlight-driven as the only energy source) and green nature (no eco-persisted chemical wastes).

Keywords

Biomass, bioderived chemicals, organic synthesis, furan, HMF, natural products, sustainable chemistry

<https://doi.org/10.3390/ijms24043997>



Q1

Q1

 - статья открытого доступа

CO₂-free calcium carbide manufacturing: demanded strategy in the carbon-neutral chemical industry

Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P.

Chin. J. Chem. **2023**, 41, 3611-3617

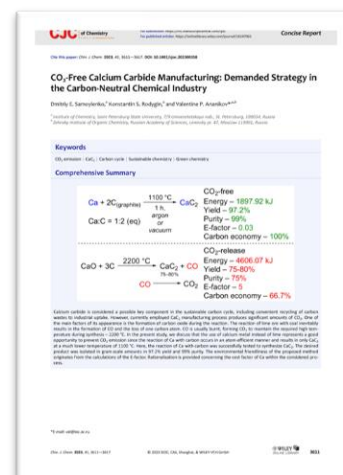
doi: 10.1002/cjoc.202300358

Calcium carbide is considered a possible key component in the sustainable carbon cycle, including convenient recycling of carbon wastes to industrial uptake. However, currently employed CaC_2 manufacturing process produces significant amounts of CO_2 . One of the main factors of its appearance is the formation of carbon oxide during the reaction. The reaction of lime ore with coal inevitably results in the formation of CO and the loss of one carbon atom. CO is usually burnt, forming CO_2 to maintain the required high temperature during synthesis 2200°C . In the present study, we discuss that the use of calcium metal instead of lime represents a good opportunity to prevent CO_2 emission since the reaction of Ca with carbon occurs in an atom efficient manner and results in only CaC_2 at a much lower temperature of 1100°C . Here, the reaction of Ca with carbon was successfully tested to synthesize CaC_2 . The desired product was isolated in gram scale amounts in 97.2% yield and 99% purity. The environmental friendliness of the proposed method originates from the calculations of the E factor. Rationalization is provided concerning the cost factor of Ca within the considered process.

Keywords

CO₂ emission, CaC₂, carbon cycle, sustainable chemistry, green chemistry

<https://doi.org/10.1002/cjoc.202300358>



Q2

Q1

 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Atom-economical synthesis of 1,2-bis(phosphineoxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ^{13}C -labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes

Lotsman K.A., Rodygin K.S., Skvortsova I., Kutskeya A.M., Minyaev M.E., Ananikov V.P.

Org. Chem. Front., **2023**, 10, 1022

doi: 10.1039/d2qo01652d



Q1

Q1

Stable and easily detectable isotopic labels provide advanced opportunities in a wide range of chemical applications. Highly specific information can be retrieved upon analysis of isotopic label movement from one position to another. The incorporation of isotopic labels into organic molecules is in high demand; however, it may often be rather challenging. The introduction of D and ^{13}C labels is of particular interest due to authentic signals in NMR spectra and the reliable identification of isotopic label positions in target molecules. In this work, a convenient methodology for the introduction of D and ^{13}C labels was developed using calcium carbide as a source of D- and ^{13}C -labeled acetylene and phosphine oxides as substrates. As a result, d_4 - and $^{13}\text{C}_2$ -1,2-bis(phosphine oxide)ethanes were isolated in yields and isotopic purities up to 99%. The resulting phosphine oxides were reduced to the corresponding phosphines, which were used as ligands for the preparation of D-labeled Ni and Pd complexes in 80–96% yields with further characterization by NMR spectroscopy, X-ray and HRMS. The incorporation of D and ^{13}C labels using calcium carbide and acetylene is of key importance since atom-economical addition reactions can be involved with intrinsic opportunity for saving valuable isotopic labels.

Keywords

CaC_2 , isotopic labels, acetylene

<https://doi.org/10.1039/d2qo01652d>

8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

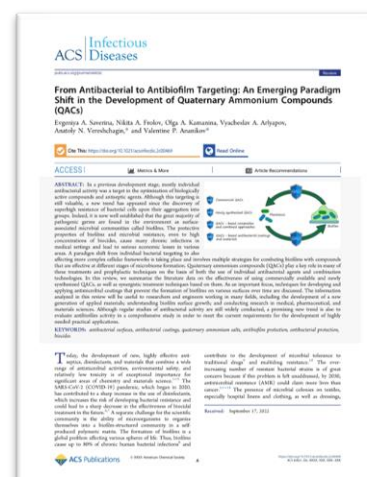
Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 5.4

