

ГОДОВОЙ ОТЧЕТ

научной школы академика В. П. Ананикова

2024



ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2024 ГОД	3
КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ	4
ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ.....	53
УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ	56
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2024.....	59
ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНОЙ ШКОЛЕ.....	96

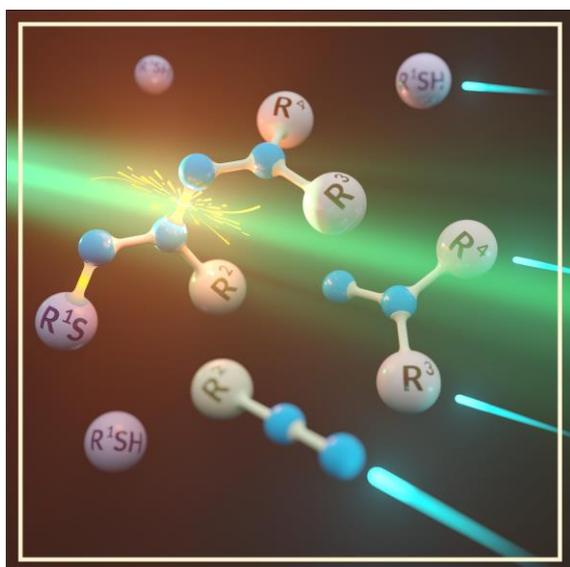
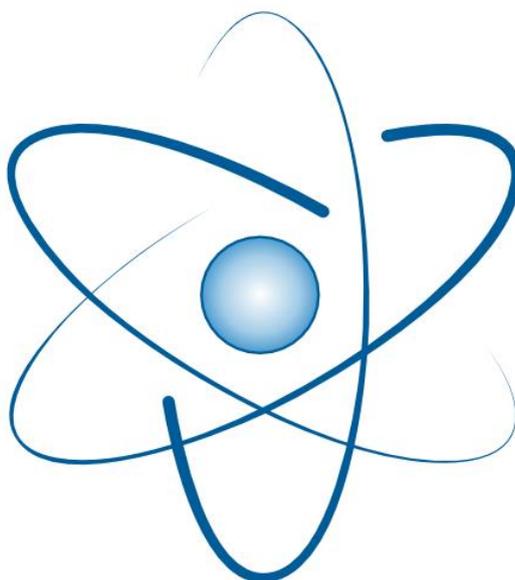


Иллюстрация на обложке: «Лучи синтеза»

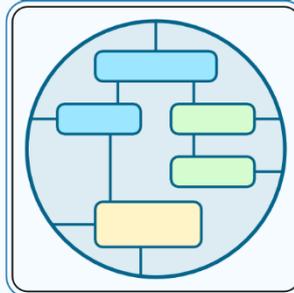
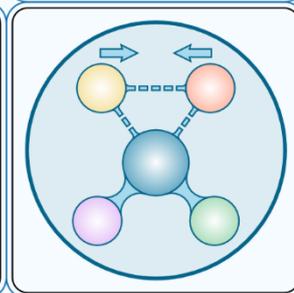
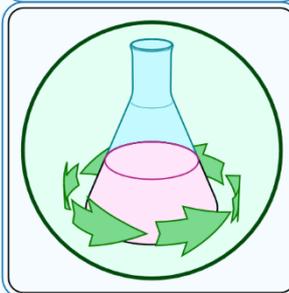
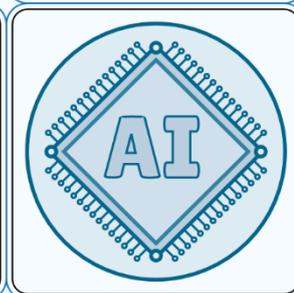
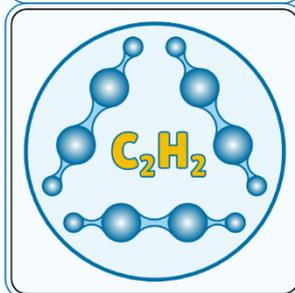
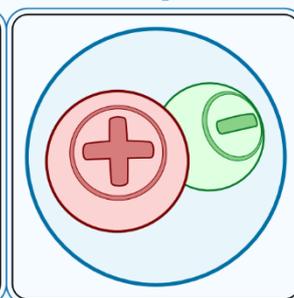
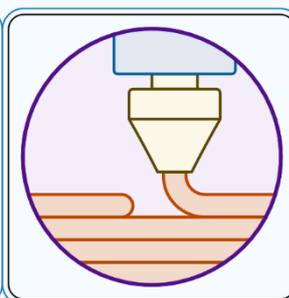
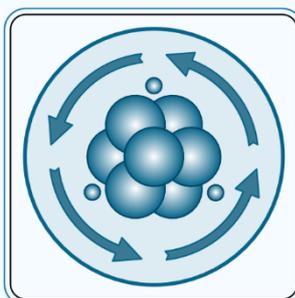
На иллюстрации изображена художественная интерпретация трехкомпонентной радикальной реакции сочетания тиола, алкена и алкина, впервые открытой в нашей Научной Школе. В таком процессе под действием света генерируются тиольные радикалы, инициирующие двухстадийную реакцию сочетания, приводящую к образованию связей C-S и C-C. В отличие от большинства радикальных процессов, найденная реакция протекает удивительно селективно с образованием сложных органических продуктов. Трехкомпонентная реакция тиол-ин-ен сочетания является простым и технологичным инструментом для функционализации органических соединений и увеличения их молекулярной сложности. Автор иллюстрации к.х.н. Гордеев Е.Г. (2024 г.)

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2024 ГОД

Приглашённые, пленарные и ключевые доклады	22
Устные доклады	11
Стендовые доклады	25
Всего публикаций	34
Из них публикаций Web of Science	32
Из них Q1 по классификации Web of Science	25
Из них Q1 по классификации Scimago Journal Rank	28
Сумма импакт-факторов всех статей	289
Средний импакт-фактор на статью	8.5



КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ



МЕХАНИЗМЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ОТ КЛЕТОЧНЫХ СИСТЕМ ДО МНОГОКЛЕТОЧНЫХ ОРГАНИЗМОВ

В работе представлен подробный обзор современных исследований взаимодействий ионных жидкостей (ИЖ) с биологическими системами различной сложности, от отдельных клеток до многоклеточных организмов. Благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам, таким как высокая растворяющая способность и возможность тонкой настройки свойств, ИЖ находят широкое применение в различных областях химии, включая органический синтез, электрохимию и биотехнологии. Однако вопросы биологической активности и токсичности ИЖ долгое время оставались недостаточно изученными, что создавало неопределенность в отношении безопасности их применения.

В работе систематизирован накопленный объем знаний о цитотоксических эффектах ИЖ на клеточных культурах, а также их воздействии на биологические молекулы и многоклеточные организмы, включая беспозвоночных и позвоночных животных. Показано, что одним из основных механизмов цитотоксического воздействия ИЖ является их способность повреждать клеточные мембраны. Также в работе подробно рассмотрены окислительный стресс и индукция апоптоза в клетках. В частности, продемонстрировано, что нарушение целостности клеточных мембран приводит к повышению уровня реактивных форм кислорода (ROS) и активации различных сигнальных путей, ведущих к гибели клетки.

Установлено, что цитотоксическое действие ИЖ во многом определяется структурой их катиона и аниона. Например, удлинение алкильной цепи в катионе значительно усиливает токсическое воздействие за счет повышения гидрофобности и способности ИЖ проникать в клеточные мембраны. Также в работе рассмотрены последствия воздействия ИЖ на отдельные органеллы и биологические молекулы, включая ингибирующее действие на белки и липидные бислои.

Особое внимание уделено механизмам индукции апоптоза как одного из главных путей клеточной гибели под воздействием ИЖ. В статье детально описаны внешний (рецептор-опосредованный) и внутренний (митохондриальный) пути активации апоптоза, а также роль каспаз и других регуляторных белков в этих процессах (рис. 1). Подчеркивается необходимость дальнейшего изучения влияния ИЖ на отдельные клеточные компоненты, включая более детальный анализ белков, участвующих в окислительном стрессе и апоптозе.

В заключении подчеркивается важность дальнейших исследований механизмов токсичности ИЖ, что не только позволит снизить потенциальные риски их применения, но и откроет путь к созданию менее токсичных вариантов этих веществ, пригодных для использования в фармацевтических разработках и медицине.

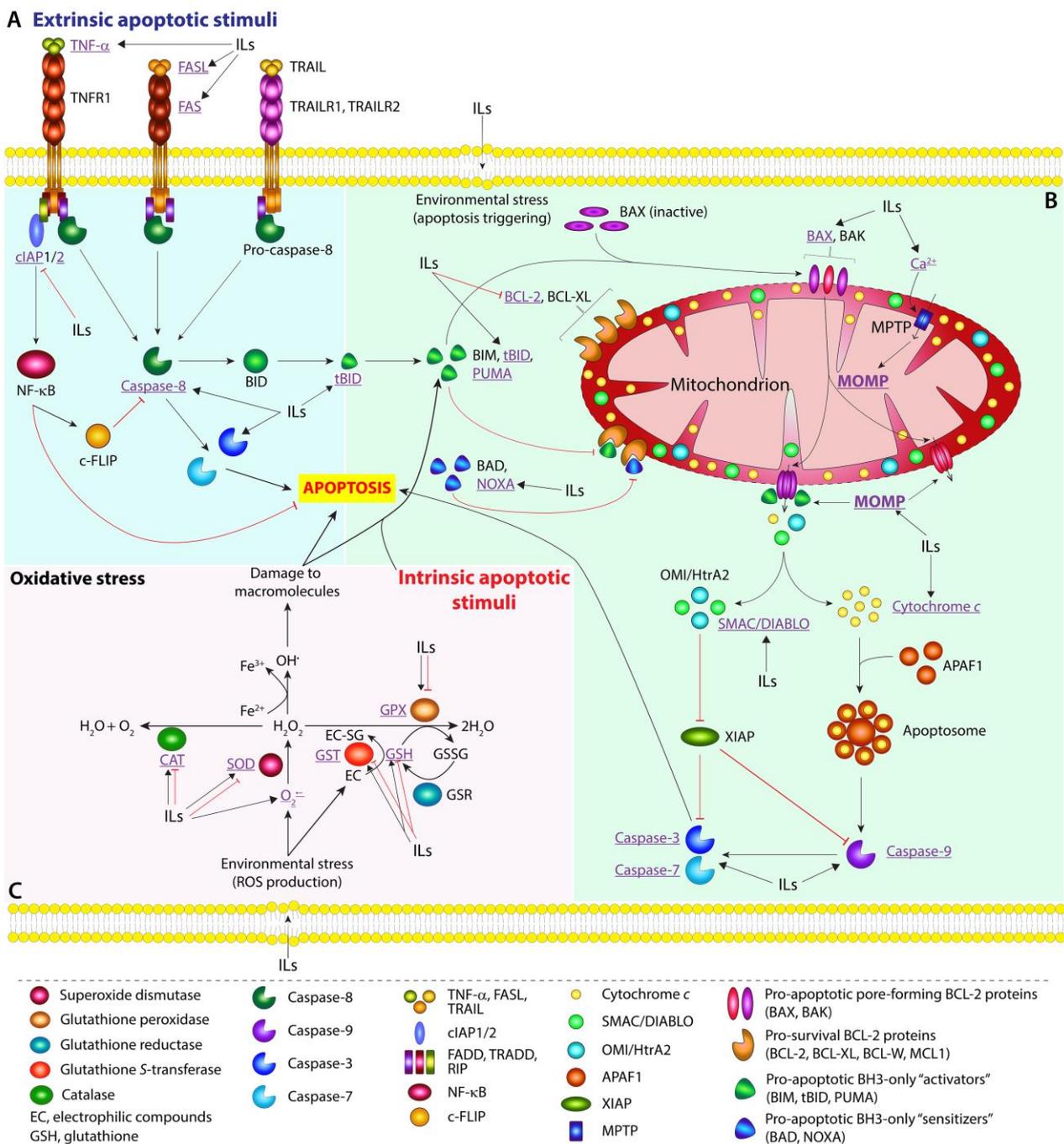
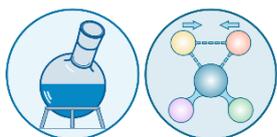


Рисунок 1. ИЖ могут вызывать в эукариотических клетках окислительный стресс и запускать внешний и внутренний пути апоптоза.

Ссылка:



K.S. Egorova, A.V. Kibardin, A.V. Posvyatenko, V.P. Ananikov, Mechanisms of Biological Effects of Ionic Liquids: From Single Cells to Multicellular Organisms, *Chem. Rev.*, **2024**, 124, 8, 4679–4733, DOI: [10.1021/acs.chemrev.3c00420](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00420)

ОБЗОР ПО МОДИФИКАЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ГРУПП: ВЛИЯНИЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СВОЙСТВ

В рамках настоящего литературного исследования проведен систематический анализ влияния электроноакцепторных заместителей в N-гетероциклических карбеновых (NHC) лигандах на каталитические характеристики комплексов переходных металлов (рис. 1). Каталитические системы на основе NHC-комплексов получили широкое распространение благодаря их высокой стабильности, структурному разнообразию и уникальным химическим свойствам. Однако вопрос детального изучения влияния электроноакцепторных заместителей на каталитические характеристики данных систем остается недостаточно освещённым.

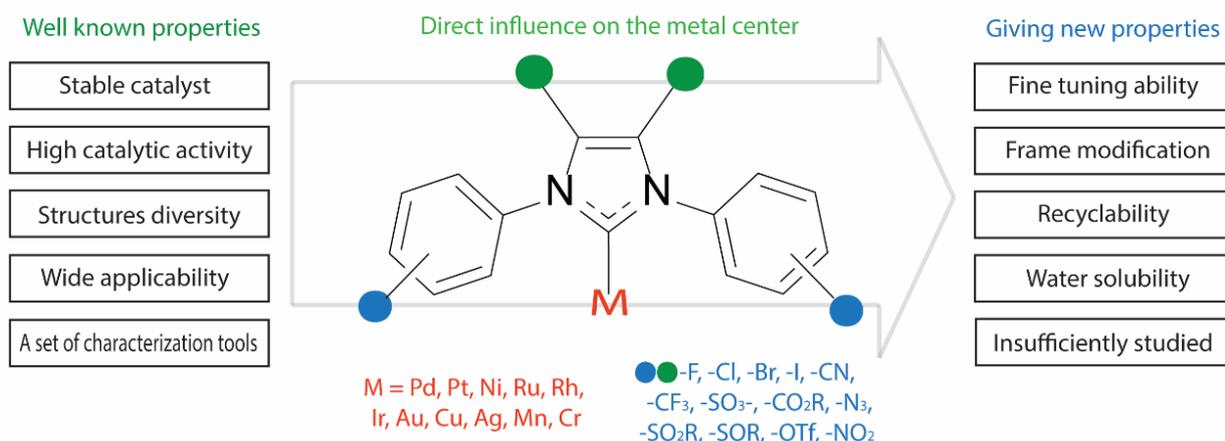


Рисунок 1. Исследованные M/NHC системы.

Проведен всесторонний обзор и критический анализ научных данных за период с 2006 по 2023 год. Особое внимание уделено исследованию влияния электроноакцепторных заместителей на каталитическую активность, селективность и стабильность комплексов различных переходных металлов, включая палладий, платину, никель, рутений, родий, иридий, золото и медь. В результате проведенного анализа было установлено, что введение электроноакцепторных заместителей существенно модифицирует электронные свойства карбеновых лигандов, что приводит к изменению электронной структуры металлоцентра и его реакционной способности. Описанные в литературе квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT), дополненные экспериментальными данными, подтвердили, что включение таких заместителей, как галогены (F, Cl, Br), нитро- и цианогруппы (NO₂, CN), а также карбоксильные/сложноэфирные и сульфогруппы (CO₂R, SO₃⁻), значительно усиливают π-акцепторные характеристики карбенового центра, увеличивая его электронодефицитность и изменяя пространственное окружение металла.

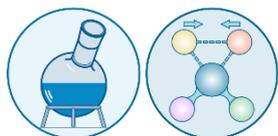
В опубликованных работах было продемонстрировано значительное повышение эффективности катализаторов, содержащих электроноакцепторные заместители в NHC-лигандах, в различных типах химических реакций. В частности, отмечено существенное улучшение каталитических показателей в реакциях кросс-сочетания (реакции Сузуки-Мияуры, Мизороки-Хека), функционализации связей C-H, гидросилилировании и гидрировании, а также в ряде других важных химических трансформаций.

Особое внимание в обзоре уделено анализу пространственного строения комплексов и характера электронного взаимодействия заместителей с металлом. Подчеркнута важная роль пространственного расположения заместителей в структуре NHC-лигандов. Рассмотрены современные методики оценки электронных характеристик лигандов и предложены новые подходы к прогнозированию каталитической активности получаемых комплексов. Полученные результаты

представляют значительный интерес для целенаправленного проектирования и оптимизации катализаторов с заданными свойствами, предназначенных для решения специфических задач в области органического синтеза и смежных отраслях химической промышленности. Проведённый анализ создает прочную основу для дальнейших фундаментальных исследований и практических приложений в данной области.

Таким образом, выполненное исследование вносит существенный вклад в понимание механизмов влияния электроноакцепторных заместителей на каталитические свойства NHC-комплексов и открывает новые перспективы для развития современной каталитической химии.

Ссылка:



R.O. Pankov, D.O. Prima, V.P. Ananikov, Tailoring metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands using Electron-Withdrawing Groups: Impact on catalytic activity and property development, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 516, 215897, DOI: [10.1016/j.ccr.2024.215897](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215897)

РАСКРЫТИЕ МЕХАНИЗМА, СОЧЕТАЮЩЕГО ЛУЧШИЕ СВОЙСТВА ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ Pd/ННС

Статья посвящена принципиально новому подходу к дизайну катализаторов, который заключается в объединении лучших характеристик гомогенных и гетерогенных катализаторов в единой гибридной системе на основе палладия и N-гетероциклических карбеновых лигандов (ННС). Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения эффективности, селективности и стабильности катализаторов, применяемых в лабораторном органическом синтезе и промышленных химических процессах.

В работе было показано, что молекулярные прекатализаторы на основе палладия и ННС-лигандов способны *in situ* формировать гибридные наносистемы, сочетающие преимущества молекулярных комплексов и наночастиц металлов. Для идентификации образующихся гибридных структур была разработана уникальная методика, основанная на использовании твердотельной спектроскопии ЯМР высокого разрешения и наблюдении Найтовского сдвига (Knight shift), позволяющего подтвердить непосредственную координацию ННС-лигандов с поверхностью наночастиц палладия.

В ходе экспериментов, охватывающих реакции кросс-сочетания (Мизороки-Хека, Сузуки-Мияуры, Бахвальда-Хартвига и Соногаширы), было установлено, что ННС-лиганды оказывают значительное влияние на свойства получаемых наночастиц. Впервые было выявлено, что даже минимальное количество карбеновых лигандов способно существенно изменить каталитические свойства наночастиц палладия, значительно повышая их стабильность и активность. Особое внимание уделялось исследованию наночастиц размером от 1 до 4 нм, которые демонстрировали оптимальные характеристики для каталитических процессов.

Проведено комплексное исследование влияния количества и расположения ННС-лигандов на поверхности наночастиц на структуру гибридного катализатора с использованием компьютерного моделирования. Установлено, что небольшое число лигандов способно покрывать до 80% поверхности наночастиц размером около 1 нм, что является оптимальным для обеспечения каталитической активности.

В работе был предложен метод прямого наблюдения каталитически активных наночастиц непосредственно в ходе реакции посредством быстрого замораживания реакционной смеси в жидком азоте и последующего анализа с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР. Этот подход позволил впервые наблюдать и количественно анализировать наиболее активные и нестабильные гибридные наноструктуры, что ранее считалось невозможным.

Таким образом, исследование представляет собой важный шаг в развитии каталитической химии, предлагая уникальный подход к созданию высокоэффективных гибридных катализаторов, сочетающих преимущества гомогенных и гетерогенных систем.

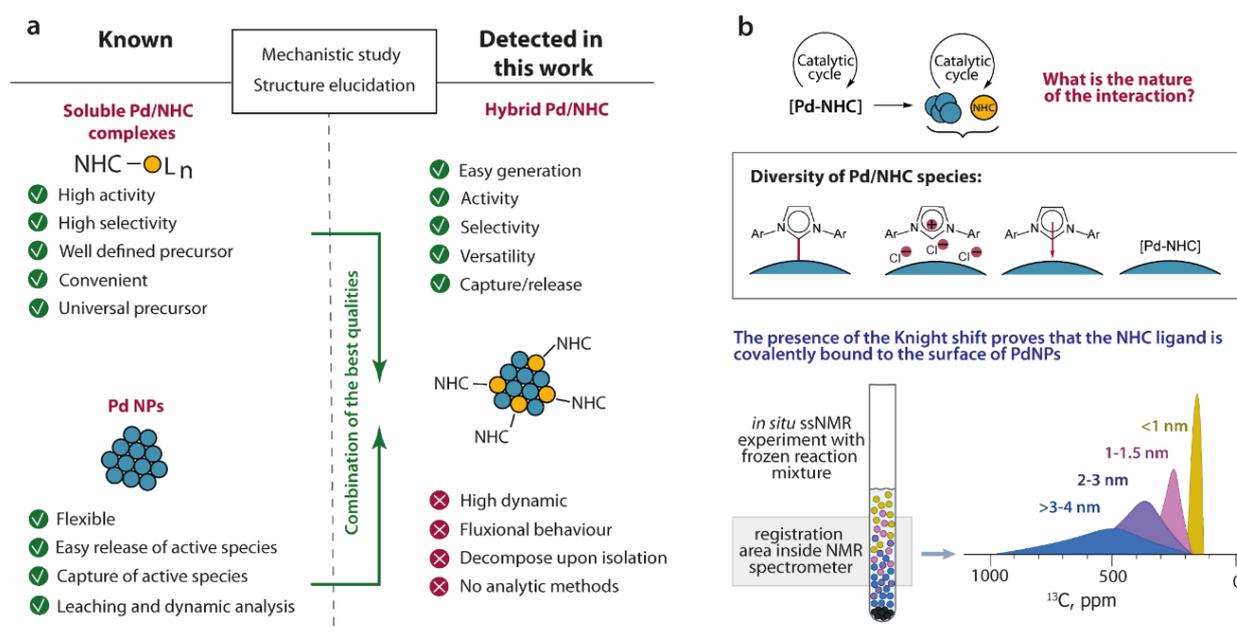
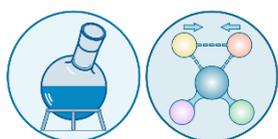


Рисунок 1. Синтез и характеристика гибридных палладий-карбеновых (Pd/NHC) наносистем. (a) Схема сравнения известных растворимых комплексов Pd/NHC и палладиевых наночастиц (Pd NPs) с новыми гибридными Pd/NHC наносистемами, изученными в данной работе. Гибридные системы сочетают лучшие качества обоих типов катализаторов: простоту получения, высокую активность, селективность, универсальность и удобство использования. (b) Исследование природы взаимодействия между NHC-лигандами и поверхностью палладиевых наночастиц. Присутствие Найтовского сдвига (Knight shift) доказывает ковалентную связь NHC-лигандов с поверхностью PdNPs. Визуализация разнообразия гибридных Pd/NHC структур и их аналитическое исследование с использованием твердотельной спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Показаны оптимальные размеры наночастиц для достижения требуемой каталитической активности (1–4 нм).