From antibacterial to antibiofilm targeting: an emerging paradigm shift in the development of quaternary ammonium compounds (QACs)

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

ACS Infect. Dis. **2023**, 9, 3, 394–422
doi: 10.1021/acsinfecdis.2c00469



Q1

Q1

In a previous development stage, mostly individual antibacterial activity was a target in the optimization of biologically active compounds and antiseptic agents. Although this targeting is still valuable, a new trend has appeared since the discovery of superhigh resistance of bacterial cells upon their aggregation into groups. Indeed, it is now well established that the great majority of pathogenic germs are found in the environment as surface-associated microbial communities called biofilms. The protective properties of biofilms and microbial resistance, even to high concentrations of biocides, cause many chronic infections in medical settings and lead to serious economic losses in various areas. A paradigm shift from individual bacterial targeting to also affecting more complex cellular frameworks is taking place and involves multiple strategies for combating biofilms with compounds that are effective at different stages of microbiome formation. Quaternary ammonium compounds (QACs) play a key role in many of these treatments and prophylactic techniques on the basis of both the use of individual antibacterial agents and combination technologies. In this review, we summarize the literature data on the effectiveness of using commercially available and newly synthesized QACs, as well as synergistic treatment techniques based on them. As an important focus, techniques for developing and applying antimicrobial coatings that prevent the formation of biofilms on various surfaces over time are discussed. The information analyzed in this review will be useful to researchers and engineers working in many fields, including the development of a new generation of applied materials; understanding biofilm surface growth; and conducting research in medical, pharmaceutical, and materials sciences. Although regular studies of antibacterial activity are still widely conducted, a promising new trend is also to evaluate antibiofilm activity in a comprehensive study in order to meet the current requirements for the development of highly needed practical applications.

Keywords

Antibacterial surfaces, antibacterial coatings, quaternary ammonium salts, antibiofilm protection, antibacterial protection, biocides

<https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.2c00469>

- статья по подписке,
доступна по запросу авторам

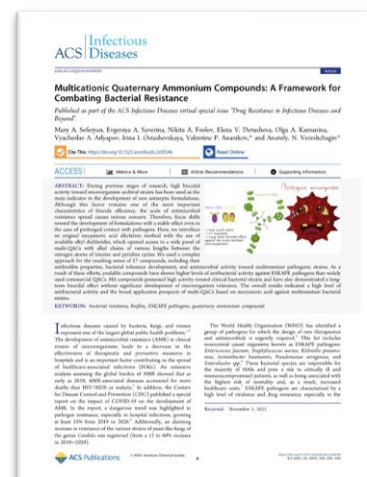
Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 5.3

Multicationic quaternary ammonium compounds: a framework for combating bacterial resistance

Seferyan M.A., Saverina E.A., Frolov N.A., Detusheva E.V., Kamanina O.A., Arlyapov V.A., Ostashevskaya I.I., Ananikov V.P., Vereshchagin A.N.

ACS Infect. Dis. **2023**, 9, 6, 1206–1220

doi: 10.1021/acsinfecdis.2c00546



During previous stages of research, high biocidal activity toward microorganism archival strains has been used as the main indicator in the development of new antiseptic formulations. Although this factor remains one of the most important characteristics of biocide efficiency, the scale of antimicrobial resistance spread causes serious concern. Therefore, focus shifts toward the development of formulations with a stable effect even in the case of prolonged contact with pathogens. Here, we introduce an original isocyanuric acid alkylation method with the use of available alkyl dichlorides, which opened access to a wide panel of multi-QACs with alkyl chains of various lengths between the nitrogen atoms of triazine and pyridine cycles. We used a complex approach for the resulting series of 17 compounds, including their antibiofilm properties, bacterial tolerance development, and antimicrobial activity toward multiresistant pathogenic strains. As a result of these efforts, available compounds have shown higher levels of antibacterial activity against ESKAPE pathogens than widely used commercial QACs. Hit compounds possessed high activity toward clinical bacterial strains and have also demonstrated a longterm biocidal effect without significant development of microorganism tolerance. The overall results indicated a high level of antibacterial activity and the broad application prospects of multi-QACs based on isocyanuric acid against multiresistant bacterial strains.