Ссылка:



D.O. Prima, N.S. Kulikovskaya, R.A. Novikov, A.Yu. Kostyukovich, J.V. Burykina, V.N. Chernyshev, V.P. Ananikov, Revealing the mechanism of combining best properties of homogeneous and heterogeneous catalysis in hybrid Pd/NHC systems, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, 27, e202317468, DOI: [10.1002/anie.202317468](https://doi.org/10.1002/anie.202317468)

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ СЕРЫ В РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ БЕЗОТХОДНЫХ МЕТОДОВ СОЗДАНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД

Данный обзор посвящен рассмотрению ключевой роли серы в развитии современных ресурсосберегающих методов создания связи углерод-углерод (C–C) (рис. 1). Сера, благодаря своей способности выступать в роли мягкого основания Льюиса и эффективного стабилизатора промежуточных активных частиц, оказывается особенно полезной в инициировании радикальных трансформаций, направленной C–H активации и реакциях циклоприсоединения. Изучение и оптимизация данных атом-экономичных реакций чрезвычайно актуальны ввиду растущих требований к ресурсоэффективности и экологичности химического производства.

the main prerequisites of S-directed waste free reactions

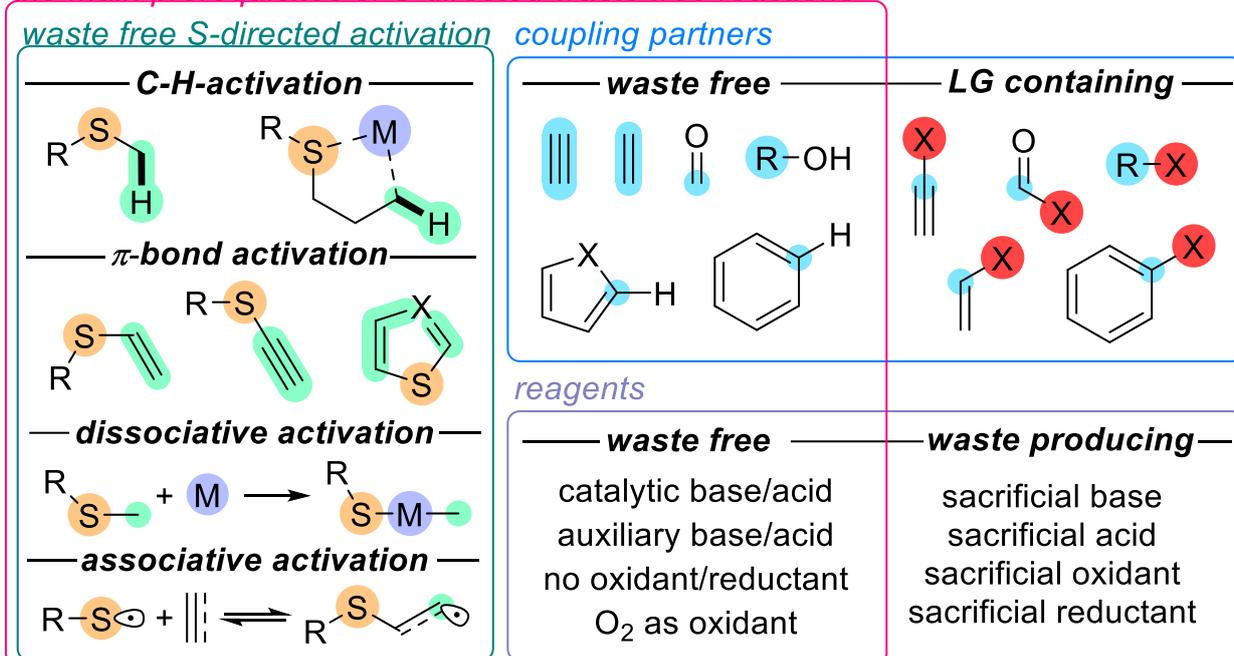


Рисунок 1. Химическая классификация рассмотренных систем.

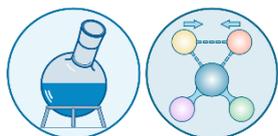
В рамках обзора были детально проанализированы существующие подходы к реакциям C–C сочетания, направленного серосодержащими группами, и произведено их сравнение с традиционными процессами, которые зачастую сопровождаются образованием значительного количества отходов. В статье выделены три принципа, лежащих в основе безотходных методологий: отсутствие отходов, получаемых в стехиометрических количествах, при активации серосодержащих соединений, использование реагентов, не генерирующих в результате C–C сочетания побочных продуктов, кроме воды или водорода, и избегание применения стехиометрических количеств агрессивных окислителей или восстановителей.

Подробно рассмотрены современные подходы с применением фотокатализа, электрохимии и металлокомплексного катализа, демонстрирующие возможности использования серосодержащих групп в реакциях направленной функционализации C–H связей. Приведены примеры успешного применения серы в фотокаталитических циклах, позволяющих проводить реакции без необходимости применения больших количеств инициаторов радикальных цепей, что делает данные процессы экологически нейтральными. Важным достижением рассмотренных методик является их применимость для функционализации сложных биологически активных молекул, что подчеркивает их потенциальную практическую значимость.

Отдельно в работе обсуждается активация π -связей (алкенов и алкинов) с помощью серосодержащих субстратов, в которой ключевую роль играют электронные эффекты серы, увеличивающие электронную плотность π -орбиталей и стабилизирующие образующиеся катионные и радикальные интермедиаты.

В заключении в статье подчёркивается значимость изучения серосодержащих соединений как перспективной основы для разработки современных экологичных химических процессов, позволяющих значительно сократить количество производственных отходов и повысить атом-экономичность реакций.

Ссылка:



N.S. Shlapakov, A.D. Kobelev, J.V. Burykina, Yu.-Zh. Cheng, S.-L. You, V.P. Ananikov, Sulfur in Waste-Free Sustainable Synthesis: Advancing Carbon-Carbon Coupling Techniques, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, 18, e202402109, DOI: [10.1002/anie.202402109](https://doi.org/10.1002/anie.202402109)

ОБРАТИМОЕ РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ТИОЛ-ИН-ЕН СОЧЕТАНИЯ

Данная работа посвящена разработке универсальной трёхкомпонентной фотокаталитической реакции сочетания тиолов, алкинов и алкенов (рис. 1). Главным результатом исследования является теоретическое и экспериментальное обоснование превосходства маршрута последовательного радикального присоединения типа тиол-ин-ен по сравнению с другими возможными межмолекулярными каскадами в системе тиол-алкин-алкен.

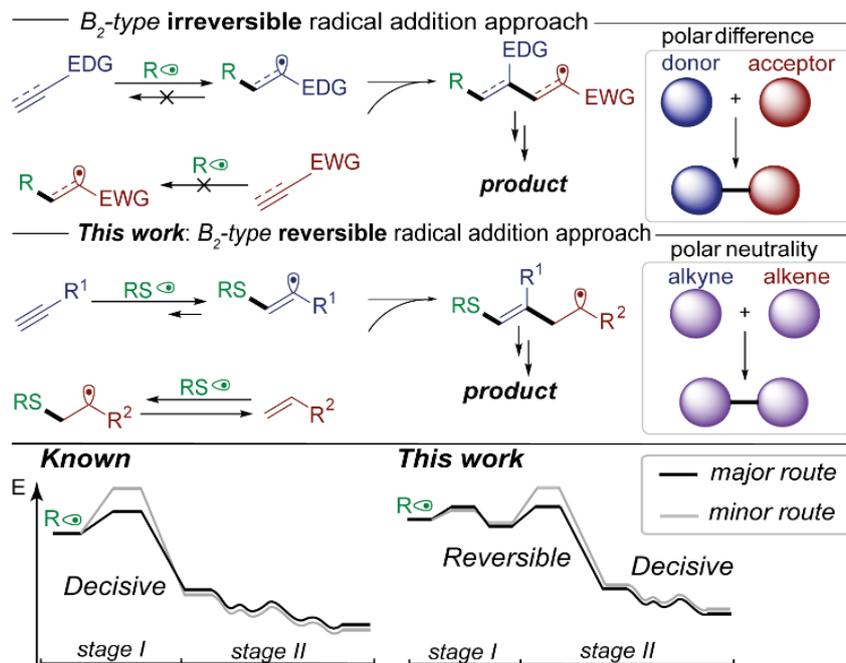


Рисунок 1. Сравнение известных и разработанной методологий реакции.

Хемоселективность данного процесса была объяснена явлением обратимого присоединения тиольного радикала к алкинам и алкенам, что дает наиболее реакционноспособным интермедиатам (винильным радикалам, полученным в результате присоединения тиольного радикала к алкину) приоритетное право продолжить радикальный каскад.

Благодаря тому, что селективность обнаруженного радикального каскада определяется на поздних стадиях процесса, в работе удалось избежать необходимости следовать общепринятому требованию соответствия по полярности (polarity matching), которое является ключевым на данный момент в существующих многокомпонентных радикальных реакциях. Разработанная синтетическая методика многокомпонентного атом-экономичного тиол-ин-ен сочетания оказалась применима к обширному кругу субстратов, что было доказано на примере более чем 40 выделенных продуктов (рис. 2).

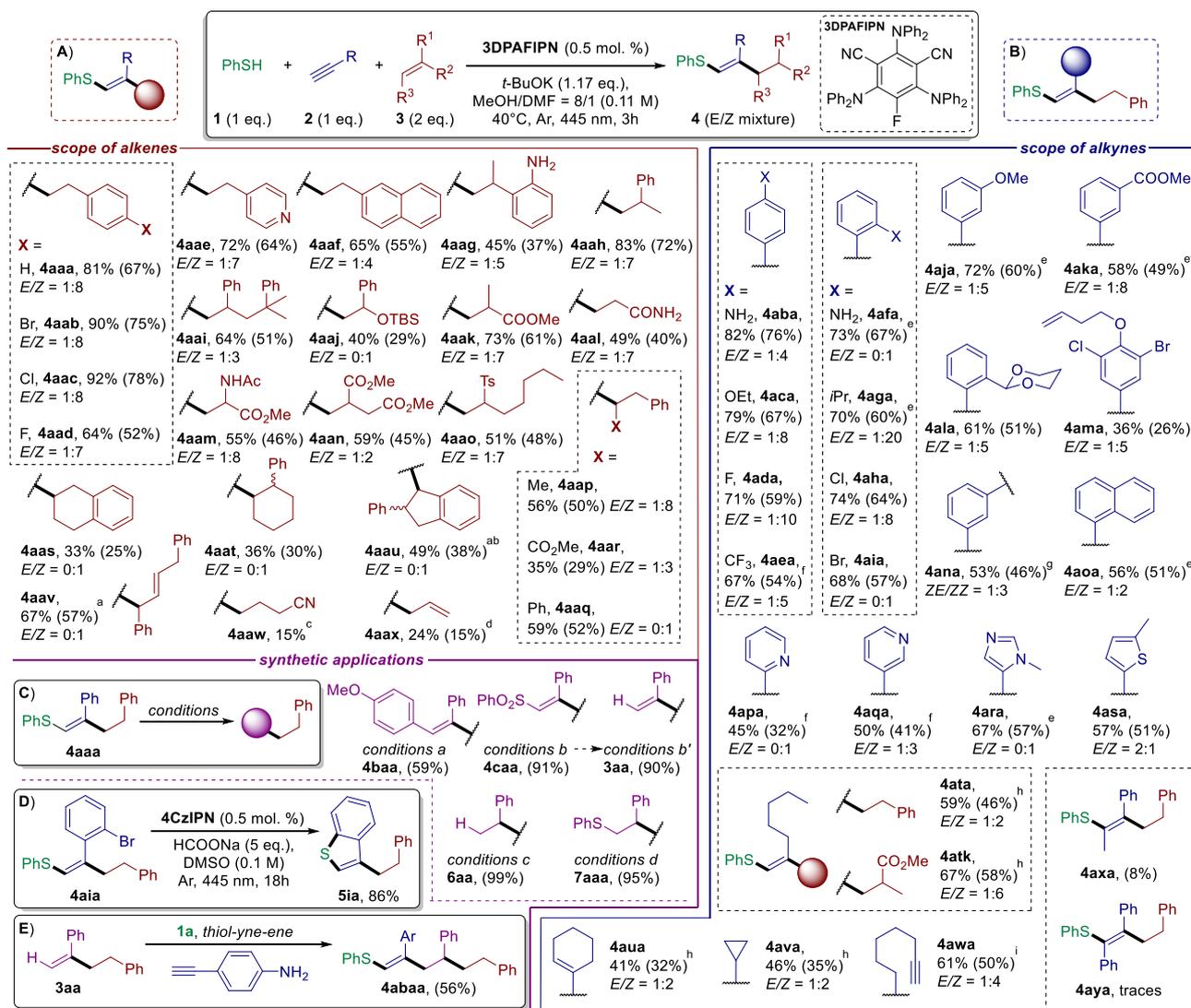
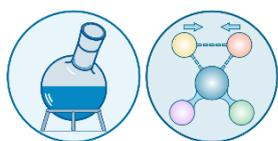


Рисунок 2. Практическое приложение фотокаталитической системы.

Ссылка:



N.S. Shlapakov, A.D. Kobelev, J.V. Burykina, A.Yu. Kostyukovich, B. König, V.P. Ananikov, Reversible Radical Addition Guides Selective Photocatalytic Intermolecular Thiol-Yne-Ene Molecular Assembly, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, 13, e202314208, DOI: [10.1002/anie.202314208](https://doi.org/10.1002/anie.202314208)

РАСПОЗНАВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПО ВНЕШНЕМУ ВИДУ МИКРОКРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ

Впервые представлено исследование, демонстрирующее возможность определения молекулярного строения четвертичных фосфониевых солей (ФС) по изображениям их микрокристаллической структуры, полученным методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Значение данной работы заключается в том, что традиционно идентификация молекулярных структур требует применения дорогостоящих и трудоемких методов, таких как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ, а возможность определять молекулярные структуры исключительно на основе изображений, полученных методами электронной и оптической микроскопии, открывает перспективы для более быстрого и экономически выгодного анализа и идентификации веществ.

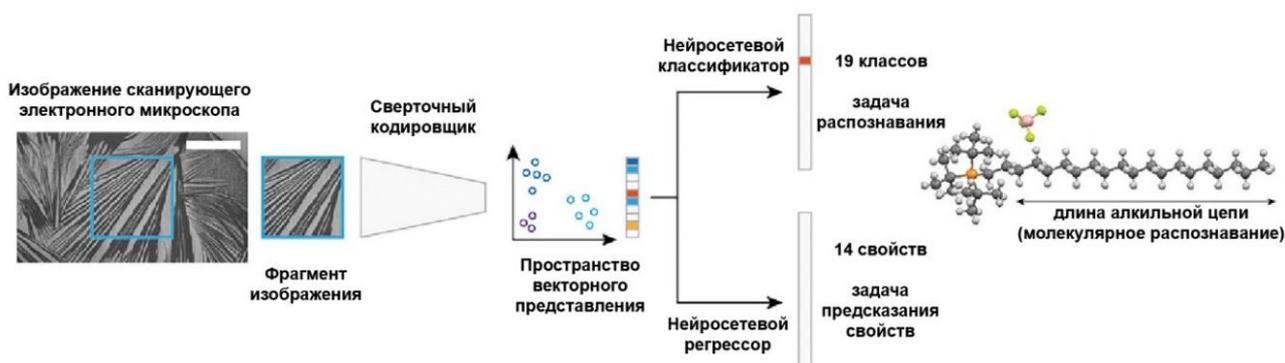


Рисунок 1. Общий подход к предсказанию молекулярной структуры и физико-химических свойств солей фосфония с помощью нейросетей.

В работе было показано, что использование глубокого обучения позволяет эффективно идентифицировать структурные особенности фосфониевых солей на основе их кристаллической микроструктуры, визуализированной методами РЭМ и оптической микроскопии. Для решения этой задачи была разработана нейронная сеть с архитектурой на основе сверточного кодировщика и классификатора, способная с высокой точностью идентифицировать молекулярные структуры и предсказывать физико-химические свойства изучаемых соединений по изображениям кристаллов (рис. 1).

В работе было показано, что нейросеть способна с высокой точностью различать даже очень близкие по структуре соединения, отличающиеся всего лишь одной метиленовой группой в боковой цепи. Данная задача является особенно сложной из-за минимальных различий между такими соединениями, однако разработанная модель успешно справилась с задачей, достигнув точности распознавания свыше 90%.

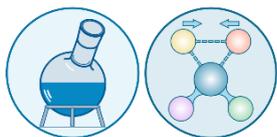
Также в работе было протестировано использование изображений, полученных методом оптической микроскопии, посредством доменного переноса изображений с помощью архитектуры CycleGAN. Хотя точность моделей, обученных на оптических изображениях, была ниже, чем для РЭМ изображений, метод продемонстрировал перспективность дальнейшего развития подхода при использовании более простого и доступного оборудования.

Кроме того, в работе было обнаружено, что созданная нейросеть способна не только идентифицировать соединения, но и предсказывать некоторые их физико-химические характеристики, такие как температуры плавления и значения химических сдвигов в спектрах ЯМР. Также было проведено исследование образцов, содержащих бинарные смеси фосфониевых солей, что позволило визуализировать пространственное распределение различных молекулярных структур в таких образцах и оценить морфологические различия в кристаллических фазах.

Таким образом, в работе впервые было показано, что глубокое обучение и методы компьютерного зрения могут быть успешно применены для быстрого и точного распознавания

молекулярных структур органических веществ непосредственно по внешнему виду их твердофазных образцов. Результаты данного исследования открывают новые возможности в области быстрой идентификации соединений и дизайна новых материалов с заданными свойствами.

Ссылка:



D.A. Boiko, D.M. Arkhipova, V.P. Ananikov, Recognition of Molecular Structure of Phosphonium Salts from the Visual Appearance of Material with Deep Learning Can Reveal Subtle Homologs, *Small*, **2024**, 20, 48, 2403423, DOI: [10.1002/smll.202403423](https://doi.org/10.1002/smll.202403423)

УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА САМОНАСТРОЙКИ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ C–S КРОСС-СОЧЕТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОУРОВНЕВОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Работа посвящена изучению механизма самонастройки катализаторов в реакциях кросс-сочетания углерод-сера, которые играют важную роль в синтезе биологически активных веществ, лекарственных препаратов и новых материалов. Катализаторы на основе металлов первого переходного ряда, таких как медь и никель, широко применяются в данных реакциях, однако тонкости их поведения и особенности формирования активных форм металлов остаются недостаточно изученными.

В ходе исследования был предложен подход, сочетающий многоуровневую статическую и динамическую жидкофазную электронную микроскопию для детального изучения механизмов активации и трансформации катализаторов. Использование жидкофазной электронной микроскопии, в том числе и в режиме реального времени, позволило в нативных условиях наблюдать процессы формирования металлических наночастиц $M(0)$ и органических тиолятных фаз $M(SPh)_n$, непосредственно вовлечённых в каталитический процесс (рис. 1).

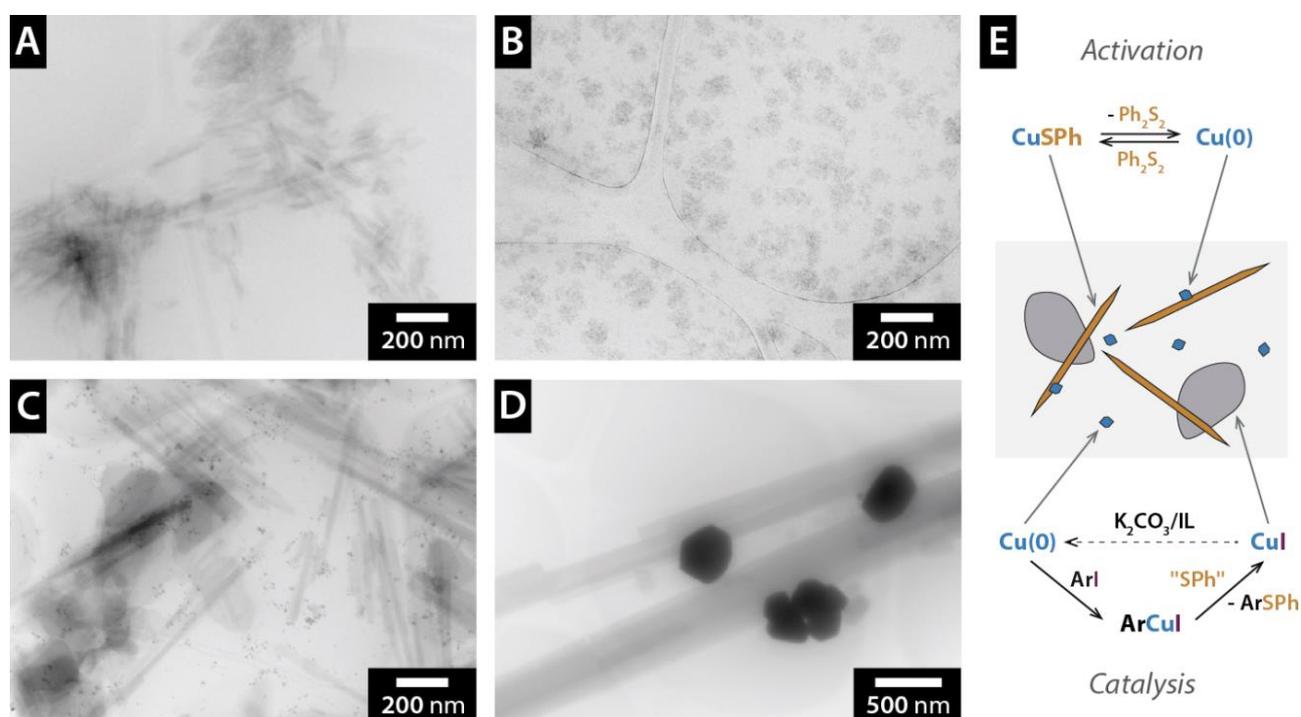


Рисунок 1. ПЭМ-изображения реакционных смесей, полученных после нагревания частиц предшественника катализатора CuSPh при 120°C в среде ионной жидкости [C₄Py][BF₄] в отсутствие добавок (A), а также в присутствии различных компонентов реакции C-S кросс-сочетания: основания – K₂CO₃ (B), арилгалогенида – *m*-Toll (C) или их смеси (D). На рисунке E показана общая схема наблюдаемых превращений.

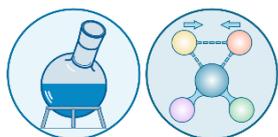
Исследования показали, что при использовании тиофенолятов меди и никеля в качестве предшественников катализаторов, а также пиридиниевой ионной жидкости в качестве реакционной среды образуется эффективная каталитическая система, демонстрирующая уникальную способность к самонастройке. В результате выполнения работы был установлен механизм функционирования такой каталитической системы, ключевой особенностью которого являлось одновременное формирование металлических частиц и тиолятных комплексов металлов, обеспечивающих активацию субстратов в ходе окислительного присоединения, а также образование целевых диарилсульфидов путём метатезиса органических групп (рис. 1).

Одним из ключевых результатов работы стало выявление промотирующего действия пиридиниевой ионной жидкости, использование которой способствовало повышению наблюдаемой каталитической активности и стабилизации промежуточных частиц на разных стадиях реакции. Дополнительно при помощи комбинации методов жидкофазной электронной микроскопии и масс-спектрометрии ультравысокого разрешения было установлено, что использование данной ионной жидкости в качестве среды для электронно-микроскопических исследований позволяет управлять химическими процессами в камере микроскопа, благодаря склонности катиона пиридиния к селективной димеризации и тримеризации под действием электронного пучка, открывающей путь к *in situ* формированию лигандов ди- и трипиридинового ряда, образующих устойчивые комплексы с изучаемыми металлами.

С целью демонстрации практической важности предложенных каталитических систем в рамках выполнения работы был осуществлён синтез замещённых диарилсульфидов, являющихся предшественниками потенциальных или уже использующихся в настоящее время в медицинской практике лекарственных препаратов. Целевые серасодержащие полупродукты были получены с высокими выходами вплоть до 99%.

Выявленные в настоящем исследовании механизмы самонастройки катализаторов открывают новые перспективы для создания высокоэффективных каталитических систем, способных самостоятельно регулировать свою активность и селективность в зависимости от условий проведения реакции. Полученные в работе результаты имеют большое значение не только для фундаментальной науки, но и для прикладной химии, поскольку позволяют значительно оптимизировать синтез сложных органических молекул, востребованных в фармацевтике и химической промышленности.

Ссылка:



A.S. Kashin, D.M. Arkhipova, L.T. Sahharova, J.V. Burykina, V.P. Ananikov, Revealing Catalyst Self-Adjustment in C–S Cross-Coupling through Multiscale Liquid-Phase Electron Microscopy, *ACS Catal.*, **2024**, 14, 8, 5804–5816, DOI: [10.1021/acscatal.3c06258](https://doi.org/10.1021/acscatal.3c06258)

КОНЦЕПЦИЯ 4D-КАТАЛИЗА, РЕАЛИЗОВАННАЯ С ПОМОЩЬЮ МНОГОУРОВНЕВОГО СБОРА ДАННЫХ И АНАЛИЗА МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

В данной работе рассмотрены процессы и механические исследования, которые подтвердили, что ключевая информация о работе катализатора может быть получена только при изучении конкретных участков катализатора до и после реакции. Предложенное нами описание динамических превращений отдельных каталитически активных частиц в пространстве и времени впервые сформировало концепцию 4D-катализа (рис. 1). В частности, поверхностные частицы могут мигрировать по поверхности, слипаться или отделяться от нее. Например, изучение механизма отрыва наночастиц от поверхности углеродного носителя в щелочной среде показало, что наночастицы платины, палладия или биметаллические рутений-платиновые наночастицы способствуют окислению находящейся под ними углеродную поверхность, что приводит к образованию карбонатов и ослаблению связи металл-носитель. Этот процесс тем более выражен, чем активнее наночастицы катализируют окисление CO. Показано как кислородная атмосфера способствует диспергированию наночастиц на отдельные атомы, в то время как в водородной атмосфере преобладает обратный процесс. Сорбция CO приводит к изменению морфологии наночастиц и, в некоторых случаях, к отщеплению атомов металла с образованием моноатомных центров и миграции атомов по поверхности носителя, что наиболее выражено для частиц золота. Однако небольшие кластеры платины, напротив, могут быть стабилизированы от диспергирования прикоординированным CO.