Keywords

Bacterial resistance, biofilm, ESKAPE pathogens, quaternary ammonium compounds

<https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.2c00546>



8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Examination of Pt₂dba₃ as a “cocktail”-type catalytic system for alkene and alkyne hydrosilylation reactions

Ondar E.E., Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Galushko A.S., Ananikov V.P.

Catal. Sci. Technol., **2023**, 13, 6022
doi: 10.1039/d3cy00865g



Recent developments have underpinned that the creation of a potent catalytic system does not always necessitate the assembly of complex and costly organic ligands with transition metal compounds. Aligned with the principles of dynamic catalysis, a simpler methodology involving the use of regular complexes as catalyst precursors under carefully selected reaction conditions is feasible. The dynamic transformations that these metal compounds undergo can generate a catalyst system with acceptable selectivity and impressive performance characteristics. In our study, we utilized this approach for the hydrosilylation reaction, where we employed a readily available and stable tris(dibenzylideneacetone)diplatinum(0) complex (Pt₂dba₃) as a catalyst. Dynamic transformations of Pt₂dba₃ create a mixture of platinum-bearing compounds within the reaction system, forming a “cocktail”-type catalyst system with performance levels comparable to Karstedt's catalyst (Pt₂dvtms₃), a popular choice for hydrosilylation reactions. This “cocktail”-type catalyst was examined using a suite of methods, such as decomposition tests, monitoring of platinum nanoparticle formation via electron microscopy, and X-ray absorption fine structure analysis. The gathered data suggest that the reaction system contains both platinum molecular complexes and nanoparticles ranging between 1.6 and 2.6 nm in size. Furthermore, a mechanistic study scrutinizing the selectivity of the alkyne hydrosilylation reaction was conducted using DFT calculations. Molecular dynamics modeling of the key intermediate demonstrated the reversibility of the oxidative addition stage in the catalytic cycle and revealed possible mechanistic pathways for the external-ligand-free catalytic system.

Keywords

Dynamic catalysis, hydrosilylation, platinum

<https://doi.org/10.1039/d3cy00865g>

 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Sustainable application of calcium carbide residue as a filler for 3D printing materials

Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P.

Sci Rep., **2023**, 13, 4465

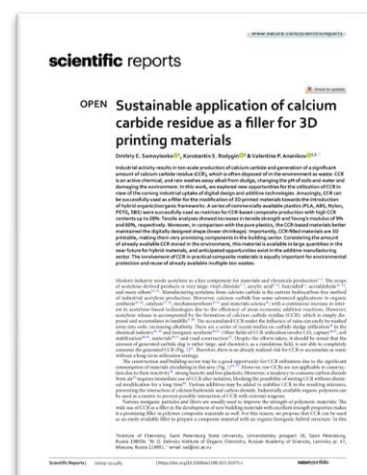
doi: 10.1038/s41598-023-31075-z

Industrial activity results in ton-scale production of calcium carbide and generation of a significant amount of calcium carbide residue (CCR), which is often disposed of in the environment as waste. CCR is an active chemical, and rain washes away alkali from sludge, changing the pH of soils and water and damaging the environment. In this work, we explored new opportunities for the utilization of CCR in view of the coming industrial uptake of digital design and additive technologies. Amazingly, CCR can be successfully used as a filler for the modification of 3D printed materials towards the introduction of hybrid organic/inorganic frameworks. A series of commercially available plastics (PLA, ABS, Nylon, PETG, SBS) were successfully used as matrices for CCR-based composite production with high CCR contents up to 28%. Tensile analyses showed increases in tensile strength and Young's modulus of 9% and 60%, respectively. Moreover, in comparison with the pure plastics, the CCR-based materials better maintained the digitally designed shape (lower shrinkage). Importantly, CCR-filled materials are 3D printable, making them very promising components in the building sector. Considering the amount of already available CCR stored in the environment, this material is available in large quantities in the near future for hybrid materials, and anticipated opportunities exist in the additive manufacturing sector. The involvement of CCR in practical composite materials is equally important for environmental protection and reuse of already available multiple-ton wastes.

Keywords

Chemical engineering, composites, pollution remediation

<https://doi.org/10.1038/s41598-023-31075-z>



Q2

Q1

 - статья открытого доступа

A simple protocol for the C-N cross-coupling of aryl chlorides with amines applying Ni/NHC catalysis

Khazipov O.V., Pyatachenko A.S., Chernyshev V.M.,
Ananikov V.P.