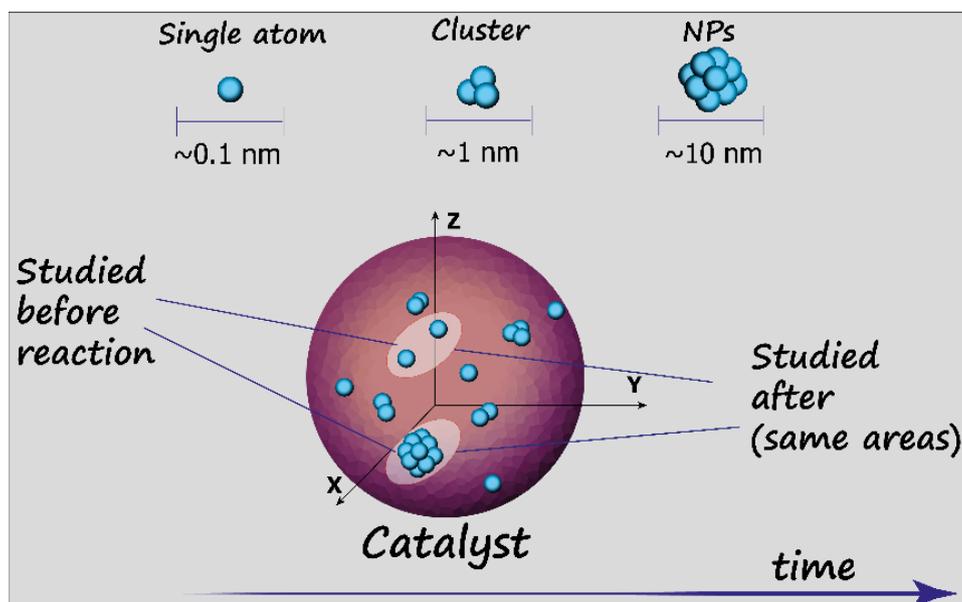


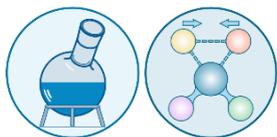
Рисунок 1. Концепция 4D катализа и размерные диапазоны.

Наибольший интерес для тонкого органического синтеза представляют реакции кросс-сочетания. Для этих реакций характерно уменьшение числа отдельных атомов палладия вследствие отрыва (вымывания) атомов с поверхности носителя в реакционную среду и частичного растворения наноструктурированных металлических частиц. Отрыв атомов также происходит от краев и углов наночастиц. Атомы могут осаждаться из раствора на поверхности катализатора как на свободных участках поверхности, так и на наночастицах. В первом случае атомы могут вновь вступить в каталитический цикл, во втором - отравляются наночастицами, изменяя морфологию частиц и вызывая их рост. В ходе реакции наночастицы перемещаются по поверхности, но механизм этого явления до сих пор не ясен. Их движение по поверхности в процессе реакции можно обнаружить, используя для анализа машинное зрение.

На современном этапе экспериментальная база и вычислительные достижения (моделирование и машинное обучение) обеспечивают необходимые инструменты для реализации концепции 4D-катализа на практике в повседневных исследованиях в лабораториях. Этот подход станет важнейшим инструментом для детального анализа каталитических систем. В ближайшие годы мы ожидаем

увеличения числа проектов, посвященных изучению конкретных участков катализатора до/во время/после реакции, детально проанализированных с помощью машинного обучения/зрения. К настоящему времени появилась возможность контролировать динамические превращения катализаторов, сохранять активность/селективность во времени, избегать дезактивации и, в качестве конечной цели, добиваться рационального дизайна высокоэффективных динамических каталитических систем.

Ссылка:



A.S. Galushko, V.P. Ananikov, 4D Catalysis Concept Enabled by Multilevel Data Collection and Machine Learning Analysis, *ACS Catal.*, **2024**, 14, 1, 161–175, DOI: [10.1021/acscatal.3c03889](https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03889)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ПРИМЕРЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

В работе был проведён систематический анализ основных факторов, определяющих экологическую безопасность каталитических реакций кросс-сочетания, применяемых в тонком органическом синтезе. Такие реакции, в частности, реакции Соногаширы и Мизороки-Хека, широко используются в современной химии для создания сложных органических молекул, включая фармацевтические препараты и функциональные материалы. Несмотря на их широкое применение и очевидные преимущества, данные реакции сопряжены с потенциальными рисками для окружающей среды и человека, которые требуют строгого контроля и оценки.

В работе было показано, что особое внимание следует уделять выбору катализаторов, поскольку именно катализаторы оказывают значительное влияние на общую токсичность рассматриваемых реакций. Палладиевые и медные катализаторы, несмотря на относительно небольшие количества, используемые в реакциях, проявляют значительную цитотоксичность по отношению к изученным культурам клеток человека. Для трех различных клеточных линий (CaCo-2, FRSN и HEK293T) было продемонстрировано, что палладиевые соединения, особенно $Pd(acac)_2$, обладают высокой токсичностью и требуют строгого контроля их применения в каталитических процессах.

Кроме того, в работе было установлено, что значительным фактором, влияющим на экологическую безопасность реакции, является выбор растворителя. Органические растворители, такие как диметилформамид и N-метилпирролидон, применяемые в больших количествах, оказывают значительное влияние на общую токсичность, в то время как использование воды в качестве растворителя существенно снижает экологический риск, демонстрируя наиболее низкие уровни цитотоксичности среди исследованных веществ.

Подробно описанная в работе методика биострипов (bio-Strips) позволяет количественно оценивать экологическую и токсикологическую безопасность каждого этапа реакции (рис. 1). Такой подход впервые позволяет быстро и наглядно сравнивать многочисленные варианты синтетических путей с учётом их влияния на живые организмы. С помощью разработанной методики было проведено сравнение 864 отдельных реакций и оценено 2592 биологических профиля, дополненных расчётами биофакторов и потенциалов цитотоксичности.

Важным вкладом исследования стала разработка количественного подхода к сравнению реакций с разным соотношением металлов-катализаторов и степенью конверсии, что позволило выявить оптимальные условия проведения реакций с минимальной экологической нагрузкой.

В работе также был предложен новый индекс "опухолевой селективности" (tumor selectivity index, tSI), позволяющий дополнительно оценить потенциальный вред химических соединений для нормальных и опухолевых клеток, что является важным фактором при оценке безопасности новых синтетических методов.

Таким образом, предложенный подход дает научному сообществу надёжный и широко применимый инструмент для оценки и оптимизации экологической безопасности каталитических процессов в химическом синтезе.

bio-Strips of chemical reactions: the way to the safest synthetic routes

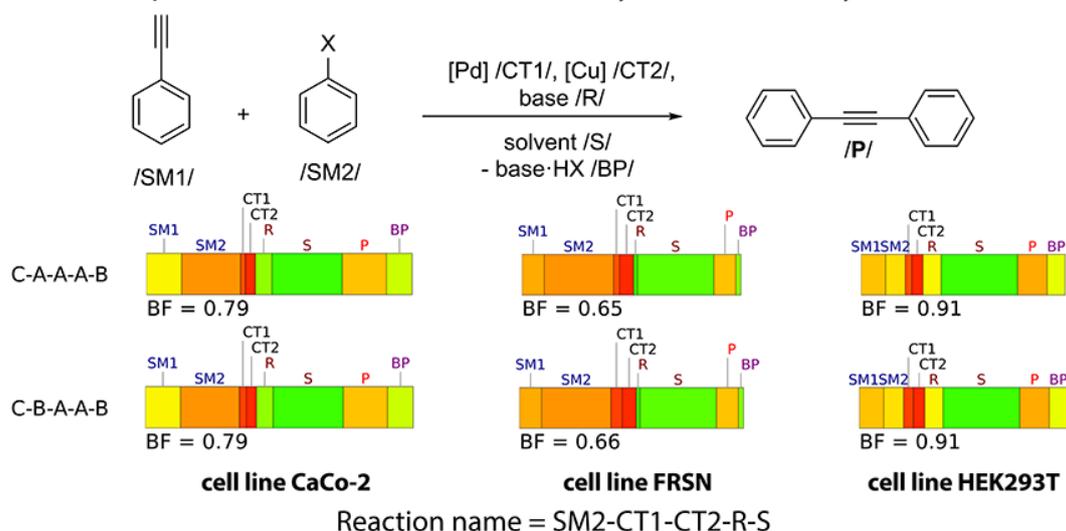
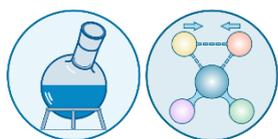


Рисунок 1. Биострипы позволяют количественно оценивать экологическую и токсикологическую безопасность каждого этапа химической реакции.

Ссылка:



K.S. Egorova, A.E. Kolesnikov, A.V. Posvyatenko, A.S. Galushko, R.R. Shaydullin, V.P. Ananikov, Establishing the main determinants of the environmental safety of catalytic fine chemical synthesis with catalytic cross-coupling reactions, *Green Chem.*, **2024**, 26, 2825–2841, DOI: [10.1039/D3GC04572B](https://doi.org/10.1039/D3GC04572B)

БЫСТРАЯ И БЕЗОПАСНАЯ МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СОВМЕСТИМАЯ С ЦИФРОВЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ ПОЛИМЕРНЫХ КАПСУЛ ДЛЯ РЕАГЕНТОВ

В работе было представлено инновационное решение для современной лабораторной практики, направленное на повышение безопасности, эффективности и экологичности проводимых химических реакций. Традиционные лабораторные методики часто связаны с рисками, вызванными токсичностью, горючестью и нестабильностью реагентов, требующих особых мер предосторожности при обращении. Для решения указанных проблем в исследовании было предложено использовать полимерные капсулы, изготовленные методом 3D-печати, внутрь которых помещаются химические реагенты (рис. 1).

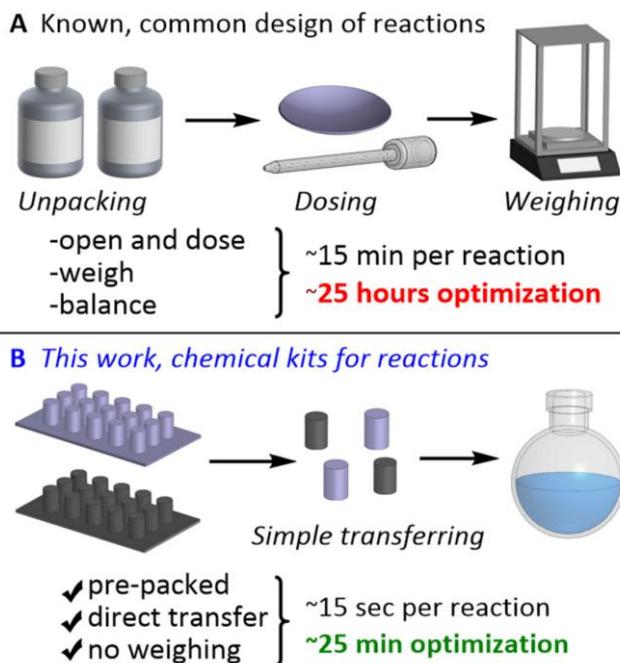


Рисунок 1. Инкапсулирование химических веществ с целью более безопасного проведения химических реакций с минимальным временем постановки реакции.

В работе было показано, что специально разработанные капсулы, благодаря их растворимости в распространенных органических растворителях, способны к контролируемому высвобождению реагентов непосредственно в ходе химических реакций. Это существенно упрощает процесс подготовки к реакции, минимизирует риски для исследователей и сокращает время предварительных операций примерно в 60 раз по сравнению с традиционными подходами. В частности, стандартные процедуры подготовки реакций, включающие дозирование и взвешивание химических веществ, могут занимать около 15 минут, в то время как использование капсул позволяет сократить это время до 15 секунд.

В работе было продемонстрировано, что использование таких капсул не снижает выходы целевых продуктов и не оказывает негативного влияния на протекание реакций. Так, было исследовано несколько типичных органических превращений, таких как ацилирование аминов, реакции защиты аминогрупп, реакции восстановления, окисления, нуклеофильного присоединения и каталитические процессы. В каждом случае результаты показали отличную совместимость предложенной технологии с условиями химической реакции.

Кроме того, в работе было обнаружено, что капсулы из различных полимеров, таких как PLA, HIPS и SBS, обладают высокой устойчивостью к воздействию окружающей среды, предотвращая испарение токсичных и летучих веществ, а также разложение чувствительных к влаге соединений. Применение капсул позволило безопасно проводить реакции даже с очень чувствительными веществами, такими

как циклопентадиенид натрия (NaCp), без использования традиционных методов работы в инертной атмосфере.

Использование 3D-печати обеспечивает гибкость в дизайне капсул, позволяя оптимизировать их геометрию и химические характеристики под конкретные потребности каждого реагента и процесса. Также в работе были успешно продемонстрированы возможности автоматизации процесса подготовки реагентов и масштабирования технологии для лабораторных и промышленных целей (рис. 2).

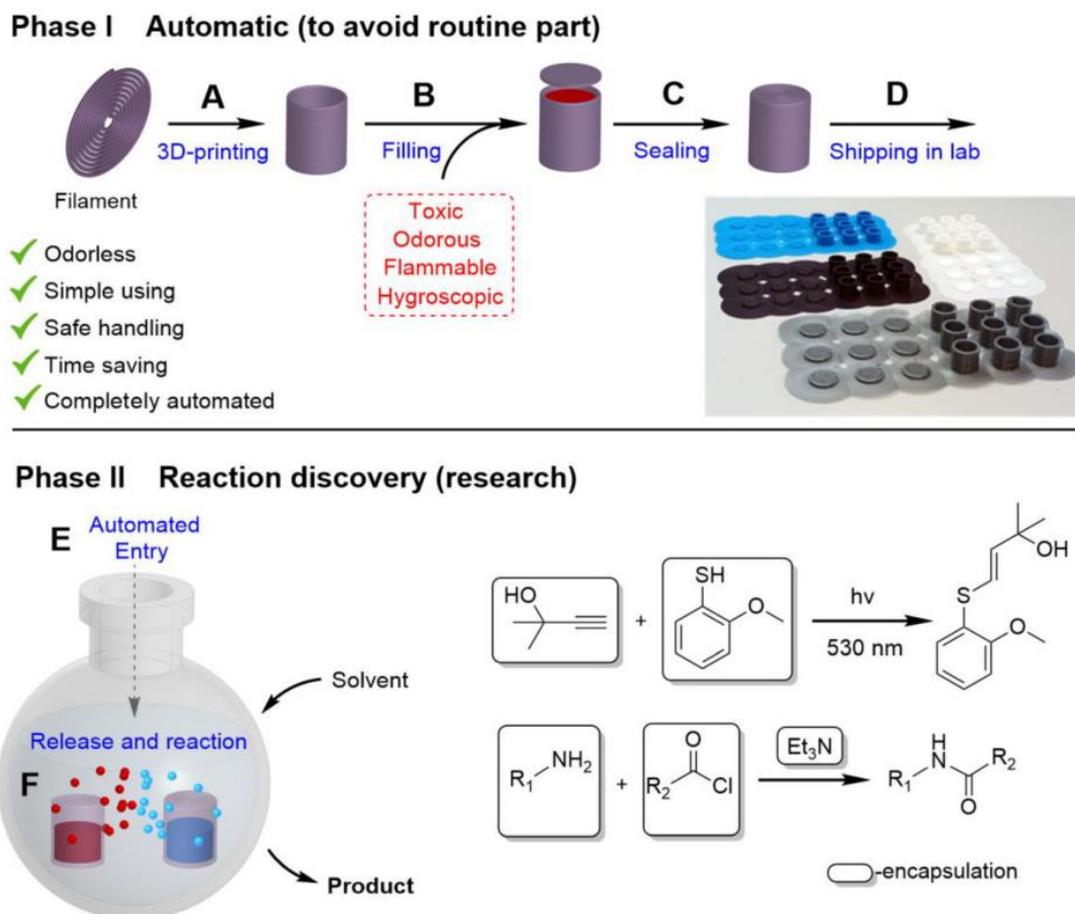
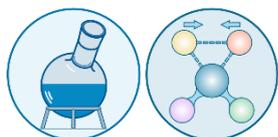


Рисунок 2. Предложенный инновационный подход к дизайну химического эксперимента. Первая стадия включает полностью автоматизированное дозирование и упаковку химических веществ, тогда как вторая стадия направлена на использование предварительно дозированных инкапсулированных реагентов в лабораторных условиях. Фаза I: Автоматизированное производство инкапсулированных реагентов; справа представлен общий вид 3D-печатных наборов для хранения и использования реагентов. Размер и цвет контейнеров адаптированы под конкретные вещества и их количества. Фаза II: Применение инкапсулированных реагентов в лаборатории, проведение выбранных реакций с использованием разработанных химических наборов.

Таким образом, предложенный подход открывает перспективы для создания более безопасных и экологичных химических производств, способствуя переходу к цифровой парадигме открытий и инноваций в химии.

Ссылка:



A.N. Lebedev, K.S. Rodygin, S.A. Vakhrusheva, V.P. Ananikov, A 60-times faster digital-discovery-compatible reaction setup with enhanced safety for chemical applications, *Green Chem.*, **2024**, 26, 3776–3785, DOI: [10.1039/D3GC04064J](https://doi.org/10.1039/D3GC04064J)

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ R-X К НАНОЧАСТИЦАМ ПАЛЛАДИЯ

В работе было проведено первое подробное исследование механизма окислительного присоединения органических галогенидов к наночастицам палладия (Pd), которое ранее оставалось практически неизученным, в отличие от хорошо известных процессов с участием молекулярных комплексов Pd(0). Реакции окислительного присоединения играют важнейшую роль во многих каталитических процессах, таких как реакции Хека, Сузуки-Мияуры и аминирования по Бухвальду-Хартвигу, являющихся ключевыми методами современного органического синтеза.



Рисунок 1. Обложка журнала Chemical Science с иллюстрацией, посвящённой настоящей работе.

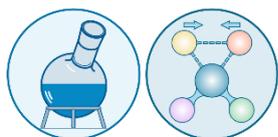
В данной работе был применен комплексный подход, включающий моделирование методом теории функционала плотности (DFT) и метадинамические симуляции, что позволило детально исследовать энергетические профили и механизмы реакций окислительного присоединения фенолбромидов к наночастицам палладия различного размера. Впервые было установлено ключевое значение реберных и вершинных участков наночастиц Pd в протекании данных реакций. Показано, что энергетический барьер окислительного присоединения на краевых участках наночастиц существенно ниже, чем на гладких гранях, что делает эти активные центры особенно реакционноспособными и перспективными для каталитических приложений.

В ходе исследования было установлено, что окислительное присоединение фенолбромидов к наночастицам палладия (Pd) является не только кинетически доступным при комнатной температуре, но и термодинамически выгодным, что подтверждается расчетами изменения свободной энергии в ходе реакций. Полученные данные были сопоставлены с результатами расчётов для процессов взаимодействия органических галогенидов с молекулярными комплексами палладия, содержащими фосфиновые и аминные лиганды, которые широко применяются в современном металлокомплексном катализе. Результаты показали, что наночастицы палладия демонстрируют каталитическую активность, сопоставимую или даже превышающую таковую у традиционных молекулярных комплексов палладия. Данное наблюдение является принципиально новым и открывает новые перспективы для понимания механизмов катализа с участием наночастиц.

В работе было показано, что процессы окислительного присоединения к наночастицам палладия (Pd) сопровождаются активной миграцией арильных и галогенидных фрагментов по поверхности наночастицы. Эта особенность приводит к формированию качественно иной картины протекания реакции по сравнению с процессами, наблюдаемыми для молекулярных комплексов палладия. В статье подчёркивается значимость учета данного явления в будущих экспериментальных и теоретических работах для более точного и реалистичного описания каталитических процессов.

Полученные результаты обладают значительной практической ценностью и открывают новые перспективы для разработки высокоэффективных и устойчивых каталитических систем, способных функционировать в условиях различных химических процессов, что позволит расширить возможности применения палладиевых катализаторов в синтезе органических соединений, способствуя развитию современных методов химии.

Ссылка:



M.V. Polynski, Yu.S. Vlasova, Ya.V. Solovev, S.M. Kozlov, V.P. Ananikov
Computational analysis of R–X oxidative addition to Pd nanoparticles,
Chem. Sci., **2024**, 15, 9977–9986, DOI: [10.1039/D4SC00628C](https://doi.org/10.1039/D4SC00628C)

БИОГИБРИДНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

В работе впервые использованы клетки аэробных бактерий *Paracoccus yeii* ВКМ В-3302 в качестве биологического носителя для наночастиц палладия и создания биогибридного катализатора Pd/*P. yeii*. Палладиевые катализаторы широко применяют в органическом синтезе, однако вопросы экологической устойчивости, сложности получения и утилизации таких катализаторов требуют разработки новых подходов. В работе показано, что аэробные бактерии *P. yeii* могут выступать в качестве эффективной и экологически безопасной альтернативы традиционным носителям, таким как активированный уголь и другие синтетические материалы.

Образование металлической фазы подтверждено методами рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) продемонстрировала покрытие биологического носителя палладием.

Показано, что наночастицы палладия могут быть локализованы на поверхности и внутри бактериальных клеток, что подтверждено методом электронной микроскопии. Обнаружено, что средний размер наночастиц на поверхности клеток составляет около 5 нм, а внутри бактериальных клеток – около 3 нм, что обеспечивает высокую дисперсность и каталитическую активность.

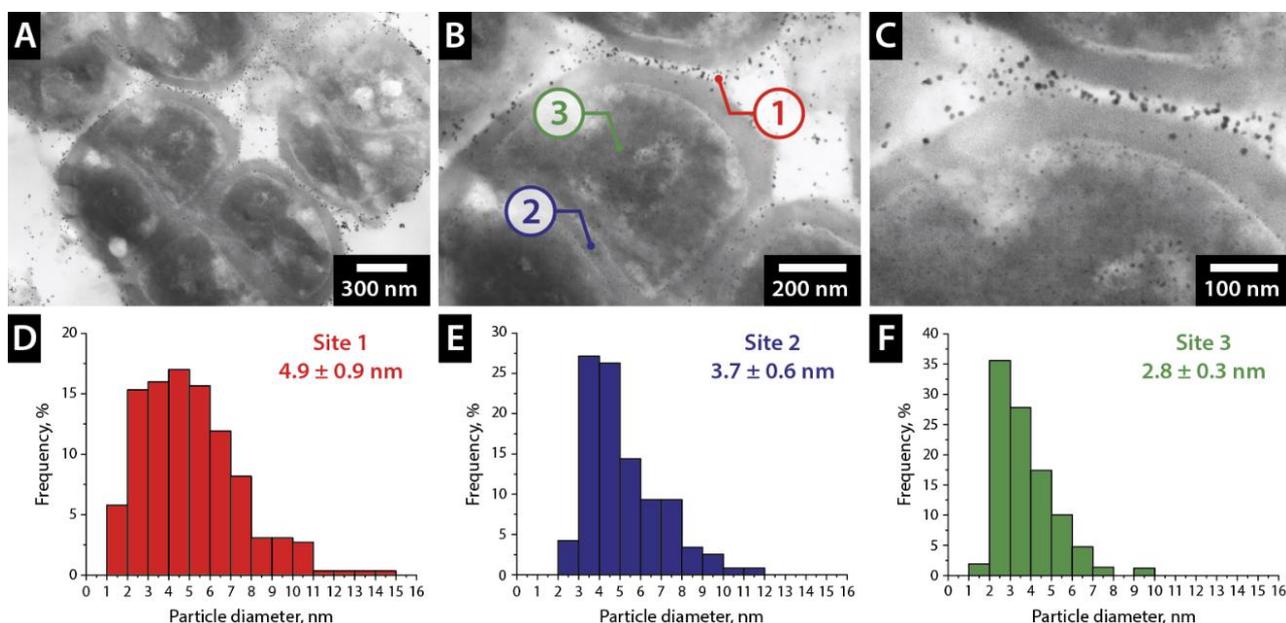


Рисунок 1. Изображения катализатора Pd/*P. yeii*, полученные методом сканирующей электронной микроскопии в режиме регистрации прошедших электронов, при увеличении 50 тыс. (А), 100 тыс. (В) и 200 тыс. раз (С). Гистограммы распределения по размерам для наночастиц палладия, расположенных на поверхности клеток (D), между индивидуальными клетками в саргине (E) или внутри клетки бактерии (F). Расположение участков 1–3 (D–F) показано на изображении В.