ChemCatChem **2023**, 15, e202300466

doi: 10.1002/cctc.202300466

An efficient protocol for the C-N cross-coupling of aryl chlorides with (hetero)aryl- and alkyl amines under nickel catalysis has been developed. The main advantage of the protocol is the use of a self-activated Ni/NHC catalytic system generated in situ from readily available bench-stable air-tolerant precursors: NiCl_2Py_2 , $\text{IPr}\cdot\text{HCl}$, and sodium tert-butoxide. A mass spectrometry mechanistic study of the reaction system revealed the dynamics of competitive processes of Ni/NHC active species formation and degradation involving NHC reductive elimination reactions and tert-butoxide base. Optimization of the $\text{NiCl}_2\text{Py}_2/\text{IPr}\cdot\text{HCl}/\text{tBuONa}$ ratio and the reaction temperature allowed efficient catalysis to be achieved. The developed simple protocol represents an alternative for methods relying on the use of air-sensitive and unstable $\text{Ni}(\text{cod})_2$ or expensive well-defined Ni/NHC precatalysts.

Keywords

C–N cross-coupling, imidazolium salts, N-heterocyclic carbene, NHC precursors, nickel catalysis

<https://doi.org/10.1002/cctc.202300466>



Q2

Q1

- статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: — Web of Science

— Scimago

Импакт-фактор = 4.5

Synthesis and a combined experimental/theoretical structural study of a comprehensive set of Pd/NHC complexes with o-, m-, and p-halogen substituted aryl groups (X = F, Cl, Br, CF₃)

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

Dalton Trans., 2023, 52, 4122

doi: 10.1039/d2dt03665g



Q1

Q1

Pd/NHC complexes (NHCs – N-heterocyclic carbenes) with electron-withdrawing halogen groups were prepared by developing an optimized synthetic procedure to access imidazolium salts and the corresponding metal complexes. Structural X-ray analysis and computational studies have been carried out to evaluate the effect of halogen and CF₃ substituents on the Pd–NHC bond and have provided insight into the possible electronic effects on the molecular structure. The introduction of electron-withdrawing substituents changes the ratio of σ -/ π -contributions to the Pd–NHC bond but does not affect the Pd–NHC bond energy. Here, we report the first optimized synthetic approach to access a comprehensive range of o-, m-, and p-XC₆H₄-substituted NHC ligands, including incorporation into Pd complexes (X = F, Cl, Br, CF₃). The catalytic activity of the obtained Pd/NHC complexes was compared in the Mizoroki–Heck reaction. For substitution with halogen atoms, the following relative trend was observed: X = Br > F > Cl, and for all halogen atoms, the catalytic activity changed in the following order: m-X, p-X > o-X. Evaluation of the relative catalytic activity showed a significant increase in the catalyst performance in the case of Br and CF₃ substituents compared to the unsubstituted Pd/NHC complex.

Keywords

M/NHC complexes, acceptor substitution, catalytic reaction, electronic properties

<https://doi.org/10.1039/d2dt03665g>

8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science

Q1 – Scimago

Импакт-фактор = 4.0

New class of RSO₂-NHC ligands and Pd/RSO₂-NHC complexes with tailored electronic properties and high performance in catalytic C–C and C–N bonds formation

Pasyukov D.V., Shevchenko M.A., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Zhang Yu, Chernyshev V.M., Ananikov V.P.

Dalton Trans., **2023**, 52, 12067

doi: 10.1039/d3dt02296j



Q1

Q1

Imidazolium salts have found ubiquitous applications as N-heterocyclic carbene precursors and metal nanoparticle stabilizers in catalysis and metallodrug research. Substituents directly attached to the imidazole ring can have a significant influence on the electronic, steric, and other properties of NHC-proligands as well as their metal complexes. In the present study, for the first time, a new type of Pd/NHC complex with the RSO₂ group directly attached to the imidazol-2-ylidene ligand core was designed and synthesized. The electronic properties as well as structural features of the new ligands were evaluated by means of experimental and computational methods. Interestingly, the introduction of a 4-aryl(alkyl)sulfonyl group only slightly decreased the electron donation, but it significantly increased the π -acceptance and slightly enhanced the buried volume (%V_{bur}) of new imidazol-2-ylidenes. New Pd/NHC complexes were obtained through selective C(2)H-palladation of some of the synthesized 4-RSO₂-functionalized imidazolium salts under mild conditions. Several complexes demonstrated good activity in the catalysis of model cross-coupling reactions, outperforming the activity of similar complexes with non-substituted NHC ligands.