Биогибридный катализатор Pd/*P. yeii* испытан в реакциях Мизороки–Хека и Сузуки–Мияуры. Pd/*P. yeii* обеспечивает высокий выход продуктов реакций на уровне, сопоставимом с коммерческим аналогом. При этом биогибридный катализатор можно повторно использовать в течение пяти циклов без значительного снижения активности, что подтверждает его высокую стабильность и потенциал практического применения.

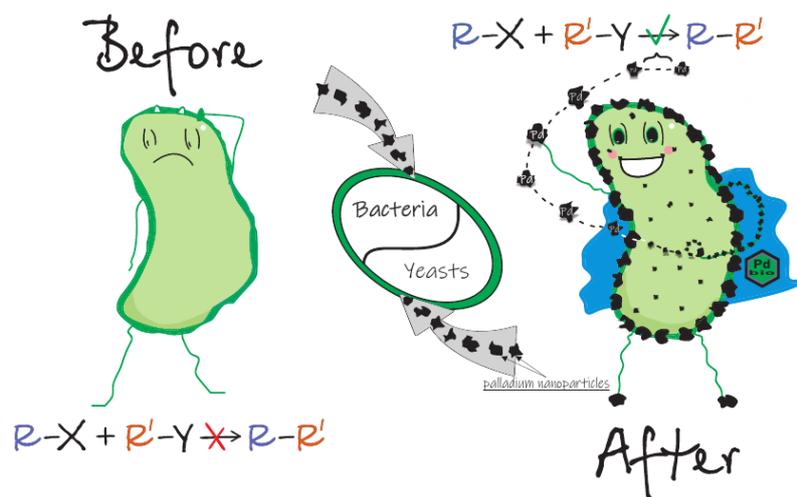


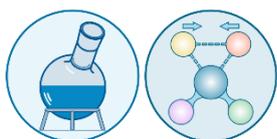
Рисунок 2. Графический абстракт работы.

Установлено, что клетки бактерий *P. yeai* в использованных количествах не взаимодействуют с исходными реагентами и продуктами реакций и не оказывают негативного влияния на ход реакций и последующий анализ полученных продуктов методами ЯМР и газовой хромато-масс-спектрометрии. В ходе экспериментов выявлена частичная миграция палладия с бактериального носителя в реакционную смесь, однако этот процесс не приводил к быстрому снижению каталитической активности.

Также обнаружено, что клетки *P. yeai* способны стабилизировать образующиеся наночастицы палладия, предотвращая их агрегацию и формирование более крупных неактивных частиц. Это дополнительное преимущество предложенного биологического носителя открывает широкие возможности для дальнейшего использования в химическом катализе.

Таким образом, в работе разработан экологически безопасный и эффективный подход к созданию биогридных палладиевых катализаторов на бактериях *P. yeai*, которые могут найти применение в тонком органическом синтезе, обеспечивая высокую эффективность, устойчивость и возможность повторного использования.

Ссылка:



P.V. Rybochkin, R.N. Perchikov, B.Ya. Karlinskii, O.A. Kamanina, V.A. Arlyapov, A.S. Kashin, V.P. Ananikov, Aerobic bacteria-supported biohybrid palladium catalysts for efficient cross-coupling reactions, *J. Cat.*, **2024**, 429, 115238, DOI: [10.1016/j.jcat.2023.115238](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115238)

ПОВЫШЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ БЛАГОДАРЯ СИНЕРГЕТИЧЕСКОМУ ЭФФЕКТУ ЛИГАНДОВ В ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ C-N КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

В работе представлено исследование, направленное на разработку универсальных и эффективных палладиевых каталитических систем для реакций кросс-сочетания, в частности реакции Бахвальда–Хартвига.

В статье было выдвинуто предположение о том, что сочетание N-гетероциклических карбеновых (NHC) и фосфиновых (PR_3) лигандов позволит повысить универсальность палладиевых каталитических систем. С использованием реакции Бахвальда–Хартвига как модельной, было показано, что совместное применение этих лигандов позволяет достичь синергетического эффекта, приводящего к улучшению каталитических свойств по сравнению с системами, содержащими лишь один тип лигандов.

Использование метода машинного обучения позволило выявить ключевые параметры лигандов, влияющие на эффективность катализа. В частности, на основании анализа собранного массива экспериментальных данных было показано, что важнейшими параметрами являются стерические характеристики фосфиновых лигандов, например, величина угла Толмана, а также электронные свойства лигандов, которые могут быть определены численно по данным ЯМР-спектроскопии. Таким образом, с помощью алгоритмов машинного обучения было подтверждено, что сочетание стерически затруднённых и электронно насыщенных лигандов обеспечивает оптимальные условия для высокой эффективности катализа.

A Focus on a key complimentary ligand types

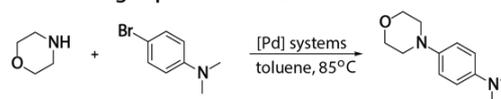


- Electronics
- Sterics
- π -acceptor
- To leave the metal center
- Steric and electronic properties
- Can faciliate the reductive elimination step



- Steric bulk
- Structure flexible
- Easy synthesize
- Asymmetric organometallic catalysis
- Strong σ -donation
- Electronic and steric interactions

B Collecting experimental data



Types of [Pd] systems:

- NHC-PdCl₂-Py + PR₃
- PR₃-PdCl₂-Py
- PR₃-PdCl₂-Py + NHC·HCl
- NHC-PdCl₂-PR₃
- PdCl₂ + PR₃
- PdCl₂ + NHC·HCl
- PdCl₂ + PR₃ + NHC·HCl

NHC = IPr, IMes, IAd, NHC-1, NHC-2, NHC-3
 PR₃ = PPh₃, P(4-methoxyphenyl)₃, PCy₃, JohnPhos, tBuXPhos, SPhos, RuPhos, CyJohnPhos,

C Approaching reaction space with three ML algorithms

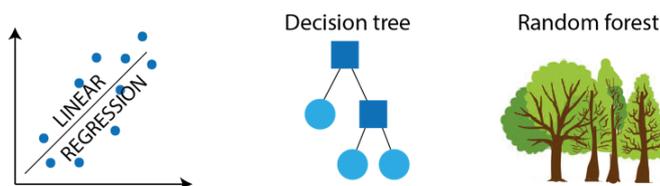
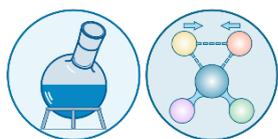


Рисунок 1. (A) Основные комплементарные свойства фосфиновых и NHC-лигандов. (Б) Аминирование по Бахвальду-Хартвику, использованное в качестве модельной реакции для сбора данных в системах различных типов на основе палладия. (С) Три модели машинного обучения, используемые для прогнозирования синергетического эффекта лигандов типа NHC и PR₃.

В работе был предложен новый подход к количественной оценке универсальности каталитических систем через введение индекса универсальности (*generality score*), позволяющего объективно сравнивать различные каталитические системы по их эффективности в широком спектре реакций. С помощью предложенного подхода было установлено, что комбинированные каталитические системы, содержащие одновременно NHC-лиганд и фосфиновый лиганд RuPhos, демонстрируют наивысший индекс универсальности (до 85%), что делает их перспективными кандидатами для широкого применения в органическом синтезе.

Таким образом, в работе был разработан эффективный метод подбора универсальных катализаторов на основе палладия и комбинированных лигандных систем, который открывает широкие перспективы для дальнейшего развития и оптимизации каталитических процессов.

Ссылка:



N.O. Grebennikov, D.A. Boiko, D.O. Prima, M. Madiyeva, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov, Boosting the generality of catalytic systems by the synergetic ligand effect in Pd-catalyzed C-N cross-coupling, *J. Cat.*, **2024**, 429, 115240, DOI: [10.1016/j.jcat.2023.115240](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115240)

МЕХАНИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТРАНСФОРМАЦИЙ КАТАЛИЗАТОРА Pd/NHC ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ 1,2-ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

В работе был детально изучен механизм трансформаций палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (Pd/NHC) в реакции полугидрирования 1,2-дифенилацетилена с использованием молекулярного водорода. Актуальность исследования обусловлена важной ролью таких реакций в современной органической химии, в частности в фармацевтической химии и тонком органическом синтезе, где требуется высокая селективность и экологичность процессов. Использование молекулярного водорода вместо традиционных реагентов для гидрирования имеет важное практическое значение, так как позволяет избежать присутствия в реакционной смеси остатков восстановителя и продуктов его превращений, что значительно облегчает процессы выделения и очистки конечных соединений.

В работе было показано, что под действием молекулярного водорода в условиях реакции Pd/NHC комплексы (в частности, комплекс Pd/BIDI) подвергаются существенным изменениям, образуя «коктейль» каталитически активных соединений, который был исследован с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-HRMS) и электронной микроскопии (TEM и SEM) (рис. 1). Было обнаружено, что образовавшийся «коктейль» включает в себя как молекулярные комплексы металла, так и гетерогенную фазу – осадок, содержащий 18.8 масс.% палладия, и находящиеся в растворе наночастицы палладия со средним размером до 12.1 нм.

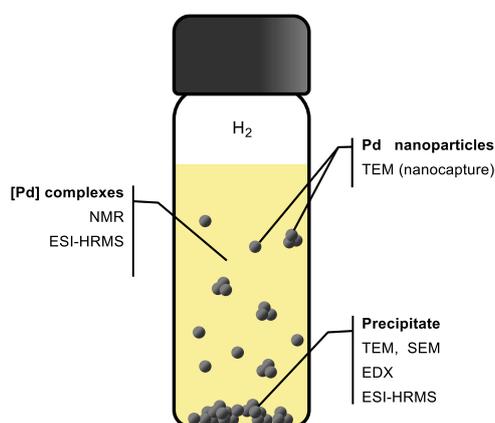


Рисунок 1. Комплекс физико-химических методов, использованных для исследования различных фаз каталитической системы Pd/NHC в реакции гидрирования дифенилацетилена.

Проведённый тест с отделением катализатора (split test) подтвердил «коктейльный» тип катализа в системе Pd/NHC: именно сочетание гомогенных и гетерогенных фаз обеспечивает максимальную эффективность катализа и высокую селективность образования (Z)-стильбена.

Кроме того, методом масс-спектрометрии были идентифицированы промежуточные и конечные палладийсодержащие продукты трансформаций растворённых комплексов, подтверждающие процесс постепенного удаления NHC-лигандов из исходного комплекса (рис. 2). Такие трансформации не приводят к потере каталитической активности, напротив, вновь образованные наночастицы палладия эффективно участвуют в каталитическом процессе.

Также было обнаружено, что введение в реакционную смесь различных оснований существенно влияет на процесс гидрирования. В частности, добавление КОН существенно ускоряло гидрирование за счёт облегчения процессов активации и высвобождения активных каталитических частиц из комплексов Pd/NHC.

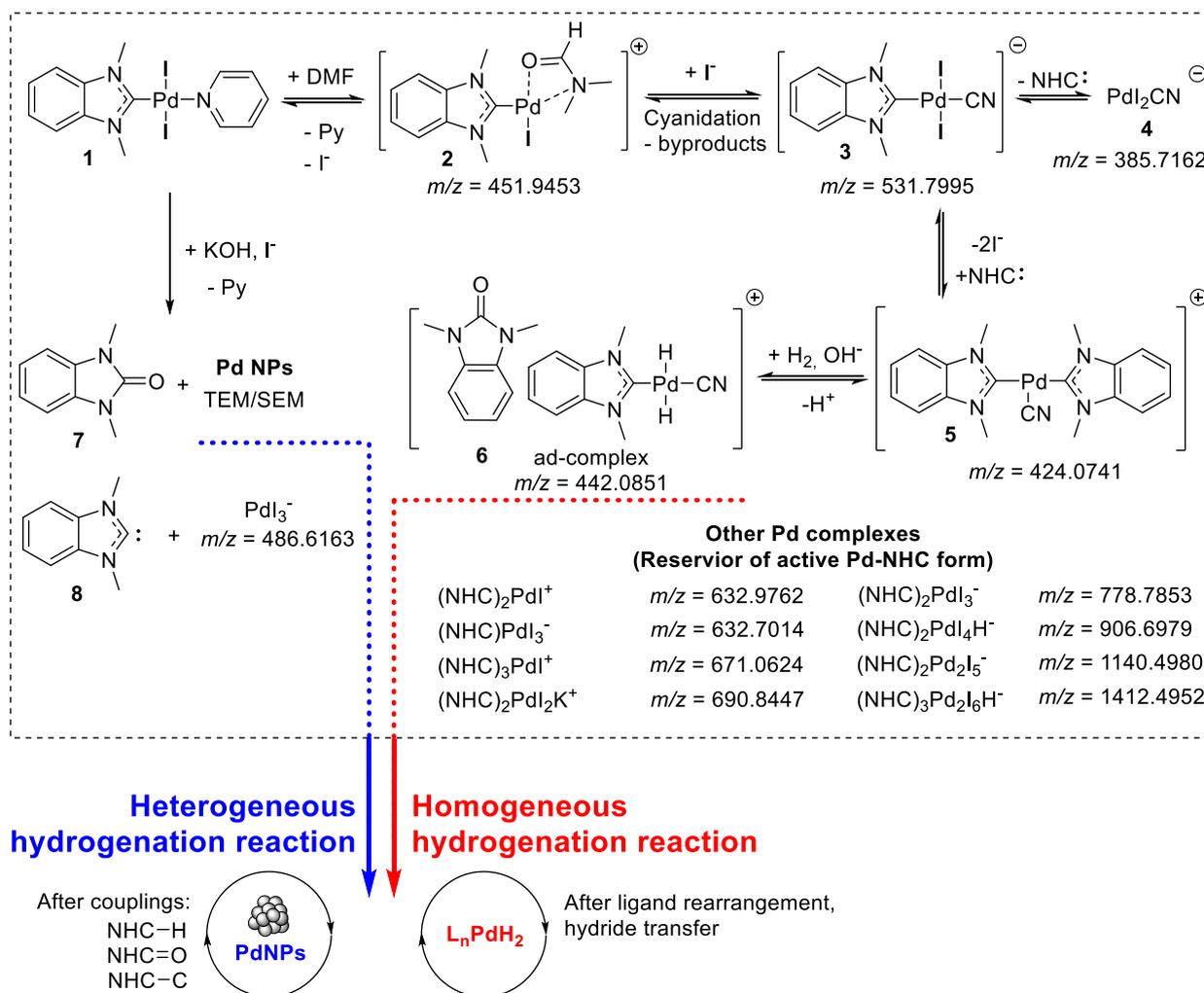
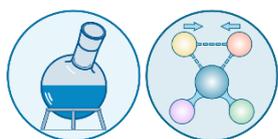


Рисунок 2. Предполагаемая схема превращений комплекса Pd/BIDI (1) в условиях гидрирования (1-10 бар H₂, ДМФА, КОН, 22 °С); все представленные частицы были зафиксированы методом ESI-HRMS при анализе реакционной смеси.

Полученные результаты исследования являются важными для разработки новых высокоэффективных каталитических систем, применимых в различных органических превращениях. Полученные знания о механизмах трансформаций палладиевых комплексов позволяют более рационально подходить к дизайну катализаторов и оптимизации условий реакции.

Ссылка:



E.R. Saybullina, R.M. Mironenko, A.S. Galushko, V.V. Ilyushenkova, R.R. Izmailov, V.P. Ananikov, Mechanistic analysis of transformative Pd/NHC catalyst evolution in the 1,2-diphenylacetylene semihydrogenation using molecular hydrogen, *J. Cat.*, **2024**, 430, 115293, DOI: [10.1016/j.jcat.2024.115293](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115293)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ТРАНСФОРМАЦИИ КОМПЛЕКСОВ Au-NHC И Au-АЛКИНИЛ, А ТАКЖЕ СВЯЗИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

В работе проведено систематическое изучение трансформаций гетеролептических и гомолептических комплексов золота(I) с *N*-гетероциклическими карбеновыми (NHC) и алкинильными лигандами. Эти соединения обладают исключительными каталитическими свойствами и широко используются в гомогенном и гетерогенном катализе, однако механизмы их трансформаций, особенно пути взаимопревращения молекулярных комплексов и наноразмерных частиц золота, остаются малоизученными.

В работе показано, что комплексы золота с NHC- и алкинильными лигандами подвергаются динамическим преобразованиям, приводящим к формированию частиц золота, размер которых варьируется от нескольких нанометров до десятков микрометров. Для изучения этих процессов применены современные аналитические методы, включая ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения с ионизацией электрораспылением и электронную микроскопию, а также моделирование методом теории функционала плотности (DFT).

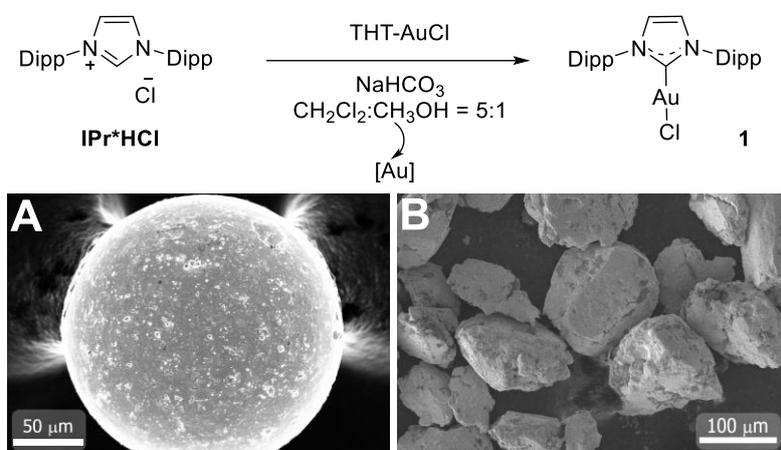


Рисунок 1. Схема синтеза комплекса Au-NHC (сверху) и СЭМ-микрофотографии частиц золота, полученных в различных условиях (внизу). ТНТ – тетрагидротиофен.

Обнаружено, что природа заместителей в NHC-лигандах (таких как IPr, IMes, BIme) существенно влияет на стабильность комплексов и путь их трансформации. Продемонстрировано, что при определённых условиях возможно образование продуктов трёх типов превращений: NHC-H, NHC=O и NHC-S. При этом механизм и путь трансформации зависят от стерических и электронных характеристик исследуемого лиганда.

Особый интерес вызывают процессы, происходящие при взаимодействии молекулярных комплексов золота с поверхностью металлических наночастиц. Впервые продемонстрировано, что карбеновые лиганды способны извлекать («выщелачивать») ионы золота из наночастиц, приводя к образованию гомолептических комплексов золота(I). Этот результат открывает новое направление в изучении динамического поведения золота в каталитических системах и подчёркивает важность исследования взаимных трансформаций частиц и комплексов золота.

Также показано, что образование металлических частиц является важной частью общей картины трансформаций комплексов золота. Разнообразие образующихся наночастиц существенно зависит от условий реакции и структуры исходных комплексов.

ОБШИРНЫЙ НАБОР ДАННЫХ ПО ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Ионные жидкости (ИЖ) - это органические соли с низкой температурой плавления, имеющие широкий спектр применения: от химического синтеза до аккумуляторов, новых материалов и медицины. Несмотря на их потенциал, токсичность ИЖ представляет собой серьезную экологическую и биологическую проблему. ИЖ обладают способностью проникать через липидные бислои, из которых состоят клеточные мембраны всех живых организмов. Амфифильная природа соединений этого класса может быть основным фактором, определяющим высокую биологическую активность многих ИЖ.

В данном исследовании представлен полный массив данных по цитотоксичности 1227 ИЖ, собранный из 151 научной работы и включающий 3837 записей. Для каждой ионной жидкости приведены такие параметры, как название вещества, эмпирическая формула, номер CAS, кодировка SMILES, молекулярная масса, значение цитотоксичности (IC50, EC50 или CC50), условия проведения экспериментов (время инкубации, использованная клеточная линия, методика измерения цитотоксичности) и ссылка на первоисточник данных.

Было обнаружено, что наиболее значимым структурным фактором, определяющим цитотоксичность ионных жидкостей, является длина алкильного заместителя в катионе. Чем длиннее алкильная цепь, тем выше цитотоксичность соединения. Также в работе было выявлено, что тип аниона оказывает существенное влияние на биологическую активность. Наиболее широко в массиве данных представлены ИЖ на основе имидазолия, фосфония, аммония и полизаряженных соединений.

Массив данных по цитотоксичности включает 3837 записей и охватывает данные по 155 клеточным линиям, полученные с использованием 13 различных методов оценки цитотоксичности, таких как MTT, MTS, SRB и WST-1 (рис. 1). Все записи прошли двухступенчатую проверку экспертами в области химии и биологии, что позволило гарантировать высокое качество представленных данных.

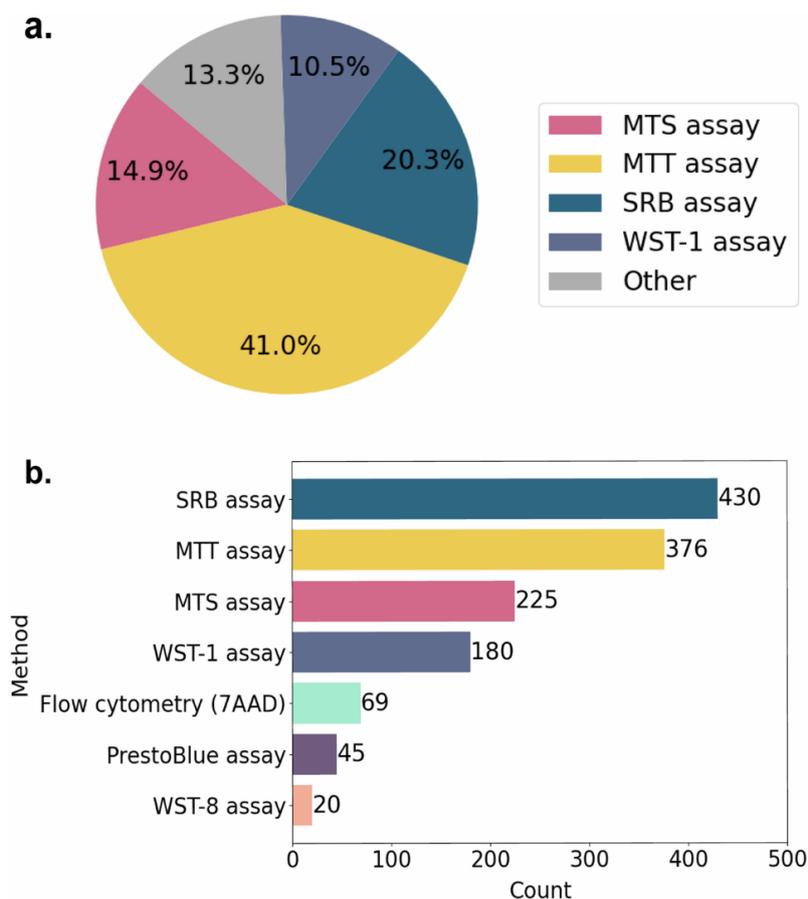
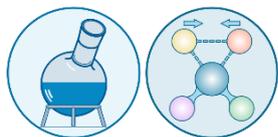


Рисунок 1. Методы, наиболее часто используемые для изучения цитотоксичности (а) всех ИЖ и (б) имидазолиевых ИЖ. Count = количество записей в массиве данных.

Особое внимание уделено детальному описанию экспериментальных условий и различий между результатами, полученными разными исследовательскими группами, что подчеркивает необходимость стандартизированного подхода к изучению токсичности ионных жидкостей. Представленный массив данных является важной основой для проведения QSAR-моделирования и прогнозирования биологической активности новых ИЖ, которая позволит ускорить разработку безопасных и эффективных соединений для разнообразных приложений.

Ссылка:



L.A. Arakelyan, D.M. Arkhipova, M.M. Seitkalieva, A.V. Vavina, L.T. Sahharova, S.K. Kurbanalieva, A.V. Posvyatenko, K.S. Egorova, V.P. Ananikov, A comprehensive dataset on cytotoxicity of ionic liquids, *Scientific Data*, **2024**, 11, 1379, DOI: [10.1038/s41597-024-04190-3](https://doi.org/10.1038/s41597-024-04190-3)

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КАК МЯГКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ АГЕНТЫ

Проблема устойчивости бактерий к антибиотикам представляет серьёзную угрозу современному здравоохранению, снижая эффективность лечения инфекционных заболеваний и способствуя распространению резистентных штаммов. Дополнительную опасность создаёт накопление антисептических средств в окружающей среде, где они разлагаются медленно и могут способствовать развитию антимикробной резистентности. Традиционные «жёсткие» антисептики, характеризующиеся высокой антимикробной активностью и стабильностью, усугубляют данную проблему, поскольку сохраняют своё действие после попадания в экосистему и обладают низкой биоразлагаемостью.

В настоящей работе исследована новая серия амфифильных ионных жидкостей (ИЖ), полученных на основе жирных кислот природного происхождения, с целью создания мягких и эффективных антимикробных средств. Показано, что жирные кислоты, а также их смеси, выделенные из возобновляемых природных источников, таких как стеарин, пальмоядровое и кокосовое масла являются перспективными исходными материалами для синтеза ионных жидкостей с функционализированной алкильной цепью. Такие структуры позволяют эффективно разрушать клеточные мембраны бактерий, но при этом легче разлагаются в окружающей среде благодаря присутствию сложноэфирных групп, подверженных гидролизу.

Синтезированные соединения включали различные катионные центры (имидазолиевый, пиридиниевый, холиниевый) и алкильные заместители C10–C17, что позволило систематически изучить влияние молекулярного строения на их биологические и физико-химические свойства. Длина линкера между катионным центром и алкильной цепью также оказывает значительное влияние на стабильность ИЖ, их температуру плавления и взаимодействие с биологическими мембранами.

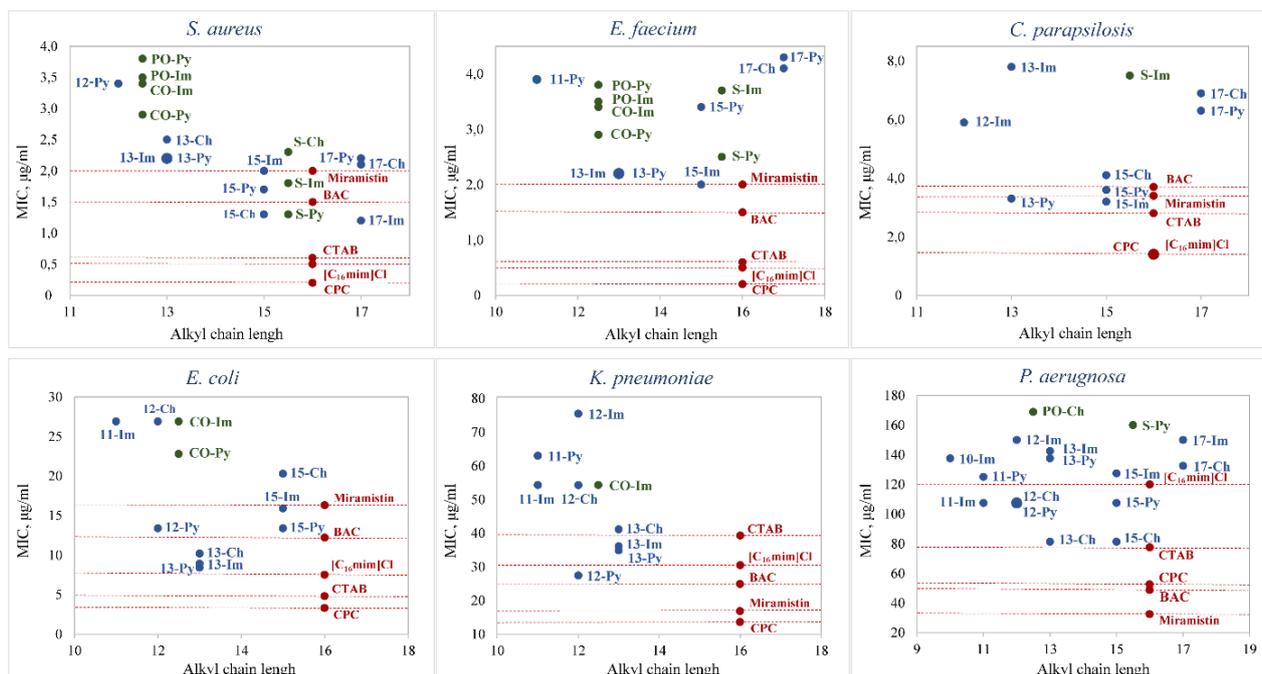


Рисунок 1. Сравнение МИК (мкг/мл) наиболее активных ИЖ и их смесей со стандартами для различных бактериальных штаммов и грибов. ИЖ обозначены синим, их смеси — зелёным, а коммерческие антимикробные препараты (стандарты) — красным. Красная пунктирная линия указывает уровни МИК для стандартов.

Проведённые эксперименты показали, что соединения с цепями средней длины (C12, C13 и C15) продемонстрировали наибольшую антимикробную активность против различных бактерий и грибов, включая устойчивые штаммы (рис. 1). Их эффективность сравнима с коммерческими антисептиками,

такими как хлорид бензалкония и мирамистин. Установлено, что смеси ИЖ, синтезированные непосредственно из природных масел без предварительного выделения отдельных жирных кислот, демонстрируют значительную антимикробную активность, что подтверждает возможность использования недорогого природного сырья для производства данных веществ. Среди смесей ионных жидкостей наибольшую активность продемонстрировали соединения, полученные из кокосового масла.

Синтезированные ионные жидкости обладают низкой цитотоксичностью в отношении нормальных клеток НЕК293Т, что значительно отличает их от коммерческих антисептиков (рис. 2).

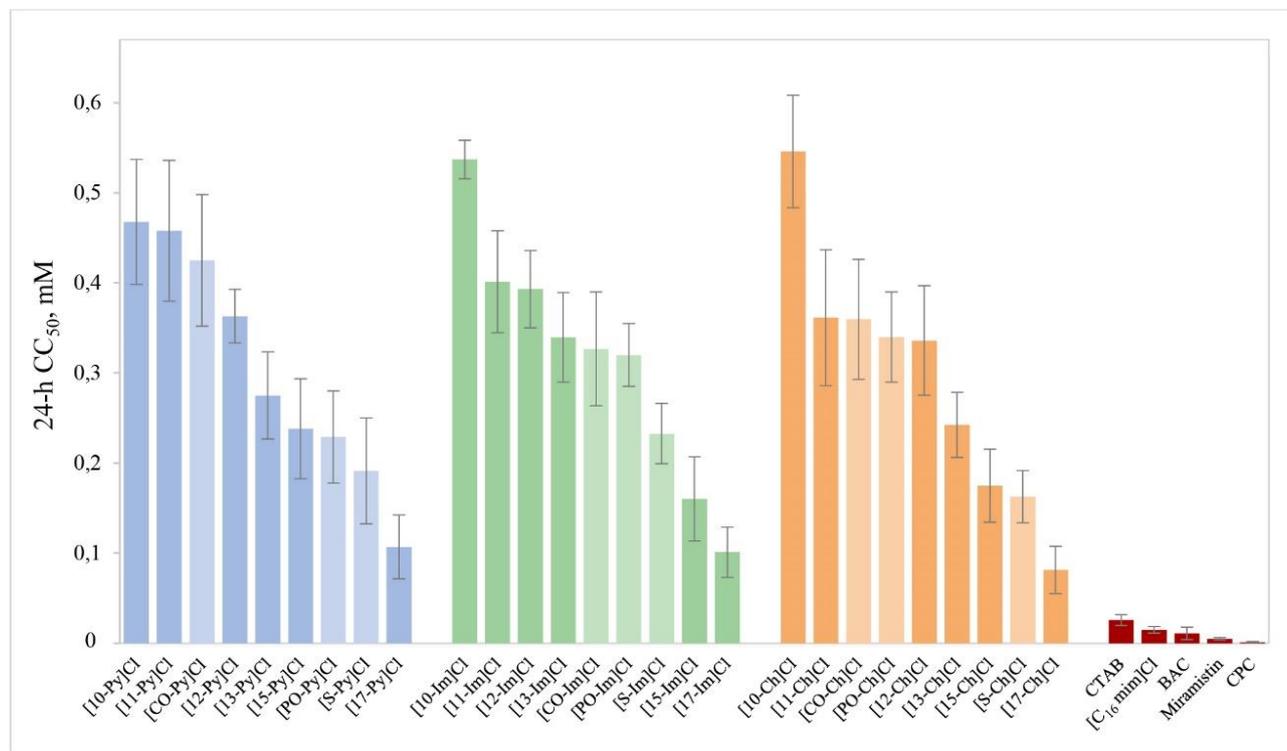
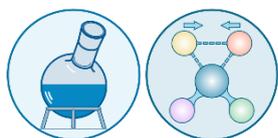


Рисунок 2. Цитотоксичность ИЖ, полученных из жирных кислот, их смесей и стандартов в клетках НЕК293Т; для каждого соединения приведены 95 % доверительные интервалы.

Таким образом, в результате проведённого исследования разработан эффективный подход к получению новых амфифильных веществ с широким спектром антимикробной активности, низкой токсичностью и высокой биоразлагаемостью, что делает их перспективными для применения в медицине и других областях, требующих безопасных антимикробных средств.

Ссылка:



A.V. Vavina, M.M. Seitkalieva, E.N. Strukova, V.P. Ananikov, Fatty acid-derived ionic liquids as soft and sustainable antimicrobial agents, *J. Mol. Liq.*, **2024**, 410, 125483, DOI: [10.1016/j.molliq.2024.125483](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125483)

КРОСС-ДИСЦИПЛИНАРНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОРМОСИЛ/ФЕРМЕНТНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ УЛУЧШЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

В данной работе предложен новый подход к разработке кросс-дисциплинарных биосенсоров для обнаружения глюкозы на основе гибридных нанокомпозитных материалов. Мониторинг уровня глюкозы представляет критически важную задачу в медицине, биотехнологических процессах, пищевой промышленности и многих химических производствах, где точность, скорость и простота анализа имеют первостепенное значение. Несмотря на наличие множества существующих методов анализа, потребность в высокочувствительных, быстрых и селективных биосенсорах остается актуальной.

В работе впервые представлен материал на основе редокс-активных полимеров, включающих матрицу из оксидов кремния (силоксановую матрицу, созданную методом золь-гель-синтеза с использованием (3-аминопропил)триэтоксисилана (APTES) и тетраэтоксисилана (TEOS)), ковалентно связанную с медиаторами электронного транспорта феназинового ряда (нейтральный красный). Материал дополнительно модифицирован многостенными углеродными нанотрубками, обеспечивающими формирование проводящего каркаса и повышение электронной проводимости матрицы (рис. 1).

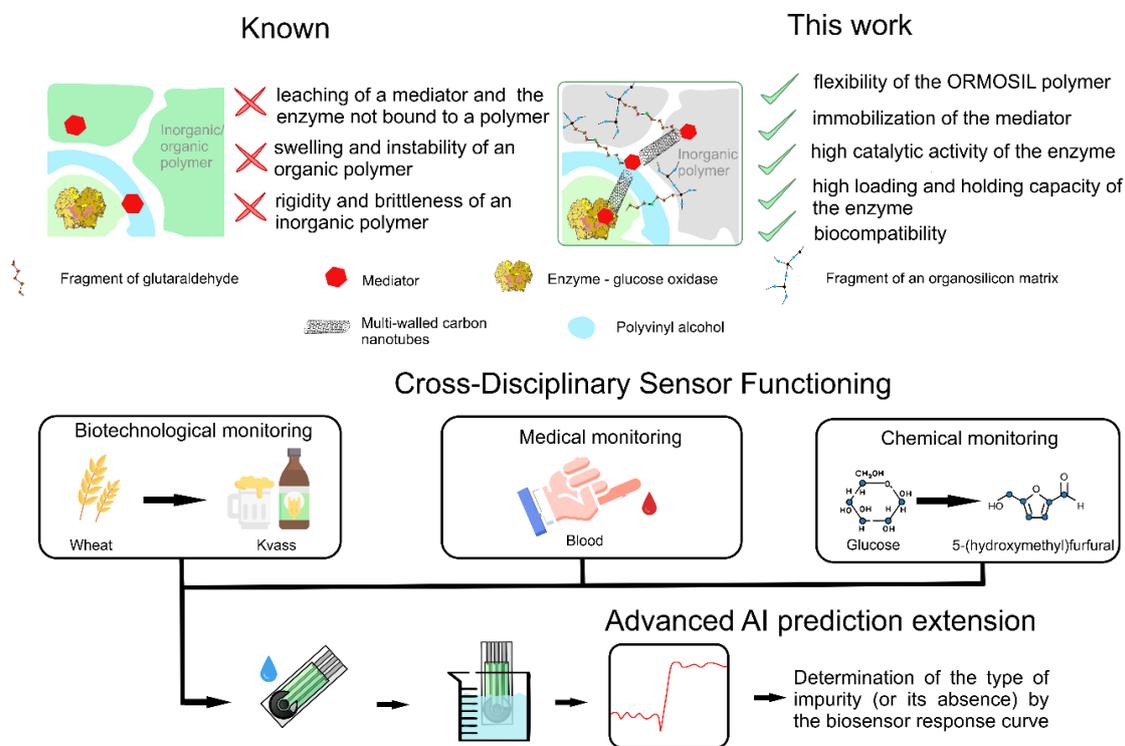


Рисунок 1. Основные преимущества нанокомпозитного ОРМОСИЛ/ферментного материала на основе кремнийорганической матрицы, ковалентно связанной с медиатором и содержащей включения углеродных нанотрубок, а также возможности практического применения биосенсора для определения содержания глюкозы, модифицированного предложенным материалом. Создано с использованием ресурсов Flaticon.com.

Разработанный материал характеризовался с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, лазерной конфокальной сканирующей микроскопии, циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Благодаря комплексному аналитическому подходу и математическому моделированию была определена оптимальная композиция материалов, обеспечивающая максимальную чувствительность и минимальное сопротивление переноса заряда. Важной особенностью созданного биосенсора является низкий предел детектирования глюкозы (0,003 мМ),

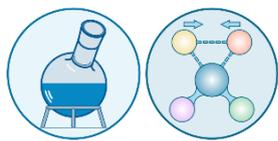
широкий линейный диапазон определяемых концентраций (от 0,01 до 0,92 мМ) и высокая операционная стабильность с измерений (1,9%).

Авторами впервые предложена методология отбора наиболее эффективных биоэлектрохимических медиаторных систем, основанная на комплексном анализе кинетических характеристик взаимодействия фермента, медиатора и электродной поверхности. Показано, что использование многостенных углеродных нанотрубок способствует сохранению высокой биологической активности глюкозооксидазы и эффективности электронного переноса.

Разработанный сенсор был успешно апробирован в различных областях применения – медицине, биотехнологиях и химическом производстве, – показав высокую корреляцию с традиционными методами анализа. Кроме того, предложен подход с применением машинного обучения для автоматического распознавания мешающих примесей по форме биосенсорного отклика, что значительно расширяет возможности практического использования данной технологии.

Таким образом, полученные результаты открывают перспективы для создания нового поколения биосенсоров для определения содержания глюкозы с улучшенными аналитическими характеристиками, что имеет большое значение для диагностики диабета, мониторинга биотехнологических процессов и контроля качества в пищевой промышленности.

Ссылка:



L.S. Kuznetsova, K.D. Ivanova, E.A. Lantsova, E.A. Saverina, A.S. Kharkova, C. Guetnga, M.S. Lipkin, O.A. Kamanina, T.V. Kozlova, N.M. Popova, A.A. Savishcheva, T.V. Losev, D.R. Bekmansurov, V.A. Chaliy, M.G. Medvedev, A.N. Vereshchagin, V.A. Arlyapov, V.P. Ananikov, Cross-Disciplinary Glucose Biosensors: An ORMOSIL/Enzyme Material for Enhanced Detection, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6, 20, 12405–12419, DOI: [10.1021/acsapm.4c01394](https://doi.org/10.1021/acsapm.4c01394)

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ R-NHC-СОЧЕТАНИЯ В УСЛОВИЯХ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

В работе впервые было проведено количественное определение продуктов трансформации палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (Pd/NHC), образующихся в условиях каталитических реакций, методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС) и спектроскопии ЯМР. Важность изучения путей трансформации таких комплексов обуславливается их широким применением в современном тонком органическом синтезе. Установление путей трансформации Pd/NHC комплексов и их влияния на протекание целевой реакции позволит проводить каталитические превращения более эффективно. Механизмы трансформаций Pd/NHC, особенно при низких загрузках (менее 1 мол.%), до настоящего времени оставались недостаточно изученными из-за ограничений традиционных аналитических методов (ЯМР-, ИК-спектроскопия, спектроскопия в УФ и видимой области, газовая хромато-масс-спектрометрия и жидкостная хроматография).

В работе было показано, что метод ИЭР-МС с использованием дейтерированных продуктов R-NHC-сочетания (H-NHC, Ph-NHC и O-NHC) в качестве внутренних стандартов позволяет проводить количественный мониторинг превращений каталитических систем Pd/NHC даже при низких загрузках комплекса металла (до 0,005 мол.%). Впервые была продемонстрирована возможность количественного определения продуктов трансформации комплексов Pd/NHC в реакциях Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферного гидрирования алкинов.

В работе было показано, что в условиях реакции Мизороки-Хека продукты Ph-NHC- и H-NHC-сочетания формируются быстро на начальной стадии реакции, после чего происходит постепенное снижение их концентрации, что связано с последующими трансформациями этих промежуточных соединений. В противоположность этому, концентрация продуктов O-NHC-сочетания нарастает постепенно на протяжении всего периода реакции. Эти кинетические закономерности были объяснены механизмами быстрого и медленного высвобождения лигандов из исходных комплексов типа PEPPSI.

В условиях реакции Соногаширы основными продуктами трансформации были продукты Ph-NHC- и H-NHC-сочетания. Превращения комплексов по пути O-NHC-сочетания в условиях реакции Соногаширы не наблюдалось.

В условиях реакции трансферного гидрирования алкинов основным продуктом трансформации комплексов был продукт O-NHC-сочетания. Интересным наблюдением было образование продукта Ph-NHC-сочетания. Предполагаемый механизм процесса изображен на Схеме 1.

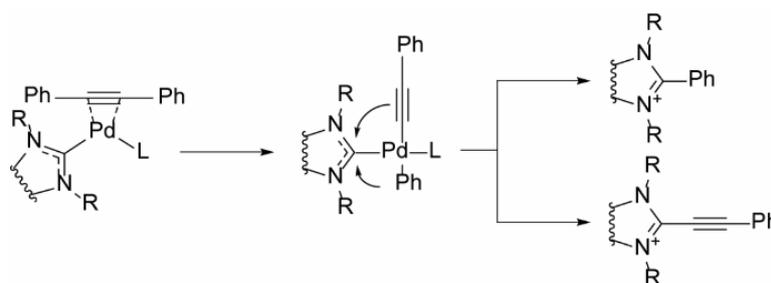


Схема 1. Предполагаемый путь образования продукта Ph-NHC-сочетания в условиях реакции трансферного гидрирования фенилацетилена.

Метод ИЭР-МС позволил также провести кинетические исследования трансформаций Pd/NHC комплекса в реальных каталитических условиях реакции Мизороки-Хека и выявить зависимости между структурой лиганда, стабильностью комплекса и его каталитической активностью.

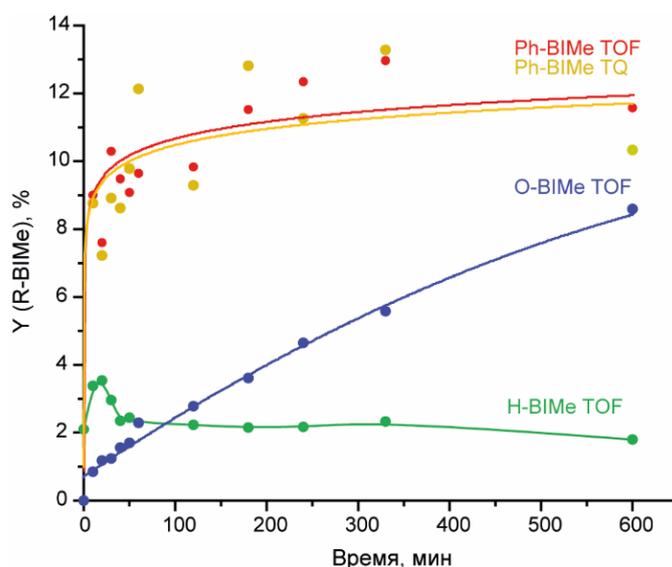
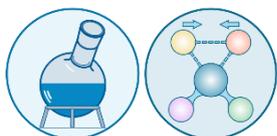


Рисунок 1. Кинетические кривые образования продуктов H-BIMe-, Ph-BIMe- и O-BIMe-сочетания из комплекса Pd/BIMe в условиях реакции Мизороки-Хека, полученные методом масс-спектрометрии с времяпролетным масс-анализатором (TOF) и тройным квадрупольным масс-анализатором (TQ).

Впервые было продемонстрировано, что даже при минимальных концентрациях Pd (до 0,005 мол.%) можно количественно описывать пути разложения катализатора и получать важную информацию о поведении системы в реальных каталитических условиях.

Таким образом, в работе был предложен новый высокочувствительный аналитический подход, который существенно расширяет возможности изучения механизмов каталитических процессов и способствует дальнейшему совершенствованию и оптимизации каталитических систем.

Ссылка:



E.D. Patil, J.V. Burykina, D.B. Eremin, D.A. Boiko, K.E. Shepelenko, V.V. Ilyushenkova, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov, Quantitative Determination of Active Species Transforming the R-NHC Coupling Process under Catalytic Conditions, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 6, 2967–2976, DOI: [10.1021/acs.inorgchem.3c03614](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03614)

СТРУКТУРА И ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt₂dba₃ И Pd₂dba₃ В РАСТВОРЕ

Проведено детальное исследование структуры и динамического поведения комплексов трис(дибензилиденацетон)диплатины (Pt₂dba₃) и трис(дибензилиденацетон)дипалладия (Pd₂dba₃) в растворе. Данные соединения являются важными источниками металлов Pt(0) и Pd(0) и используются в катализе и материаловедении. Было показано, что комплекс Pt₂dba₃ содержит три мостиковых дибензилиденацетоновых лиганда (dba) в s-цис,s-транс, s-транс,s-цис, и s-транс,s-транс конформациях. Каждый атом Pt в соединении координирован с двумя олефиновыми фрагментами в s-транс и одним олефиновым фрагментом в s-цис конформациях.

В ¹H спектрах ЯМР комплексов Pt₂dba₃ и Pd₂dba₃ обнаружен химический обмен между сигналами олефиновых протонов различных лигандов dba, что указывает на быстрые структурные перегруппировки комплексов. Механизм перегруппировок был определен в рамках молекулярного моделирования и соответствует двум последовательным вращениям двугранных углов, образованных двойной связью C=C и карбонильной группой C=O лиганда dba. Первое вращение приводит к изменению конформации dba лиганда с s-транс,s-транс на s-цис,s-транс и образованию нестабильного изомера Pt₂dba₃. Вращение второго двугранного угла дает исходный изомер (рис. 1). Первое вращение является лимитирующей стадией с энергией активации 21,1 ккал/моль. Помимо ротационного механизма, были рассмотрены диссоциативный и полудиссоциативный пути реакции, для которых изменение конформации лиганда происходило после его полной или частичной диссоциации. Рассчитанные энергии активации данных превращений имели слишком высокие значения для быстрых перегруппировок, протекающих при комнатной температуре, однако частичная или полная диссоциация лиганда может реализовываться при распаде комплексов.

Значения энергий активации динамических превращений, определенные методом спектроскопии ЯМР составили 19,9 ± 0,2 ккал/моль для комплекса Pt₂dba₃ и 17,9 ± 0.2 ккал/моль для палладиевого аналога, что хорошо согласуется с расчетными данными.