Keywords

Imidazolium salts, N-heterocyclic carbenes, 4-sulfonylimidazolium, palladium complexes, catalysis

<https://doi.org/10.1039/d3dt02296j>

8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Systematic study of FFF materials for digitalizing chemical reactors with 3D printing: superior performance of carbon-filled polyamide

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

React. Chem. Eng., **2023**, 8, 1613

doi: 10.1039/d2re00395c



The discovery of high-performance thermoplastics for additive technologies has opened new areas of science and industry with the paramount application of fused filament fabrication 3D printing (FFF). Indeed, it is the emergence of new materials that the further development of FFF technology is associated with. Such materials must combine several high performance characteristics. For use in chemical laboratory practice, FFF materials must possess a challenging combination of properties – chemical resistance, heat stability and mechanical strength. In this work, a systematic study of these characteristics was carried out for general purpose plastics (PLA+, TPU and PC+), plastics with high chemical resistance (PP, PP-GF) and plastics with increased chemical and heat resistance based on polyamides (PA, PA6-CF). It is shown that, in terms of the combination of advantageous practical properties, carbon-filled polyamide-6 (PA6-CF) is a superior material for digital design of chemical reactors in laboratory practice. In this work, a new methodology for complex testing of FFF parts has been developed, which provides the possibility to examine simultaneous effects on several external factors. Tests of chemical reactors made of PA6-CF in the catalytic hydrogenation of alkynes showed the high efficiency of this material for the manufacturing of chemical equipment. The test reactions were performed with high conversion both in batch mode and in continuous flow mode at elevated temperature in a short time using a small amount of palladium catalyst.

Keywords

Additive manufacturing, fused filament fabrication, chemical reactors, chemical resistance, heat resistant materials, high strength materials, polyamides

<https://doi.org/10.1039/d2re00395c>



 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science

 – Scimago

Импакт-фактор = 3.9

Tuning sugar biomass waste conversion for the preparation of carbon materials for supercapacitors and catalysts for oxygen reduction

Chernysheva D.V., Konstantinov M.S., Sidash E.A., Klushin V.A., Tokarev D.V., Andreeva V.E., Butova V.V., Kaichev V.V., Smirnova N.V., Ananikov V.P.

Energy Technol., **2023**, 11, 2201145

doi: 10.1002/ente.202201145



Q3

Q2

Agriculture is the most massive material circulation activity of humans, with significant annual volumes of production as well as substantial amounts of waste. Transforming agricultural wastes into high-value-added products is the key to sustainable development with efficient usage of renewable resources. The present study demonstrates the fine-tuning of the sugar beet pulp processing to access two types of materials for cutting edge applications—supercapacitors and fuel cells. Alkaline fine-tuning results in N,O-doped carbon material (CM) with an advantageous combination of surface area and morphology that allows to achieve high specific capacitance (308 F g^{-1}), and excellent stability ($>10\,000$ charge/discharge cycles). Not limited to the CM preparation and characterization, a real device is created in the present study to demonstrate the efficient usage of the carbon electrode in the form of the assembled coin cell. Acidic fine-tuning, in contrast, yields a methodology for P,N,O-doped material and optimizes to form active sites with electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction that is used for electricity production in proton-exchange membrane fuel cells. The developed approach demonstrates the tuning of functional properties and morphology of CMs under experimentally simple conditions using conventional reagents (KOH and H_3PO_4) and opens up new directions in the circular biomass usage projects.

Keywords

Circular economy, energy applications, heteroatom doped carbon, oxygen reduction reaction, plant biomass, supercapacitors, wastes conversion

<https://doi.org/10.1002/ente.202201145>

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  — Web of Science

 - Scimago

Импакт-фактор = 3.8

Densely packed chemical synthesis equipment by 3D spatial design and additive manufacturing: acetylene generation cartridge

Erokhin K.S., Ananikov V.P.