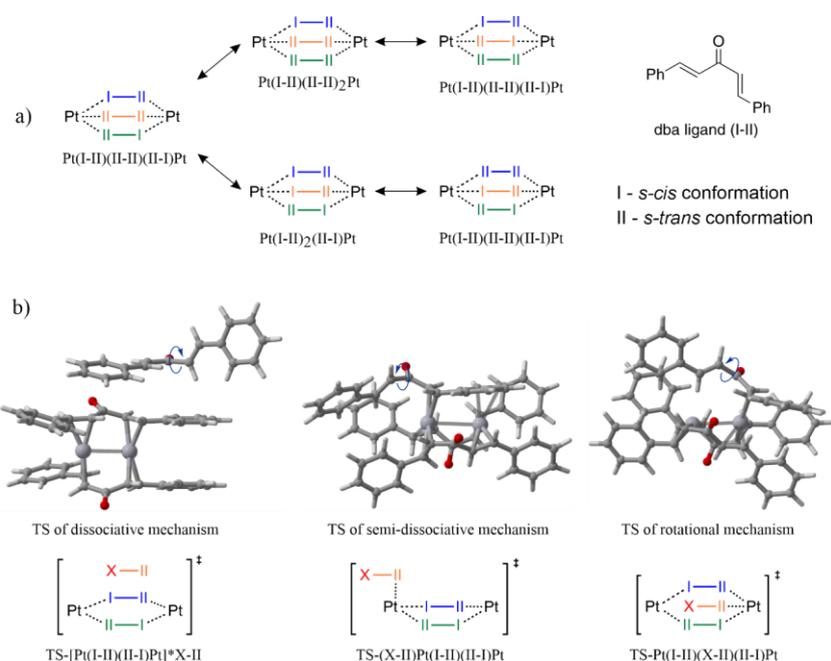
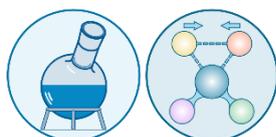


Рисунок 1. а) Динамические перегруппировки комплекса Pt₂dba₃. б) Структуры переходных состояний изомеризации Pt₂dba₃, протекающей по трем различным механизмам.

Ссылка:



N.S. Kulikovskaya, E.E. Ondar, A.M. Perepukhov, A.Yu. Kostyukovich, R.A. Novikov, V.P. Ananikov, Structure and Dynamic Rearrangements of the Pt₂dba₃ and Pd₂dba₃ Complexes in Solution, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 23, 10527–10541, DOI: [10.1021/acs.inorgchem.4c00803](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00803)

ИОНИЗИРУЮЩИЕСЯ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ АНИОННЫЕ ННС-ЛИГАНДЫ В ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ АРИЛХЛОРИДОВ

Арилхлориды обычно рассматриваются в качестве недорогих и легкодоступных реагентов во многих реакциях арилирования, катализируемых комплексами палладия. Однако, в отличие от арилбромидов или арилоидов, каталитические превращения с участием арилхлоридов более труднореализуемые из-за более высоких энергетических барьеров стадии окислительного присоединения (ОА).

В настоящей работе предложен новый подход к дизайну N-гетероциклических карбеновых (NHC) лигандов, значительно повышающих эффективность и производительность каталитических систем на основе палладия в реакциях с участием арилхлоридов. Разработанный подход основан на синергическом эффекте стерических параметров и анионного характера 1,2,4-триазол-5-илиденовых лигандов, содержащих в структуре NH-кислотную арил(алкил)аминогруппу, способную легко ионизироваться в щелочной среде. Экспериментальные исследования и расчёты методом теории функционала плотности (DFT) показали, что депротонирование таких лигандов приводит к существенному увеличению электронодонорной способности NHC по отношению к металлическому центру, и как следствие, облегчению окислительного присоединения арилхлорида. Оптимизированный лиганд ATPr, содержащий объёмные 2,6-диизопропилфенильные группы, показал превосходную каталитическую активность в реакциях Сузуки-Мияуры, α -арилирования кетонов и реакции Бухвальда-Хартвига с участием трудноактивируемых арилхлоридов и существенно опередил в каталитической гонке комплексы на основе электронейтральных лигандов близкого строения (например, IPr).

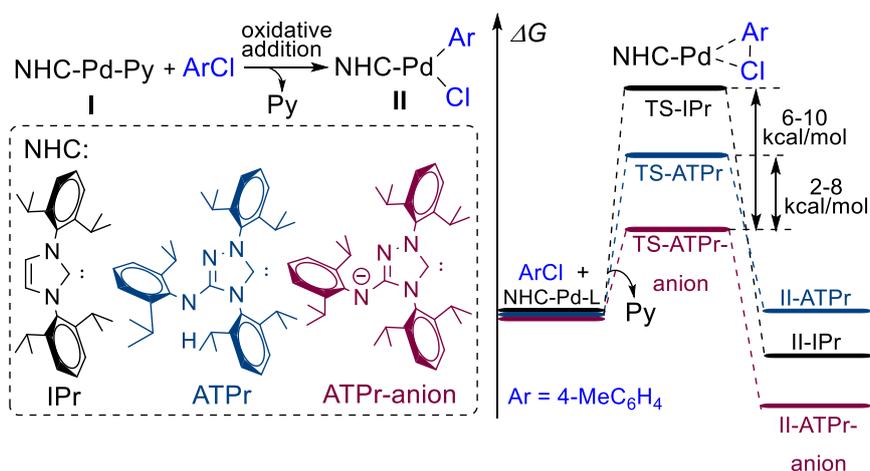
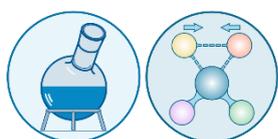


Рисунок 1. Энергетические барьеры стадии окислительного присоединения арилхлорида к комплексам Pd/NHC с лигандами типа ATPr, ATPr-anion и IPr.

Более детальное изучение влияния ионизации на энергетические барьеры ключевых стадий окислительного присоединения и восстановительного элиминирования (RE) также показали, что кроме наблюдаемого ускорения реакции Сузуки-Мияуры вследствие облегчения стадии ОА, анионная природа NHC-лиганда может приводить к увеличению барьера RE в реакциях Бухвальда-Хартвига и α -арилирования кетонов, что требует учета при разработке высокоэффективных каталитических систем. В ходе исследования были оптимизированы условия реакций и подтверждена эффективность применения предложенного лиганда ATPr в синтезе разнообразных биарильных соединений, содержащих функциональные и фармакофорные группы. Целевые продукты были получены с выходами от хороших до отличных.

Полученные в данной работе результаты открывают перспективы для дальнейших исследований и расширения области применения анионных NHC-лигандов в синтезе важных органических соединений.

Ссылка:



A.Yu. Chernenko, V.A. Baydikova, V.V. Kutyrev, A.V. Astakhov, M.E. Minyaev, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov, Base-Ionizable Anionic NHC Ligands in Pd-catalyzed Reactions of Aryl Chlorides, *ChemCatChem*, **2024**, 16, 5, e202301471, DOI: [10.1002/cctc.202301471](https://doi.org/10.1002/cctc.202301471)

ПРЯМОЙ МЕТОД ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МАНИПУЛЯЦИЙ В МИКРОМАСШТАБЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ В СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С НАБЛЮДЕНИЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

В работе на примере микроструктурированной смеси на основе ионной жидкости был продемонстрирован новый подход для изучения процессов на границе раздела фаз жидкость-жидкость на микроуровне с использованием средств прямого воздействия на жидкий образец и одновременного наблюдения с помощью метода электронной микроскопии в режиме реального времени.

Исследование процессов на границе раздела фаз в объектах «мягкой материи» (soft matter) является важным направлением в материаловедении, химии и науках о жизни, однако применение традиционных методов электронной микроскопии для изучения подобных явлений ограничено из-за условий высокого вакуума в камере электронного микроскопа и радиолитического действия электронного пучка. В работе было показано, что использование вакуум-стабильных ионных жидкостей и специально подобранных щадящих условий анализа позволяет эффективно преодолевать эти ограничения и проводить наблюдение морфологии чувствительных жидкофазных образцов с подвижной границей раздела фаз жидкость-жидкость. В частности, в работе была предложена оптимальная конфигурация оборудования для проведения наблюдений: электронный микроскоп, оснащённый катодом с холодной полевой эмиссией и внутрилинзовым детектором вторичных электронов.

Помимо непосредственного наблюдения межфазных границ методом электронной микроскопии, разработанный метод также допускает одновременное применение локализованного с микрометровой точностью механического и электрического воздействия на жидкие образцы с использованием пьезоэлектрического манипулятора (рис. 1).

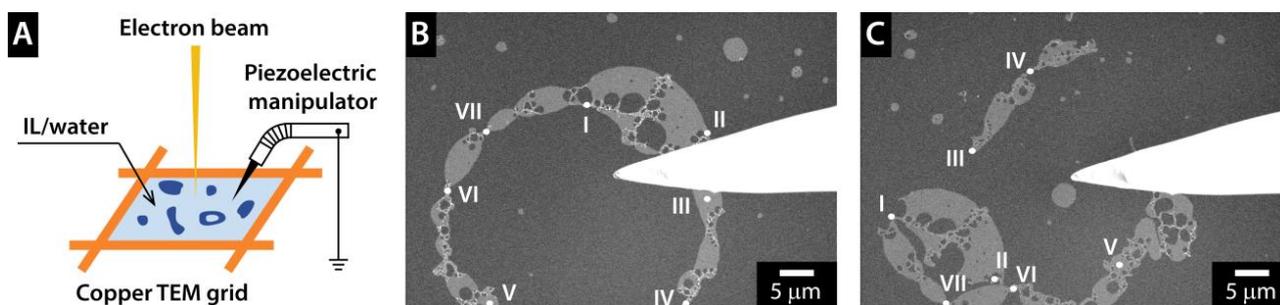
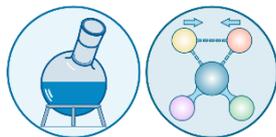


Рисунок 1. Схематическое изображение установки для механического воздействия на жидкий образец в условиях камеры электронного микроскопа (А) и СЭМ-изображения зонда пьезоэлектрического манипулятора на фоне микроструктурированного жидкого образца до (В) и после (С) осуществления воздействия. Римскими цифрами обозначены опорные точки на образце.

С помощью данного метода, применённого в отношении микроструктурированной смеси ионной жидкости $[C_4mim][BF_4]$ с водой, удалось изучить факторы, влияющие на стабильность морфологии микродоменов, образующихся в данной смеси, и осуществить непосредственное манипулирование этими микрообъектами. В ходе экспериментов было обнаружено, что механическое воздействие на жидкий образец позволяет локально изменять морфологию и структуру микродоменов, образованных водой в ионной жидкости за счёт перестройки сетки водородных связей, а приложение определённой разности потенциалов к образцу приводит к перераспределению фаз по поверхности образца благодаря электрокинетическим эффектам.

В целом, предложенный в работе подход позволяет существенно расширить возможности электронной микроскопии для исследования динамических жидкофазных систем, обеспечивая не только высокое пространственное разрешение и возможность проведения измерений в режиме реального времени, но и предоставляя уникальную возможность управления морфологией исследуемых объектов на микроуровне непосредственно в ходе наблюдения. Полученные результаты имеют широкие перспективы применения для дальнейших исследований объектов «мягкой материи» и развития возможностей манипуляции их микроструктурой.

Ссылка:

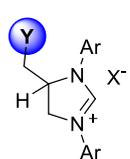


A.S. Kashin, V.P. Ananikov, Direct method for microscale manipulation at liquid-liquid interfaces in ionic liquid media with real-time electron microscopy observation, *J. Ionic Liq.*, **2024**, 4, 2, 100116, DOI: [10.1016/j.jil.2024.100116](https://doi.org/10.1016/j.jil.2024.100116)

4-ГАЛОГЕНМЕТИЛ-ЗАМЕЩЁННЫЕ СОЛИ ИМИДАЗОЛИЯ: УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

Статья посвящена исследованию новых функционализированных *N,N*-диарилимидазолиевых солей, содержащих галогенметильные группы в положении 4 имидазольного цикла, как перспективных реагентов для синтеза новых функциональных предшественников *N*-гетероциклических карбенов (NHC). NHC и их протонированные формы (имидазол(ин)иевые соли) находят широкое применение в катализе, материаловедении и медико-биологических исследованиях. Введение функциональных групп, особенно в положения 4 и 5 имидазольного ядра, позволяют существенно варьировать электронные и стерические свойства NHC-лигандов, что существенно влияет на их каталитическую и биологическую активность. Разработка доступных и высокоактивных функционализированных солей имидазол(ин)ия является актуальной задачей.

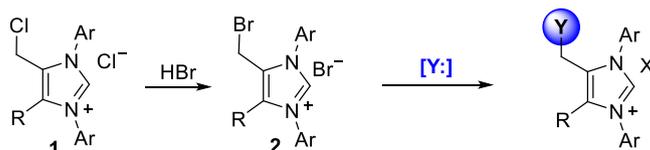
A. Imidazoline series (known):



Y = OR, NR₂
proligands for water soluble, polymer-supported and biohybrid M/NHC catalysts (M = Ru, Rh, Au)

Y = I
potential precursors for broad applications
Y = C₆F₅B⁻
proligands for anionic M/NHC complexes (M = Rh, Au, Cu)

B. Imidazole series (this work):



- Easy access to starting compounds
- Enhanced reactivity of BrCH₂-group in **2**
- Diversity of **Y**

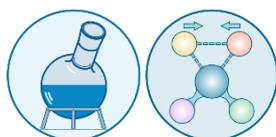
Y = NR₂, NHR, OR, O(CO)R, S(Het), SC(NH₂)₂⁺

Рисунок 1. Синтез 4-YCH₂-функционализированных солей имидазол(ин)ия.

В работе предложен простой и эффективный способ получения новых 4-бром- и 4-иодметильных имидазолиевых солей путем замещения атома хлора в хлорметильной группе. Полученные 4-бромметильные имидазолиевые соли обладают существенно более высокой активностью в реакциях нуклеофильного замещения, что позволило получить ряд новых, ранее недоступных 4-CH₂-Y (Y = NR₂, NHR, OR, O(CO)R, S(Het), SC(NH₂)₂) функционализированных NHC-пролигандов. Возможность использования полученных азолиевых солей в качестве предшественников лигандов для металлокомплексного катализа была продемонстрирована на примере синтеза новых комплексов Pd/NHC и Au/NHC.

Таким образом, предложенные методы значительно расширяют синтетические возможности и открывают перспективы использования функционализированных имидазолиевых солей в различных областях, включая разработку новых катализаторов и биомедицинских материалов.

Ссылка:



D.V. Pasyukov, M.A. Shevchenko, M.E. Minyaev, V.M. Chernyshev, V.P. Ananikov, 4-Halomethyl-Substituted Imidazolium Salts: A Versatile Platform for the Synthesis of Functionalized NHC Precursors, *Chem. Asian J.*, **2024**, 19, 24, e202400866, DOI: [10.1002/asia.202400866](https://doi.org/10.1002/asia.202400866)

СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $(\text{NHC}_F)\text{PdCl}_2\text{Py}$ И $(\text{NHC}_F)\text{Ni}(\text{Cp})\text{Cl}$: ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ NHC -ЛИГАНДОВ И ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ

В работе проведено систематическое исследование новых координационных соединений палладия и никеля, содержащих *N*-гетероциклические карбеновые (NHC) лиганды с фторированными фенильными заместителями (рис. 1). Актуальность исследования определяется значимой ролью NHC -лигандов в современной координационной химии и гомогенном катализе, где их электронные свойства оказывают непосредственное влияние на реакционную способность, селективность и термодинамическую стабильность соответствующих металлокомплексов. В рамках работы были синтезированы комплексы Pd/NHC_F и Ni/NHC_F , в которых варьировались количество и положение атомов фтора в ароматических кольцах NHC -лигандов для детального анализа влияния электронных характеристик на взаимодействие металлов с лигандами, а также на каталитическую активность полученных соединений.

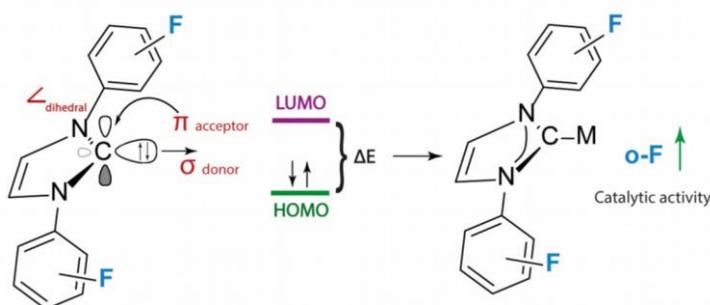


Рисунок 1. Электронное строение комплексов.

В ходе исследования было установлено, что электронодонорные и электроноакцепторные свойства NHC -лигандов могут быть эффективно модулированы путем введения атомов фтора в различные положения ароматического кольца. Все полученные комплексы были подробно охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Это позволило установить их точный состав, структуру и особенности молекулярной организации.

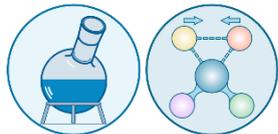
В работе было выявлено, что введение атомов фтора оказывает существенное влияние как на геометрические параметры, так и на электронные свойства металлокомплексов. В частности, показано, что расположение атомов фтора в орто-положениях ароматических колец приводит к значительному увеличению двугранного угла между фенильными и имидазольными фрагментами. Такая структурная перестройка способствует стабилизации связи металл–лиганд, что, в свою очередь, повышает каталитическую активность данных соединений в реакциях гидротииолирования алкинов.

Было проведено детальное изучение оптических и электрохимических свойств полученных комплексов никеля с фторированными NHC -лигандами. Установлено, что введение атомов фтора вызывает сдвиг максимумов поглощения и люминесценции в коротковолновую область спектра. Кроме того, продемонстрировано, что количество и положение фторных заместителей оказывают значительное влияние на энергию граничных молекулярных орбиталей (HOMO и LUMO), что определяет фотолюминесцентные и электрохимические характеристики полученных соединений.

В работе также было показано, что комплексы никеля с различными фторированными NHC -лигандами демонстрируют неоднородную каталитическую активность в реакциях гидротииолирования. Наибольшую эффективность проявили комплексы с двумя заместителями, расположенными в орто- и мета-положениях ароматических колец. Данное явление объясняется оптимальным сочетанием электронных и стерических свойств лигандов, обеспечивающих высокую активность и селективность в каталитических процессах.

Таким образом, в рамках данного исследования впервые систематически изучено влияние электронных свойств фторированных *NHC*-лигандов на структурные, каталитические и физико-химические характеристики комплексов палладия и никеля. Полученные результаты открывают новые перспективы для направленного дизайна высокоэффективных металлокомплексов, пригодных для широкого применения в органическом синтезе.

Ссылка:



R.O. Pankov, I.R. Tarabrin, A.G. Son, M.E. Minyaev, D.O. Prima, V.P. Ananikov, Synthesis and comparative study of $(\text{NHC}_f)\text{PdCl}_2\text{Py}$ and $(\text{NHC}_f)\text{Ni}(\text{Cp})\text{Cl}$ complexes: investigation of the electronic properties of NHC ligands and complex characteristics, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 12503–12518, DOI: [10.1039/D4DT01304B](https://doi.org/10.1039/D4DT01304B)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД–УГЛЕРОД, УГЛЕРОД–ГЕТЕРОАТОМ И ГЕТЕРОАТОМ–ГЕТЕРОАТОМ, ПРОТЕКАЮЩИХ В КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ(II)

Восстановительное элиминирование – одна из основных стадий в металлокомплексном катализе. В данной работе выполнен теоретический анализ процессов восстановительного элиминирования для широкого ряда комплексов палладия(II), как симметричного строения $(R)_2Pd(L)_2$, $(X)_2Pd(L)_2$, так и несимметричного строения $(R)(R')Pd(L)_2$, $(R)(X)Pd(L)_2$ ($R = Me, Vi, Ph, Eth$; $X = OMe, SMe, SeMe$ и т.д.). Такие реакции приводят к образованию связей углерод–углерод (C–C), углерод–гетероатом (C–X), гетероатом–гетероатом (X–X) и имеют ключевое значение в органическом синтезе, так как используются для получения сложных химических соединений, применяемых в производстве лекарственных препаратов, новых материалов и промежуточных продуктов тонкого органического синтеза.

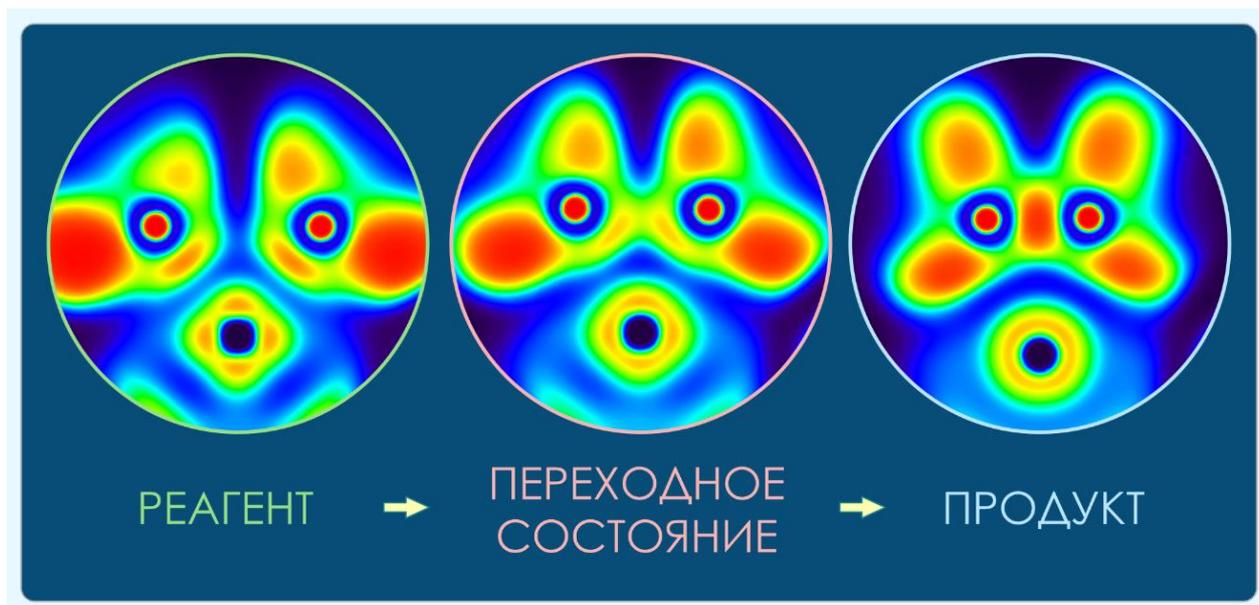


Рисунок 1. Карты функции локализации электронов для реагента, переходного состояния и продукта реакции восстановительного элиминирования в комплексе Pd(II), приводящей к формированию связи C–C между двумя метильными группами.

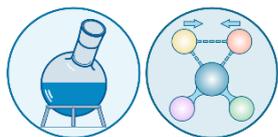
В работе показано влияние электронных свойств сочетающихся групп на стабилизацию *цис*-изомера комплекса Pd(II), который является предреакционным комплексом для процесса восстановительного элиминирования.

С использованием методов квантово-химического моделирования было показано, что энергия активации образования связей C–C и C–X уменьшается в ряду $C_{sp3}-C_{sp3} > C_{sp}-C_{sp} > C_{sp2}-C_{sp2}$. В ходе исследования также были найдены закономерности изменения энергий активации для реакций образования связей C–X с участием гетероатомов. Было показано, что активность функциональных групп, содержащих гетероатом, уменьшается в ряду гетероатомов $P, S, Se \gg N \gg O$ для связей с атомами углерода C_{sp2} и C_{sp} , а для атомов углерода C_{sp3} уменьшение активности происходит в ряду $P > S, Se \gg N \gg O$. Эти результаты позволяют существенно упростить подбор оптимальных условий для каталитических процессов с участием комплексов Pd(II).

Установлено, что термодинамические параметры реакций для несимметричных комплексов могут быть приблизительно оценены как среднее арифметическое значений термодинамических параметров для соответствующих симметричных комплексов. Особенно хорошо такой подход работает в случае комплексов $(R)(R')Pd(L)_2$ и существенно хуже для комплексов $(R)(X)Pd(L)_2$. Методом DFT молекулярной динамики было установлено, что процессы элиминирования, приводящие к образованию молекул Vi-Vi, Eth-Eth и Ph-Ph, происходят самопроизвольно и начинаются с диссоциации одной из связей Pd–C, что впоследствии инициирует диссоциацию второй связи Pd–C, однако в целом реакция характеризуется высокой степенью синхронности диссоциации двух связей Pd–C и формирования новой связи C–C, то есть модель синхронного переходного состояния, используемая в большинстве теоретических работ по данной теме, вполне

обоснована для приближения изолированных молекул. Соответственно, высокая степень асинхронности восстановительного элиминирования, наблюдаемая для некоторых систем в эксперименте, в частности, протекание реакции по механизму S_N2 замещения, вероятно является следствием влияния специфической сольватации в среде растворителя.