Org. Process Res. Dev., **2023**, 27, 6, 1144–1153

doi: 10.1021/acs.oprd.3c00112

Preparation of and carrying out chemical reactions often require considerable laboratory space. Miniaturization of chemical equipment and reducing laboratory space requirements are an essential task to improve cost-efficiency, as well as increase safety and decrease potential risks. In this work, we discuss the miniaturization of laboratory equipment through the spatial optimization of functional parts. To demonstrate this, we have optimized the size of one of the most cumbersome processes in the lab, the generation of gases from solid sources. We have developed a ready-to-use acetylene generation cartridge with a high degree of functional filling of the internal space, which significantly compacts its dimensions. The cartridge was sealed upon three-dimensional (3D) printing, prepaced with the reagent, and found suitable for long-term storage. In addition to acetylene generation, built-in water trap channels and a drying compartment made it possible to obtain dried gas on the output of the cartridge. The cartridge showed high efficiency in the reactions for the synthesis of bis(arylthio)-substituted ethenes and butadienes. To expand the range of products based on acetylene, a procedure for the synthesis of 1,2-bis(alkylthio)ethenes was developed. The use of the cartridge allowed us to obtain target Z-ethenes with good yields and stereoselectivity.

Keywords

Additive manufacturing, miniaturization, fused filament fabrication, calcium carbide, acetylene, bisthiolation

<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00112>



Q1

Q1

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 3.4

Dynamic behavior of metal nanoparticles in MOF materials: analysis with electron microscopy and deep learning

Erokhin K.S., Pentsak E.O., Sorokin V.R., Agaev Yu.V., Zaytsev R.G., Isaeva V.I., Ananikov V.P.

Phys. Chem. Chem. Phys., **2023**, 25, 21640

doi: 10.1039/d3cp02595k

Electron microscopy is a key characterization technique for nanoscale systems, and electron microscopy images are typically recorded and analyzed in terms of the morphology of the objects under study in static mode. The emerging current trend is to analyze the dynamic behavior at the nanoscale observed during electron microscopy measurements. In this work, the study of the stability of MOF structures with different compositions and topologies under conditions of an electron microscope experiment revealed an unusual dynamic behavior of M NPs formed due to the electron-beam-induced transformation of specific frameworks. The transition to the liquid phase led to spatial movement, rapid sintering, and an increase in the M NPs size within seconds. In the case of copper nanoparticles, instantaneous sublimation was observed. The dynamic behavior of Co NPs was analyzed with a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques. The present study for the first time revealed unique information about the stability of a variety of MOFs under an electron beam and the dynamic behavior of the formed M NPs. The formation of Fe, Ni, Cu, and Co NPs was observed from a molecular framework with a specific subsequent behavior – a stable form for Fe, excessive dynamics for Co, and sublimation/condensation for Cu. Two important outcomes of the present study should be mentioned: (i) electron microscopy investigations of MOF samples should be made with care, as decomposition under an electron beam may lead to incorrect results and the appearance of “phantom” nanoparticles; and (ii) MOFs represent an excellent model for fundamental studies of molecular-to-nano transitions in situ in video mode, including a number of dynamic transformations.

Keywords

Metal-organic frameworks, metal nanoparticles, electron microscopy, dynamic behavior

<https://doi.org/10.1039/d3cp02595k>



Q1

Q1

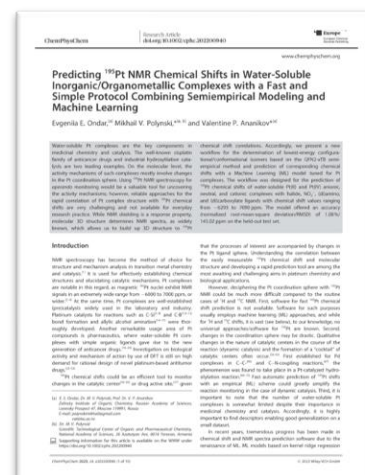
🔒 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q1 – Web of Science Q1 – Scimago Импакт-фактор = 3.3

Predicting ^{195}Pt NMR chemical shifts in water-soluble inorganic/organometallic complexes with a fast and simple protocol combining semiempirical modeling and machine learning

Ondar E.E., Polynski M.V., Ananikov V.P.

ChemPhysChem, **2023**, 24, e202200940
doi: 10.1002/cphc.202200940



Q2

Q2

Water-soluble Pt complexes are the key components in medicinal chemistry and catalysis. The well-known cisplatin family of anticancer drugs and industrial hydrosilylation catalysts are two leading examples. On the molecular level, the activity mechanisms of such complexes mostly involve changes in the Pt coordination sphere. Using ^{195}Pt NMR spectroscopy for operando monitoring would be a valuable tool for uncovering the activity mechanisms; however, reliable approaches for the rapid correlation of Pt complex structure with ^{195}Pt chemical shifts are very challenging and not available for everyday research practice. While NMR shielding is a response property, molecular 3D structure determines NMR spectra, as widely known, which allows us to build up 3D structure to ^{195}Pt chemical shift correlations. Accordingly, we present a new workflow for the determination of lowest-energy configurational/conformational isomers based on the GFN2-xTB semiempirical method and prediction of corresponding chemical shifts with a Machine Learning (ML) model tuned for Pt complexes. The workflow was designed for the prediction of ^{195}Pt chemical shifts of water-soluble Pt(II) and Pt(IV) anionic, neutral, and cationic complexes with halide, NO_2^- , (di)amino, and (di)carboxylate ligands with chemical shift values ranging from -6293 to 7090 ppm. The model offered an accuracy (normalized root-mean-square deviation/RMSD) of 1.08%/145.02 ppm on the held-out test set.

Keywords

Machine learning models, Pt complexes, semiempirical calculations, chemical shift, QTAIM

<https://doi.org/10.1002/cphc.202200940>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q2 – Web of Science

Q2 – Scimago

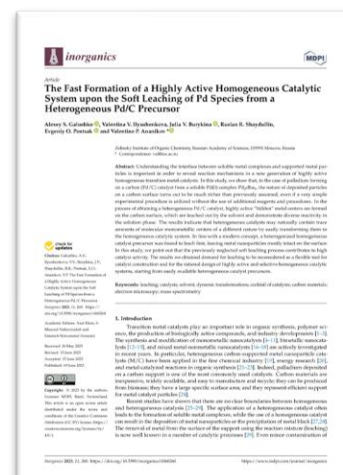
Импакт-фактор = 2.9

The fast formation of a highly active homogeneous catalytic system upon the soft leaching of Pd species from a heterogeneous Pd/C precursor

Galushko A.S., Ilyushenkova V.V., Burykina J.V., Shaydullin R.R., Pentsak E.O., Ananikov V.P.

Inorganics, **2023**, 11, 260

doi: 10.3390/inorganics11060260



Understanding the interface between soluble metal complexes and supported metal particles is important in order to reveal reaction mechanisms in a new generation of highly active homogeneous transition metal catalysts. In this study, we show that, in the case of palladium forming on a carbon (Pd/C) catalyst from a soluble Pd(0) complex Pd₂dba₃, the nature of deposited particles on a carbon surface turns out to be much richer than previously assumed, even if a very simple experimental procedure is utilized without the use of additional reagents and procedures. In the process of obtaining a heterogeneous Pd/C catalyst, highly active “hidden” metal centers are formed on the carbon surface, which are leached out by the solvent and demonstrate diverse reactivity in the solution phase. The results indicate that heterogeneous catalysts may naturally contain trace amounts of molecular monometallic centers of a different nature by easily transforming them to the homogeneous catalytic system. In line with a modern concept, a heterogenized homogeneous catalyst precursor was found to leach first, leaving metal nanoparticles mostly intact on the surface. In this study, we point out that the previously neglected soft leaching process contributes to high catalyst activity. The results we obtained demand for leaching to be reconsidered as a flexible tool for catalyst construction and for the rational design of highly active and selective homogeneous catalytic systems, starting from easily available heterogeneous catalyst precursors.

Keywords

Leaching, catalysis, solvent, dynamic transformations, cocktail of catalysts, carbon materials, electron microscopy, mass spectrometry

<https://doi.org/10.3390/inorganics11060260>



Metadynamics simulations of R–NHC reductive elimination in intermediate palladium complexes of cross-coupling and Mizoroki–Heck reactions

Kostyukovich A.Yu., Gordeev E.G., Ananikov V.P.