Ссылка:



E.G. Gordeev, D.G. Musaev, V.P. Ananikov, Comparative Study of Pd-Mediated Carbon–Carbon, Carbon–Heteroatom, and Heteroatom–Heteroatom Bond Formation/Breakage ($C = C_{sp^3}$, C_{sp^2} , C_{sp} ; $X = B, N, O, Si, P, S, Se, Te$), *Organometallics*, **2024**, 43, 1, 1–13, DOI: [10.1021/acs.organomet.3c00367](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00367)

ТОП-20 ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В ХИМИИ

Статья посвящена анализу топ-20 наиболее влиятельных технологий на основе искусственного интеллекта (ИИ), оказывающих существенное влияние на развитие современной химической науки и промышленности. Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью преодоления вызовов, стоящих перед химией, таких как поиск новых лекарственных препаратов, разработка экологически чистых производств и оптимизация сложных химических процессов. Внедрение цифровых технологий в химическую отрасль позволяет значительно повысить эффективность исследований, улучшить точность и воспроизводимость результатов, а также минимизировать риски, связанные с воздействием химических веществ на здоровье человека и окружающую среду.

Был проведен глубокий анализ существующих и перспективных ИИ-технологий, которые уже активно используются или могут быть широко внедрены в химическую отрасль в ближайшем будущем. Среди таких технологий выделяются машинное обучение, большие данные, цифровые двойники, блокчейн, автоматизированные лаборатории, интернет вещей (IoT), виртуальная реальность и системы умного управления.

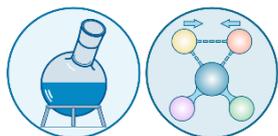
В статье подробно рассмотрены конкретные примеры и приложения каждой из перечисленных технологий. Например, применение искусственного интеллекта в области спектроскопии позволяет автоматизировать сложный анализ данных, значительно ускоряя идентификацию и количественный анализ химических соединений. Автоматизированные лабораторные платформы, оснащенные роботизированными системами и интеллектуальным программным обеспечением, обеспечивают высокую точность проведения экспериментов и возможность круглосуточного функционирования без вмешательства человека.

Отдельно подчеркнута значимость применения цифровых двойников – виртуальных моделей химических процессов, которые позволяют проводить симуляции и оптимизацию в режиме реального времени, избегая рисков и расходов на физическое тестирование. Использование блокчейн-технологий в управлении цепочками поставок химических веществ обеспечивает прозрачность и безопасность транзакций, снижая вероятность ошибок и мошенничества.

В статье впервые представлено комплексное рассмотрение и систематизация значительного массива ИИ-технологий, объединённых в рамках единого обзора, что придаёт данной работе уникальность и особую научную ценность. Полученные выводы позволяют сформировать представление о будущем химической науки, основанном на цифровых инновациях, и способствуют созданию новых подходов к решению актуальных задач в науке, образовании и промышленности.

Данная работа представляет существенный интерес не только для научного сообщества, но и для специалистов из промышленных и образовательных сфер, которые смогут применить представленные материалы для оптимизации существующих практик и внедрения инновационных решений.

Ссылка:



V.P. Ananikov, Top 20 influential AI-based technologies in chemistry, *Art. Int. Chem.*, **2024**, 2, 2, 100075, DOI: [10.1016/j.aichem.2024.100075](https://doi.org/10.1016/j.aichem.2024.100075)

ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ



**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА
«БИОГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ»
(«BIOHYBRID SYSTEMS IN CHEMISTRY, BIOTECHNOLOGY AND MEDICINE»)**

22-24 апреля 2024 г., ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, г. Тула



22-24 апреля 2024 года в Тульском государственном университете (г. Тула) состоялась международная конференция Научной школы академика В.П. Ананикова «Биогибридные системы в химии, биотехнологии и медицине». В конференции приняли участие более 75 молодых учёных из России (Москва, Санкт-Петербург, Тула, Тверь, Пущино и Махачкала) и Белоруссии. В ходе конференции было представлено 10 пленарных и 27 устных докладов, а также 31 стендовый доклад.

Исследования, продемонстрированные на конференции, охватывают широкий спектр инновационных направлений и приложений в области биогибридных материалов, включая медицину, химию, экологию, биотехнологию, энергетику и промышленность, и демонстрируют потенциал этих материалов для создания прорывных технологий и решений.

В рамках конференции были представлены следующие тематические секции:

- Биосенсоры
- Биогибридные каталитические материалы
- Биоразлагаемые и биоподобные материалы
- Регенеративная медицина
- Целенаправленная доставка лекарств
- Каркасы для клеточной инженерии
- Искусственный фотосинтез
- Биогибридные топливные элементы
- Биогибридные очистные сооружения
- Ферментные биогибридные системы

VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

23-27 сентября 2024 г., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



23-27 сентября 2024 года в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва) состоялась VI Всероссийская конференция по органической химии, в которой Научная школа академика В.П. Ананикова приняла участие не только в лице докладчиков, но и в качестве организатора конференции.

В рамках конференции были сделаны 10 пленарных, 22 ключевых, 40 приглашенных, 81 устный и 142 стендовых доклада по следующим направлениям:

- методология органического синтеза
- механизмы реакций и строение органических соединений
- направленный синтез органических соединений
- химия природных соединений
- органический и металлокомплексный катализ
- перспективные органические продукты и материалы
- органические и гибридные молекулярные системы
- разработка промышленных технологий тонкого органического синтеза
- цифровые технологии в органическом синтезе

Конференцию посетили 288 участников из 25 городов России, в том числе и сотрудники Научной школы, а также международные участники из Армении и Таджикистана.

УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ



УЧАСТИЕ НАУЧНОЙ ГРУППЫ В РАБОТЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И МЕЖДУНАРОДНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. *Всероссийская научная школа-конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней»*, Россия, Красновидово, 19-22 января 2024 г.;
2. *Научно-практическая конференция «Малотоннажная химия: разработки, производство, аналитический контроль»*, Россия, Новосибирск, 11-15 марта 2024 г.;
3. *Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии»*, Россия, Шерегеш, 15-21 Марта 2024 г.;
4. *Юбилейная научная конференция 90 лет ИХХС РАН*, Россия, Москва, 8-12 апреля 2024 г.;
5. *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»*, Россия, Москва, 12-26 апреля 2024 г.;
6. *X Международный симпозиум "Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур", посвященный 90-летию юбилею Александра Ивановича Коновалова*, Россия, Казань, 15-19 апреля 2024 г.;
7. *Международная научная конференция-школа «Биогибридные системы в химии, биотехнологии и медицине»*, ТулГУ, Россия, Тула, 22-23 апреля 2024 г.;
8. *XXV Международной научно-практической конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»*, Россия, Томск, 20-24 мая 2024 г.;
9. *2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials*, Россия, Москва, 29 мая-1 июня 2024 г.;
10. *Chemistry Mall 2024 (CheM-2024)*, Armenia, Yerevan, June 6-7, 2024;
11. *XII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (MCR-XII)*, Россия, Владимир, 17-21 июня 2024 г.;
12. *Всероссийская конференция «Химия непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», посвященная научному наследию Михаила Григорьевича Кучерова*, Россия, Санкт-Петербург, 19-21 июня 2024 г.;
13. *International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Oxidation (ADHOC-2024)*, Italy, Venice, 30 June-3 July 2024;
14. *XI Национальная кристаллохимическая конференция*, Россия, Нальчик, 1-5 июля 2024 г.;
15. *30th International Conference on Organometallic Chemistry*, India, Agra, July 14-18, 2024;
16. *The 6th International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&CAT-6)*, China, Tianjin, August 15-18, 2024;
17. *26th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry hosted by the Department of Chemistry*, China, Beijing, August 18-24, 2024;
18. *ACS Meeting, ACS FALL 2024*, USA, Denver, 18-22 August 2024;
19. *XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024»*, Russia, St Petersburg, September 2-6, 2024;
20. *Всероссийская онлайн-конференция «Научные мосты: результаты грантополучателей РНФ»*, Россия, Москва, 9-25 сентября 2024 г.;
21. *II Междисциплинарная всероссийская молодежная научная школа-конференция с международным участием «Молекулярный дизайн биологически активных веществ: биохимические и медицинские аспекты»*, Россия, Казань, 16-20 сентября 2024 г.;
22. *Форум партнеров: Научная конференция, приуроченная к 300-летию СПбГУ*, Россия, Санкт-Петербург, 20-21 сентября 2024 г.;
23. *VI Всероссийская конференция по органической химии*, ИОХ РАН, Россия, Москва, 23-27 сентября 2024 г.;
24. *XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, Россия, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября, 2024 г.;
25. *10th IUPAC International Conference on Green Chemistry (ICGC)*, China, Beijing, October 18-22, 2024;
26. *Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров - 2024»*, Россия, Москва, 18-22 ноября 2024 г.;
27. *The INTERNATIONAL CONFERENCE «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024»*, Russia, Moscow, INEOS RAS, November 18-22, 2024;

28. III Международная научная конференция в целях устойчивого развития цивилизации: сотрудничество, наука, образование, технологии «Путь Латинской Америки и стран Карибского бассейна к 17 ЦУР: комплексный подход», Россия, Москва, 19-23 ноября 2024 г.;

29. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2024, Россия, Санкт-Петербург, ИХС РАН, 3-6 декабря, 2024 г.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ



Mechanisms of Biological Effects of Ionic Liquids: From Single Cells to Multicellular Organisms

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

Chem. Rev., **2024**, 124, 4679–4733

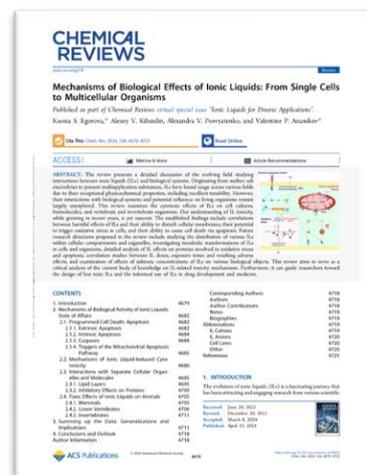
doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00420

The review presents a detailed discussion of the evolving field studying interactions between ionic liquids (ILs) and biological systems. Originating from molten salt electrolytes to present multiapplication substances, ILs have found usage across various fields due to their exceptional physicochemical properties, including excellent tunability. However, their interactions with biological systems and potential influence on living organisms remain largely unexplored. This review examines the cytotoxic effects of ILs on cell cultures, biomolecules, and vertebrate and invertebrate organisms. Our understanding of IL toxicity, while growing in recent years, is yet nascent. The established findings include correlations between harmful effects of ILs and their ability to disturb cellular membranes, their potential to trigger oxidative stress in cells, and their ability to cause cell death via apoptosis. Future research directions proposed in the review include studying the distribution of various ILs within cellular compartments and organelles, investigating metabolic transformations of ILs in cells and organisms, detailed analysis of IL effects on proteins involved in oxidative stress and apoptosis, correlation studies between IL doses, exposure times and resulting adverse effects, and examination of effects of subtoxic concentrations of ILs on various biological objects. This review aims to serve as a critical analysis of the current body of knowledge on IL-related toxicity mechanisms. Furthermore, it can guide researchers toward the design of less toxic ILs and the informed use of ILs in drug development and medicine.

Keywords

Ionic liquid, toxicity, cytotoxicity, cytotoxicity mechanism, apoptosis, oxidative stress

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00420>



Tailoring metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands using Electron-Withdrawing Groups: Impact on catalytic activity and property development

Pankov R.O., Prima D.O., Ananikov V.P.

Coord. Chem. Rev., **2024**, 516, 215897

doi: 10.1016/j.ccr.2024.215897



In the field of catalytic chemistry, metal complexes containing N-heterocyclic carbenes (NHCs) have gained significant attention due to their versatile nature and wide range of potential applications. In the synthetic applications, the catalytic properties of M/NHC complexes are affected by the incorporation of sterically hindered donor substituents into NHC ligands. However, a comparative analysis of M/NHC complexes with electron-acceptor substituents revealed significant differences in catalytic activity and selectivity. The complexes exhibit enhanced performance in several catalytic transformations. Therefore, this review focuses on substituents with electron-acceptor properties to explore their impact on the catalytic efficiency, stability and general characteristics of the resulting M/NHC complexes. Additionally, the potential for their use in catalytic processes is examined. Both experimental and computational methodologies have been employed to shed light on this phenomenon, revealing that electron-withdrawing groups play a significant role in altering the electronic properties of the molecule and creating unique spatial environments around the metal center. This, in turn, greatly influences the reactivity, stability and selectivity of M/NHC catalysts. The findings analyzed in this review elucidate the critical contribution of electron-withdrawing substituents in the design and optimization of efficient M/NHC catalysts. This opens up new avenues for innovation in the development of novel catalysts and applications in the ever-evolving field of catalysis.

Keywords

N-heterocyclic carbenes (NHCs), metal complexes, electron-withdrawing groups (EWGs), catalytic activity, ligand electronic properties

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215897>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 20.3 (>15)

Revealing the Mechanism of Combining Best Properties of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis in Hybrid Pd/NHC Systems

Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Novikov R.A., Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Chernyshev V.N., Ananikov V. P.

Angew. Chem. Int. Ed., **2024**, 63, e202317468

doi: 10.1002/anie.202317468



The formation of transient hybrid nanoscale metal species from homogeneous molecular precatalysts has been demonstrated by in situ NMR studies of catalytic reactions involving transition metals with *N*-heterocyclic carbene ligands (M/NHC). These hybrid structures provide benefits of both molecular complexes and nanoparticles, enhancing the activity, selectivity, flexibility, and regulation of active species. However, they are challenging to identify experimentally due to the unsuitability of standard methods used for homogeneous or heterogeneous catalysis. Utilizing a sophisticated solid-state NMR technique, we provide evidence for the formation of NHC-ligated catalytically active Pd nanoparticles (PdNPs) from Pd/NHC complexes during catalysis. The coordination of NHCs *via* C_(NHC)-Pd bonding to the metal surface was first confirmed by observing the Knight shift in the ¹³C NMR spectrum of the frozen reaction mixture. Computational modeling revealed that as little as few NHC ligands are sufficient for complete ligation of the surface of the formed PdNPs. Catalytic experiments combined with in situ NMR studies confirmed the significant effect of surface covalently bound NHC ligands on the catalytic properties of the PdNPs formed by decomposition of the Pd/NHC complexes. This observation shows the crucial influence of NHC ligands on the activity and stability of nanoparticulate catalytic systems.

Keywords

N-Heterocyclic carbenes, SS NMR, catalysis, hybrid PdNPs/NHC catalysts, cross-coupling reactions

<https://doi.org/10.1002/anie.202317468>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 16.1 (>15)

Sulfur in Waste-Free Sustainable Synthesis: Advancing Carbon–Carbon Coupling Techniques

Shlapakov N.S., Kobelev A.D., Burykina J.V., Cheng Yu.-Zh., You S.-L., Ananikov V.P.

Angew. Chem. Int. Ed., **2024**, 63, e202402109

doi: 10.1002/anie.202402109

This review explores the pivotal role of sulfur in advancing sustainable carbon-carbon (C-C) coupling reactions. The unique electronic properties of sulfur, as a soft Lewis base with significant mesomeric effect make it an excellent candidate for initiating radical transformations, directing C-H-activation, and facilitating cycloaddition and C-S bond dissociation reactions. These attributes are crucial for developing waste-free methodologies in green chemistry. Our mini-review is focused on existing sulfur-directed C-C coupling techniques, emphasizing their sustainability and comparing state-of-the-art methods with traditional approaches. The review highlights the importance of this research in addressing current challenges in organic synthesis and catalysis. The innovative use of sulfur in photocatalytic, electrochemical and metal-catalyzed processes not only exemplifies significant advancements in the field but also opens new avenues for environmentally friendly chemical processes. By focusing on atom economy and waste minimization, the analysis provides broad appeal and potential for future developments in sustainable organic chemistry.

Keywords

Waste-free processes, carbon-carbon coupling, C-H activation, photoredox catalysis, atom economy, sulfur containing directing group

<https://doi.org/10.1002/anie.202402109>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Reversible Radical Addition Guides Selective Photocatalytic Intermolecular Thiol-Yne-Ene Molecular Assembly

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

Angew. Chem. Int. Ed., **2024**, 63, e202314208

doi: 10.1002/anie.202314208

In modern organic chemistry, harnessing the power of multicomponent radical reactions presents both significant challenges and extraordinary potential. This article delves into this scientific frontier by addressing the critical issue of controlling selectivity in such complex processes. We introduce a novel approach that revolves around the reversible addition of thiol radicals to multiple bonds, reshaping the landscape of multicomponent radical reactions. The key to selectivity lies in the intricate interplay between reversibility and the energy landscapes governing C–C bond formation in thiol-yne-ene reactions. The developed approach not only allows to prioritize the thiol-yne-ene cascade, dominating over alternative reactions, but also extends the scope of coupling products obtained from alkenes and alkynes of various structures and electron density distributions, regardless of their relative polarity difference, opening doors to more versatile synthetic possibilities. In the present study, we provide a powerful tool for atom-economical C–S and C–C bond formation, paving the way for the efficient synthesis of complex molecules. Carrying out our experimental and computational studies, we elucidated the fundamental mechanisms underlying radical cascades, a knowledge that can be broadly applied in the field of organic chemistry.

Keywords

Photoredox catalysis, multicomponent reaction, radical cascade, reversible radical addition, thiol-yne chemistry, carbon-carbon coupling

<https://doi.org/10.1002/anie.202314208>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 16.1  (>15)

Recognition of Molecular Structure of Phosphonium Salts from the Visual Appearance of Material with Deep Learning Can Reveal Subtle Homologs

Boiko D.A., Arkhipova D.M., Ananikov V.P.

Small, **2024**, 20, 2403423

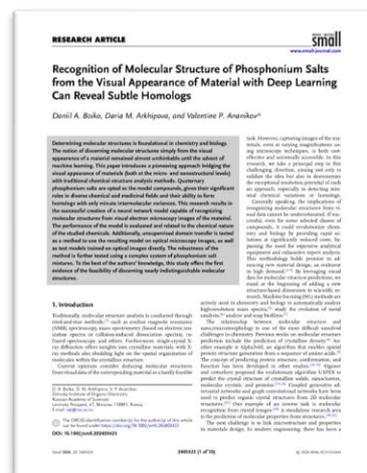
doi: 10.1002/smll.202403423

Determining molecular structures is foundational in chemistry and biology. The notion of discerning molecular structures simply from the visual appearance of a material remained almost unthinkable until the advent of machine learning. This paper introduces a pioneering approach bridging the visual appearance of materials (both at the micro- and nanostructural levels) with traditional chemical structure analysis methods. Quaternary phosphonium salts are opted as the model compounds, given their significant roles in diverse chemical and medicinal fields and their ability to form homologs with only minute intermolecular variances. This research results in the successful creation of a neural network model capable of recognizing molecular structures from visual electron microscopy images of the material. The performance of the model is evaluated and related to the chemical nature of the studied chemicals. Additionally, unsupervised domain transfer is tested as a method to use the resulting model on optical microscopy images, as well as test models trained on optical images directly. The robustness of the method is further tested using a complex system of phosphonium salt mixtures. To the best of the authors' knowledge, this study offers the first evidence of the feasibility of discerning nearly indistinguishable molecular structures.

Keywords

Machine learning, electron microscopy, optical microscopy, microscopy, neural networks

<https://doi.org/10.1002/smll.202403423>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Revealing Catalyst Self-Adjustment in C–S Cross-Coupling through Multiscale Liquid-Phase Electron Microscopy

Kashin A.S., Arkhipova D.M., Sahharova L.T., Burykina J.V., Ananikov V.P.

ACS Catal., 2024, 14, 5804–5816

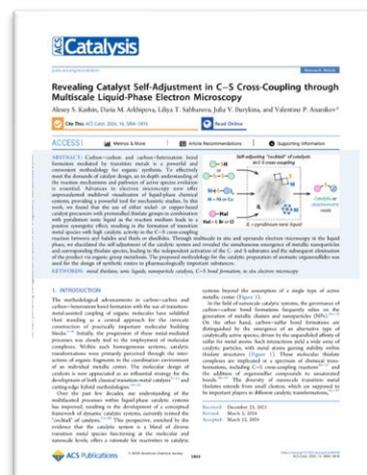
doi: 10.1021/acscatal.3c06258

Carbon–carbon and carbon–heteroatom bond formation mediated by transition metals is a powerful and convenient methodology for organic synthesis. To effectively meet the demands of catalyst design, an in-depth understanding of the reaction mechanisms and pathways of active species evolution is essential. Advances in electron microscopy now offer unprecedented multilevel visualization of liquid-phase chemical systems, providing a powerful tool for mechanistic studies. In this work, we found that the use of either nickel- or copper-based catalyst precursors with preinstalled thiolate groups in combination with pyridinium ionic liquid as the reaction medium leads to a positive synergistic effect, resulting in the formation of transition metal species with high catalytic activity in the C–S cross-coupling reaction between aryl halides and thiols or disulfides. Through multiscale *in situ* and *operando* electron microscopy in the liquid phase, we elucidated the self-adjustment of the catalytic system and revealed the simultaneous emergence of metallic nanoparticles and corresponding thiolate species, leading to the independent activation of the C- and S-substrates and the subsequent elimination of the product via organic group metathesis. The proposed methodology for the catalytic preparation of aromatic organosulfides was used for the design of synthetic routes to pharmacologically important substances.

Keywords

Metal thiolates, ionic liquids, nanoparticle catalysis, C–S bond formation, *in situ* electron microscopy

<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c06258>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 11.3 (>8)

4D Catalysis Concept Enabled by Multilevel Data Collection and Machine Learning Analysis

Galushko A.S., Ananikov V.P.

ACS Catal., **2024**, *14*, 161–175

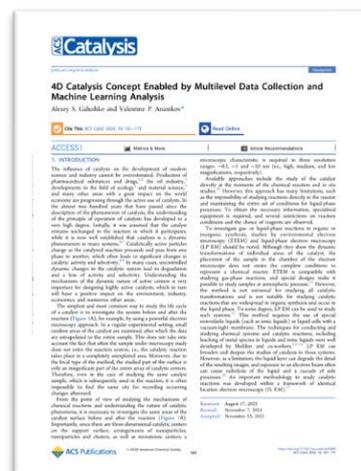
doi: 10.1021/acscatal.3c03889

In this article, we present an advanced framework to address the challenges associated with the study of dynamic catalytic systems. Here, we highlight the role of 4D catalysis, which combines multi-scale data collection, time-domain analysis, and machine learning (ML) tools to comprehensively study catalyst behavior. By focusing on tracking the same catalytic sites before, during, and after the reaction, the system captures spatial and temporal transformations at the atomic, nano-, and microscale levels, revealing important dynamic processes that traditional methods often miss. The study highlights the critical importance of understanding the dynamic nature of catalysts, including morphological changes, leaching, aggregation, and nanoparticle movement. These transformations significantly affect catalytic activity, selectivity and stability, often leading to catalyst deactivation. The viewpoint demonstrates how ML techniques such as automated electron microscopy image analysis can identify individual particles, their position and transformations over time. The concept also sheds light on the role of supports and their interaction with active sites, highlighting how dynamic rearrangement affects catalyst performance. By combining experimental methods with computational tools, the concept of 4D catalysis represents a paradigm shift in the study of catalytic systems. It enables researchers to design more efficient and stable catalysts, minimizes deactivation processes, and opens the way to the rational design of dynamic catalytic systems. This innovative approach will be a critical tool for advancing catalytic science, facilitating breakthroughs in areas such as green chemistry, pharmaceuticals, and sustainable energy production.

Keywords

Electron microscopy, machine learning, catalysis, dynamic transformation, leaching, 4D catalysis, identical location

<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03889>



Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 11.3 (>8)

Establishing the main determinants of the environmental safety of catalytic fine chemical synthesis with catalytic cross-coupling reactions

Egorova K.S., Kolesnikov A.E., Posvyatenko A.V., Galushko A.S., Shaydullin R.R., Ananikov V.P.