Mendeleev Commun., **2023**, 33, 153–156

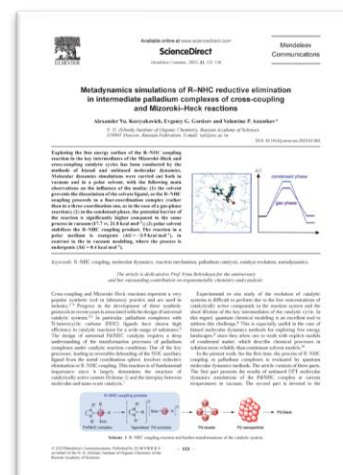
doi: 10.1016/j.mencom.2023.02.002

Exploring the free energy surface of the R–NHC coupling reaction in the key intermediates of the Mizoroki–Heck and cross-coupling catalytic cycles has been conducted by the methods of biased and unbiased molecular dynamics. Molecular dynamics simulations were carried out both in vacuum and in a polar solvent, with the following main observations on the influence of the media: (1) the solvent prevents the dissociation of the solvate ligand, so the R–NHC coupling proceeds in a four-coordination complex (rather than in a three-coordination one, as in the case of a gas-phase reaction); (2) in the condensed phase, the potential barrier of the reaction is significantly higher compared to the same process in vacuum (17.7 vs. 21.8 kcal mol⁻¹); (3) polar solvent stabilizes the R–NHC coupling product. The reaction in a polar medium is exergonic ($\Delta G = -3.9$ kcal mol⁻¹), in contrast to the in vacuum modeling, where the process is endergonic ($\Delta G = 0.4$ kcal mol⁻¹).

Keywords

R–NHC coupling, molecular dynamics, reaction mechanism, palladium catalysis, catalyst evolution, metadynamics

<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.002>



Q3

Q3

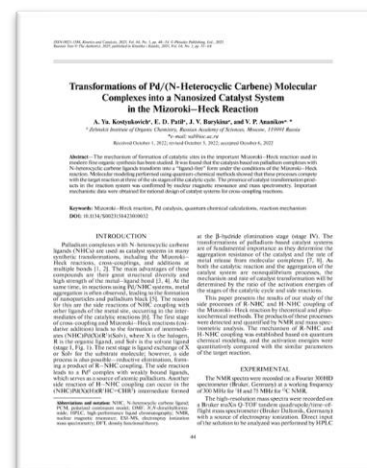
6 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Transformations of Pd/(N-Heterocyclic Carbene) molecular complexes into a nanosized catalyst system in the Mizoroki–Heck reaction

Kostyukovich A.Yu., Patil E.D., Burykina J.V., Ananikov V.P.

Kinetics and Catalysis, **2023**, 64, 1, 44–54

doi: 10.1134/S0023158423010032



The mechanism of formation of catalytic sites in the important Mizoroki–Heck reaction used in modern fine organic synthesis has been studied. It was found that the catalysts based on palladium complexes with N-heterocyclic carbene ligands transform into a “ligand-free” form under the conditions of the Mizoroki–Heck reaction. Molecular modeling performed using quantum-chemical methods showed that these processes compete with the target reaction at three of the six stages of the catalytic cycle. The presence of catalyst transformation products in the reaction system was confirmed by nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. Important mechanistic data were obtained for rational design of catalyst systems for cross-coupling reactions.

Keywords

Mizoroki–Heck reaction, Pd catalysis, quantum chemical calculations, reaction mechanism

<https://doi.org/10.1134/S0023158423010032>



8 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: Q4 – Web of Science

Q3 – Scimago

Импакт-фактор = 1.1

Digital biology approach for macroscale studies of biofilm growth and biocide effects with electron microscopy

Kozlov K.S., Boiko D.A., Detusheva E.V., Detushev K.V., Pentsak E.O., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P.

Digital Discovery, **2023**, 2, 1522
doi: 10.1039/d3dd00048f



Microbial interactions are one of the major topics of current research due to their great societal relevance. It is now established that biofilms—associations of microorganisms, exchanging various chemical compounds, including proteins and nucleic acids—are capable of promoting horizontal transfer of resistance genes. However, our understanding of the processes occurring in biofilms is rather limited. A possible method to partly overcome this problem is the implementation of highly efficient imaging and mapping of these structures. This work proposes a combination of automated scanning electron microscopy (SEM) and a comprehensive software system that uses deep neural networks to perform an in-depth analysis of biofilms. Time-dependent, high-throughput mapping of biofilm electron microscopy images was achieved using deep learning and allowed microscale data analysis of visible to the eye biofilm-covered area (i.e., at the macroscale). For this study, to the best of our knowledge, the first matrix and cell-annotated biofilm segmentation dataset was prepared. We show that the presented approach can be used to process statistical data investigation of biofilm samples in a volume, where automation is essential (>70 000 separate bacterial cells studied; >1000 times faster than regular manual analysis). To evaluate the approach, multiple time steps of biofilm development were analyzed by first-to-date kinetic modeling of biofilms with SEM, revealing the complex dynamics of biofilm formation. Moreover, it was shown that the described procedure is capable of capturing differences between antibiotics and antimicrobial compounds applied to studied biofilms.

Keywords

Deep learning, biofilms, computer vision, neural networks, image processing

<https://doi.org/10.1039/d3dd00048f>

 - статья открытого доступа