Green Chem., **2024**, 26, 2825–2841

doi: 10.1039/d3gc04572b



Fine chemical synthesis is the key area of industry and academic research, with a strong focus on catalytic C–C bond formation targeted at drug design, biologically active compounds and new materials. Until recently, such catalytic technologies had been employed without a rigorous analysis of a plausible eco- logical impact, which is now a key question that cannot be neglected. In this work, we experimentally classified the complete range of harmful compounds used in common Sonogashira and Mizoroki–Heck cross-coupling reactions by means of bio-Profiles (bio-Strips) built on the basis of 24 h CC₅₀ values of individual reaction substances measured in three cell lines of different origins. For a comprehensive evaluation, 864 individual reactions and 2592 bio-Strips supplemented with bio-factors (BFs) and cytotoxicity potentials (CPs) were evaluated. According to the results, from the viewpoint of the contribution of the tested chemicals to the “overall cytotoxicity” of the synthetic routes analyzed, close attention should be paid to the selection of the catalysts due to their high cytotoxicity and to the solvents because they are used in significant quantities in the reaction. The choice of the base can also have a significant impact on the bio-Profile, whereas the effect of the starting materials seems lower in comparison. We also describe a new approach to unambiguous and quantitative comparisons of biological objects (in this case, cell cultures) in terms of their response to the continually varying conditions in reaction systems. In addition, we support the earlier-suggested notion that the choice of a particular cell line for CC₅₀ measurements can be of secondary importance for the resulting bio-Strips. Nevertheless, the actual cytotoxicity of a given compound should not be ignored when selecting the participant components for a target reaction, as evidenced by the newly introduced “tumor selectivity index” (tSI) of individual chemicals. A detailed analysis of these two practically important catalytic reactions also provides a guide and a global view for assessing the bio-risks of other catalytic processes.

Keywords

Bio-Strip, tox-Profile, Sonogashira reaction, Mizoroki-Heck reaction, cytotoxic potential

<https://doi.org/10.1039/D3GC04572B>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 9.3 (>8)

A 60-times faster digital-discovery-compatible reaction setup with enhanced safety for chemical applications

Lebedev A.N., Rodygin K.S., Vakhrusheva S.A., Ananikov V.P.

Green Chem., **2024**, 26, 3776–3785

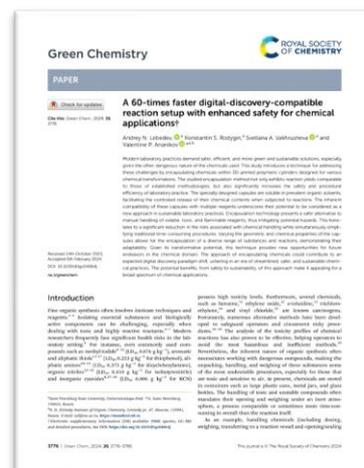
doi: 10.1039/d3gc04064j

Modern laboratory practices demand safer, efficient, and more green and sustainable solutions, especially given the often dangerous nature of the chemicals used. This study introduces a technique for addressing these challenges by encapsulating chemicals within 3D-printed polymeric cylinders designed for various chemical transformations. The studied encapsulation method not only exhibits reaction yields comparable to those of established methodologies, but also significantly increases the safety and procedural efficiency of laboratory practice. The specially designed capsules are soluble in prevalent organic solvents, facilitating the controlled release of their chemical contents when subjected to reactions. The inherent compatibility of these capsules with multiple reagents underscores their potential to be considered as a new approach in sustainable laboratory practices. Encapsulation technology presents a safer alternative to manual handling of volatile, toxic, and flammable reagents, thus mitigating potential hazards. This translates to a significant reduction in the risks associated with chemical handling while simultaneously simplifying traditional time-consuming procedures. Varying the geometric and chemical properties of the capsules allows for the encapsulation of a diverse range of substances and reactions, demonstrating their adaptability. Given its transformative potential, this technique provides new opportunities for future endeavors in the chemical domain. The approach of encapsulating chemicals could contribute to an expected digital discovery paradigm shift, ushering in an era of streamlined, safer, and sustainable chemical practices. The potential benefits, from safety to sustainability, of this approach make it appealing for a broad spectrum of chemical applications.

Keywords

3D-printing, chemicals storage, polymeric capsules, safe synthesis, automatic synthesis

<https://doi.org/10.1039/D3GC04064J>



Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 9.3 (>8)

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Mechanisms of cytotoxicity in six classes of ionic liquids: Evaluating cell cycle impact and genotoxic and apoptotic effects

Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Egorova K.S., Ananikov V.P.

Chemosphere, 2024, 364, 142964

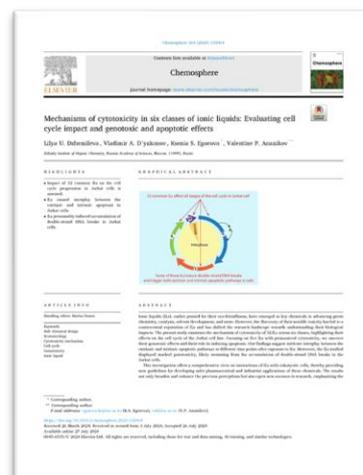
doi: 10.1016/j.chemosphere.2024.142964

Ionic liquids (ILs), earlier praised for their eco-friendliness, have emerged as key chemicals in advancing green chemistry, catalysis, solvent development, and more. However, the discovery of their notable toxicity has led to a controversial reputation of ILs and has shifted the research landscape towards understanding their biological impacts. The present study examines the mechanism of cytotoxicity of 32 ILs across six classes, highlighting their effects on the cell cycle of the Jurkat cell line. Focusing on five ILs with pronounced cytotoxicity, we uncover their genotoxic effects and their role in inducing apoptosis. Our findings suggest intricate interplay between the extrinsic and intrinsic apoptotic pathways at different time points after exposure to ILs. Moreover, the ILs studied displayed marked genotoxicity, likely stemming from the accumulation of double-strand DNA breaks in the Jurkat cells. This investigation offers a comprehensive view on interactions of ILs with eukaryotic cells, thereby providing new guidelines for developing safer pharmaceutical and industrial applications of these chemicals. The results not only broaden and enhance the previous perceptions but also open new avenues in research, emphasizing the dual potential of ILs in innovation and safety, and marking a significant step towards integrating chemical innovations with biological safety.

Keywords

Ionic liquids (ILs), cytotoxic action of various classes of ionic liquids, extrinsic and intrinsic apoptosis, genotoxicity, cell cycle

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142964>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Computational analysis of R–X oxidative addition to Pd nanoparticles

Polynski M.V., Vlasova Yu.S., Solovev Ya.V., Kozlov S.M., Ananikov V.P.

Chem. Sci., **2024**, 15, 9977–9986

doi: 10.1039/d4sc00628c

Oxidative addition (OA) is a necessary step in mechanisms of widely used synthetic methodologies such as the Heck reaction, cross-coupling reactions, and the Buchwald–Hartwig amination. This study pioneers the exploration of OA of aryl halide to palladium nanoparticles (NPs), a process previously unaddressed in contrast to the activity of well-studied Pd(0) complexes. Employing DFT modeling and semi-empirical metadynamics simulations, the oxidative addition of phenyl bromide to Pd nanoparticles was investigated in detail. Energy profiles of oxidative addition to Pd NPs were analyzed and compared to those involving Pd(0) complexes forming under both ligand-stabilized (phosphines) and ligandless (amine base) conditions. Metadynamics simulations highlighted the edges of the (1 1 1) facets of Pd NPs as the key element of oxidative addition activity. We demonstrate that OA to Pd NPs is not only kinetically facile at ambient temperatures but also thermodynamically favorable. This finding accentuates the necessity of incorporating OA to Pd NPs in future investigations, thus providing a more realistic view of the involved catalytic mechanisms. These results enhance the understanding of aryl halide (cross-)coupling reactions, reinforcing the concept of a catalytic “cocktail”. This concept posits dynamic interconversions between diverse active and inactive centers, collectively affecting the outcome of the reaction. High activity of Pd NPs in direct C–X activation paves the way for novel approaches in catalysis, potentially enhancing the field and offering new catalytic pathways to consider.

Keywords

Cross-coupling, oxidative addition, Pd nanoparticles, aryl halides, DFT, metadynamics, dynamic catalysis

<https://doi.org/10.1039/D4SC00628C>



 - статья открытого доступа

Recent Trends in Supercapacitor Research: Sustainability in Energy and Materials

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

ChemSusChem, **2024**, *17*, 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, self-healing, 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, electrode materials, electrolytes, smart supercapacitors, microsupercapacitors, wearable electronics, self-healing, self-charging, electrochromic, flexible, biodegradable, sustainability

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



Q1 Q1

 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 7.5

Aerobic bacteria-supported biohybrid palladium catalysts for efficient cross-coupling reactions

Rybochkin P.V., Perchikov R.N., Karlinskii B.Ya.,
Kamanina O.A., Arlyapov V.A., Kashin A.S., Ananikov V.P.

J. Cat., **2024**, 429, 115238

doi: 10.1016/j.jcat.2023.115238

Palladium-based catalysts are of key importance in organic synthesis due to their versatility and tolerance for a wide range of functional groups. However, their use challenged by increasing sustainability issues and complex preparation methods. Consequently, the development of new heterogeneous catalysts with enhanced sustainability is of significant interest. Typically, the synthesis of carbon supports for palladium is associated with high energy consumption or the generation of substantial chemical waste, prompting extensive research into the creation of sustainable biological supports. In this study, the potential use of aerobic bacterial cells as a support for palladium nanoparticles was explored, using *Paracoccus yeei* VKM B-3302 as a model organism. Electron microscopy, powder X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies demonstrated the formation of palladium particles on the cell surface as well as inside microorganisms following deposition from a solution. Control experiments established that bacterial cells do not interact with either the reactants or the products of selected cross-coupling processes. Furthermore, bacteria do not affect the analysis of reaction mixtures by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). At the same time, palladium/*Paracoccus yeei* demonstrated efficient catalysis of the Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura reactions, yielding results comparable to commercial palladium on carbon (Pd/C) catalysts. Employing a fresh start procedure and catalyst separation method, the catalyst was successfully recycled and reused across five cycles, maintaining good catalytic activity. In a broader aspect, bacteria-supported biohybrid palladium catalysts can represent a new type of catalysts worth to explore in a number of processes, where sustainability issues are concerned.

Keywords

Biohybrid catalysts, Pd/bacteria, transition metal catalysis, cross-coupling reactions, Mizoroki-Heck reaction, Suzuki-Miyaura reaction

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115238>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Boosting the generality of catalytic systems by the synergetic ligand effect in Pd-catalyzed C-N cross-coupling

Grebennikov N.O., Boiko D.A., Prima D.O., Madiyeva M., Minyaev M.E., Ananikov V.P.

J. Cat., **2024**, 429, 115240

doi: 10.1016/j.jcat.2023.115240

In the areas of catalysis and organic chemistry, the development of versatile and efficient catalytic systems has long been a challenge, primarily due to the intricate relationship between ligands and transition metal centers. This study addresses this challenge by exploring the concept of ligand synergy to enhance the generality of catalytic systems, a crucial metric for their practical utility. By combining N-heterocyclic carbene (NHC) and phosphine ligands, we unveil a novel catalytic system that exhibits high level of generality in the Buchwald-Hartwig cross-coupling reaction. Our findings not only demonstrate the enhanced efficiency of this system, leading to the synthesis of valuable compounds with applications in organic electroluminescent devices and the pharmaceutical industry, but also shed light on the broader potential of ligand synergy in catalysis. Through machine learning analysis, we uncover the critical role of specific ligand properties, further paving the way for rational catalyst design.

Keywords

Palladium catalyst, Buchwald-Hartwig reaction, synergetic effect, N-heterocyclic carbene, fluorine-substituted amines, machine learning

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115240>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 6.5

Mechanistic analysis of transformative Pd/NHC catalyst evolution in the 1,2-diphenylacetylene semihydrogenation using molecular hydrogen

Saybullina E.R., Mironenko R.M., Galushko A.S., Ilyushenkova V.V., Izmailov R.R. Ananikov V.P.

J. Cat., **2024**, 430, 115293

doi: 10.1016/j.jcat.2024.115293



This study explored the dynamic transformations of the Pd/NHC catalytic system during the semihydrogenation of alkynes using molecular hydrogen under mild reaction conditions. Focusing on the appearance of a “cocktail”- type system, we harnessed advanced characterization methods, such as NMR, ESI-HRMS, and SEM/TEM. In the hydrogenation process of 1,2–diphenylacetylene, the Pd/NHC complex evolves to produce novel palladium-based compounds and a heterogeneous phase, which partially precipitates into catalytically active nanoparticles. A pivotal finding revealed that the modification of the Pd nanoparticle surface by organic ligands under reaction conditions significantly influenced the catalytic activity of the Pd particles. The split test results suggest an enhanced selectivity toward (Z)-stilbene when the precipitate is maintained in the reaction mixture, highlighting that the palladium nanoparticles act as active catalysts (or reservoirs of active species) synergistically with dissolved molecular complexes. This research reports important findings for understanding the dynamics of the Pd/NHC system, contributing to the development of more efficient catalytic systems.

Keywords

Hydrogenation, nanoparticles, «cocktail»-type catalysis, palladium, reaction mechanism

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115293>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Unraveling the transformative pathways of Au-NHC and Au-alkynyl complexes and bridging the gap between molecular and nanoscale gold systems

Grudova M.V., Galushko A.S., Ilyushenkova V.V.,
Minyaev M.E., Fakhрутдинov A.N., Prima D.O., Ananikov V.P.

Inorg. Chem. Front., **2024**, *11*, 1839

doi: 10.1039/d3qi02672h



The aim of the present study was to explore the transformations of heteroleptic and homoleptic Au(I) complexes in detail and to systematically map their chemical evolutionary pathways. The relationships between these Au(I) complexes and the formation of gold nanoparticles and between the leaching processes of Au species from nanoparticles by NHC carbenes were studied. Moreover, Au-based reaction systems exhibit a wide variety of gold complexes and metallic gold particles depending on the conditions. The evolutionary pathways and transformations of homoleptic and heteroleptic Au(I) complexes were mapped using NMR, ESI-HRMS and electron microscopy. Depending on the conditions, a diverse range of metallic gold nanoparticles was formed. Interestingly, the formation of an NHC-Au(I) complex during the leaching of Au species from metallic nanoparticles in the presence of NHC carbenes was also noted. Our findings illustrate that the composition of Au-based reaction systems can simultaneously include various gold complexes and gold particles, reinforcing the potential of gold complexes to activate and transform molecules in a variety of reactions. By studying and understanding the physical and chemical properties of NHC-Au(I) complexes and the transformations they undergo under various conditions, we provide new opportunities for future research using gold-based systems for the development of dynamic catalytic systems.

Keywords

Gold, gold(I) complexes, gold nanoparticles, NHC

<https://doi.org/10.1039/D3QI02672H>

- статья по подписке,
доступна по запросу авторам

A comprehensive dataset on cytotoxicity of ionic liquids

Arakelyan L.A., Arkhipova D.M., Seitkalieva M.M., Vavina A.V., Sahharova L.T., Kurbanalieva S.K., Posvyatenko A.V., Egorova K.S., Ananikov V.P.

Scientific Data, **2024**, 11, 1379

doi: 10.1038/s41597-024-04190-3

Ionic liquids (ILs) are structurally tunable salts with applications ranging from chemical synthesis to batteries, novel materials and medicine. Despite their potential, the toxicity of ILs poses significant environmental and biological challenges. This study introduces a comprehensive dataset of cytotoxicity of 1227 ILs, compiled from 151 research papers and encompassing 3837 data entries. For each entry, the following information is provided: substance name, empirical formula, CAS, SMILES, molecular weight, cytotoxicity value, details on the experimental setup (incubation time, cell line, assay used, etc.), and reference to the original publication. This dataset can be used for deriving structure–activity relationships and establishing the major structural elements that govern the cytotoxic effects of ILs on eukaryotic cells. The dataset is available freely to all researchers.

Keywords

Ionic liquid, cytotoxicity, dataset, prediction

<https://doi.org/10.1038/s41597-024-04190-3>



Determining the orderliness of carbon materials with nanoparticle imaging and explainable machine learning

Kurbakov M.Yu., Sulimova V.V., Kopylov A.V., Seredin O.S., Boiko D.A., Galushko A.S., Cherepanova V.A., Ananikov V.P.

Nanoscale, 2024, 16, 13663–13676

doi: 10.1039/d4nr00952e

Carbon materials have paramount importance in various fields of materials science, from electronic devices to industrial catalysts. The properties of these materials are strongly related to the distribution of defects—irregularities in electron density on their surfaces. Different materials have various distributions and quantities of these defects, which can be imaged using a procedure that involves depositing palladium nanoparticles. The resulting scanning electron microscopy (SEM) images can be characterized by a key descriptor—the ordering of nanoparticle positions. This work presents a highly interpretable machine learning approach for distinguishing between materials with ordered and disordered arrangements of defects marked by nanoparticle attachment. The influence of the degree of ordering was experimentally evaluated on the example of catalysis via chemical reactions involving carbon–carbon bond formation. This represents an important step toward automated analysis of SEM images in materials science.

Keywords

Explainable machine learning, image analysis, carbon materials, nanoparticle detection, nanoparticles ordering, Pd/C nanocatalyst

<https://doi.org/10.1039/D4NR00952E>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Build-a-Bio-Strip: An Online Platform for Rapid Toxicity Assessment in Chemical Synthesis

Boichenko D.S., Kolomoets N.I., Boiko D.A., Galushko A.S., Posvyatenko A.V., Kolesnikov V.E., Egorova K.S., Ananikov V.P.

J. Chem. Inf. Model., **2024**, 64, 8373–8378

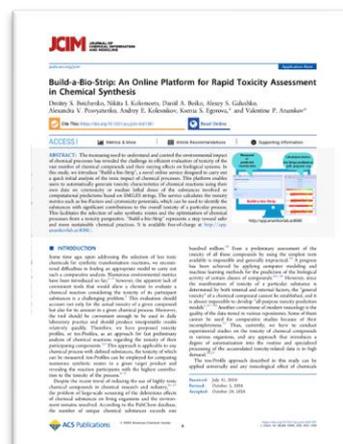
doi: 10.1021/acs.jcim.4c01381

The increasing need to understand and control the environmental impact of chemical processes has revealed the challenge in efficient evaluation of toxicity of the vast number of chemical compounds and their varying effects on biological systems. In this study, we introduce “Build-a-bio-Strip”, a novel online service designed to carry out a quick initial analysis of the toxic impact of chemical processes. This platform enables users to automatically generate toxicity characteristics of chemical reactions using their own data on cytotoxicity or median lethal doses of the substances involved or computational predictions based on SMILES strings. The service calculates the toxicity metrics such as bio-Factors and cytotoxicity potentials, which can be used to identify the substances with significant contributions to the overall toxicity of a particular process. This facilitates the selection of safer synthetic routes and the optimization of chemical processes from a toxicity perspective. “Build-a-bio-Strip” represents a step toward safer and more sustainable chemical practices. It is available free-of-charge at <http://app.ananikovlab.ai:8080/>.

Keywords

Toxicity evaluation, toxicity metrics, chemical reaction toxicity, chemical safety, laboratory online platforms, biological activity predictions

<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.4c01381>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Fatty acid-derived ionic liquids as soft and sustainable antimicrobial agents

Vavina A.V., Seitkalieva M.M., Strukova E.N., Ananikov V.P.

J. Mol. Liq., **2024**, 410, 125483

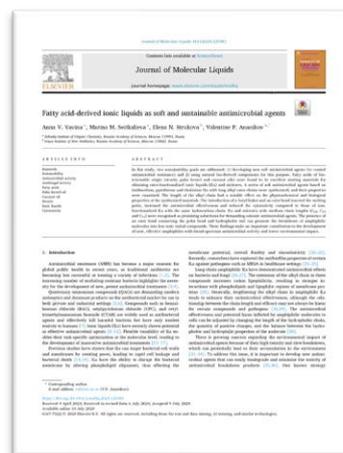
doi: 10.1016/j.molliq.2024.125483

In this study, two sustainability goals are addressed: 1) developing new soft antimicrobial agents (to control antimicrobial resistance) and 2) using natural bio-derived components for this purpose. Fatty acids of bio- renewable origin (stearin, palm kernel and coconut oils) were found to be excellent starting materials for obtaining ester-functionalized ionic liquids (ILs) and mixtures. A series of soft antimicrobial agents based on imidazolium, pyridinium and cholinium ILs with long alkyl ester chains were synthesized, and their properties were examined. The length of the alkyl chain had a notable effect on the physicochemical and biological properties of the synthesized materials. The introduction of a butyl linker and an ester bond lowered the melting point, increased the antimicrobial effectiveness and reduced the cytotoxicity compared to those of non- functionalized ILs with the same hydrocarbon chain. ILs and mixtures with medium chain lengths (C₁₂, C₁₃ and C₁₅) were recognized as promising substitutes for demanding cationic antimicrobial agents. The presence of an ester bond connecting the polar head and hydrophobic tail can promote the breakdown of amphiphilic molecules into less toxic initial compounds. These findings make an important contribution to the development of new, effective amphiphiles with broad-spectrum antimicrobial activity and lower environmental impact.

Keywords

Sustainability, antimicrobial activity, antifungal activity, fatty acids, palm kernel oil, coconut oil, stearin, ionic liquids, cytotoxicity

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125483>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Mechanistic Insight into Palladium-Catalyzed Asymmetric Alkylation of Indoles with Diazoesters Employing Bipyridine-*N,N'*-dioxides as Chiral Controllers

Fukazawa Ya., Vaganov V.Yu., Burykina J.V., Fakhrutdinov A.N., Safiullin R.I., Plasser F., Rubtsov A.E., Ananikov V.P., Malkov A.V.

Adv. Synth. Catal., **2024**, 366, 121–133

doi: 10.1002/adsc.202300845



Metal-catalyzed asymmetric alkylation of indoles with α -diazoesters is well-known, however, the underlying mechanisms of this reaction, particularly the origin of stereoselectivity, remain uncertain. For the Pd catalysis, we address this cutting-edge challenge from two complementary viewpoints – i) the molecular level regarding a single catalytically active Pd center; and ii) nano-level Pd species investigating the factors favoring the appearance of the preferred catalytic centers. The formation of the active catalytic species was monitored by structural methods (NMR and ESI-MS), and metal particles were characterized with electron microscopy (SEM, EDX). On the molecular level, chiral bipyridine-*N,N'*-dioxides proved to be competent chiral controllers. The kinetic and DFT computational data revealed a crucial role of water in the rate and selectivity determining steps and showed that the enantioselectivity of the process is controlled by the protodepalladation step. On the nano-scale, the important effect of catalyst precursor on the overall reaction performance was shown.

Keywords

Asymmetric catalysis, diazo compounds, C-C coupling, nitrogen heterocycles, O ligands

<https://doi.org/10.1002/adsc.202300845>

- статья открытого доступа

Cross-Disciplinary Glucose Biosensors: An ORMOSIL/Enzyme Material for Enhanced Detection

Kuznetsova L.S., Ivanova K.D., Lantsova E.A., Saverina E.A., Kharkova A.S., Guetnga C., Lipkin M.S., Kamanina O.A., Kozlova T.V., Popova N.M., Savishcheva A.A., Losev T.V., Bekmansurov D.R., Chaliy V.A., Medvedev M.G., Vereshchagin A.N., Arlyapov V.A., Ananikov V.P.
ACS Appl. Polym. Mater., **2024**, 6, 12405–12419

doi: 10.1021/acsapm.4c01394



Q1 Q1

In this study, we introduce an efficient approach to cross-disciplinary glucose biosensor technology through the development of hybrid nanocomposite materials. These materials were crafted from redox-active polymers embedded in silica sol-gel matrices, intricately linked with phenazine mediators and reinforced with carbon nanotubes. By leveraging advanced analytical techniques, including NMR spectroscopy, scanning electron microscopy, and confocal microscopy, we characterized the structures of these redox-active polymers. Our investigation further addressed their electrochemical behaviors by employing cyclic voltammetry and impedance spectroscopy to elucidate their distinctive properties. Employing a complex analytical strategy and a computational approach, this study identified an optimal redox-active system that shows synergy between multiwalled nanotubes and engineered redox-active polymers. This polymer, which is composed of (3-aminopropyl)triethoxysilane and tetraethoxysilane at an optimized ratio of 20:80 vol %, is seamlessly integrated with a covalently bonded neutral red mediator. The resulting biosensor is capable of detecting glucose across a range of 0.01–0.92 mM with a low detection limit of 0.003 mM. Its operational stability is 1.9%, coupled with an unparalleled selectivity that holds promise for further enhancement through machine learning techniques. This machine learning breakthrough represents a significant leap forward in the accurate quantification of glucose in diverse samples, achieving a high degree of correlation with established methods. The composite material revealed in this research has implications for further applications in biosensing technology. The biocompatibility, nontoxicity, stability, and superior conductivity of the material underscore its potential in the field, opening possibilities for the development of blood glucose measurement techniques.

Keywords

Electrochemical biosensors, redox polymers, carbon nanotubes, glucose oxidase, nanocomposite, sol-gel matrix, glucose analysis

<https://doi.org/10.1021/acsapm.4c01394>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 4.4

Quantitative Determination of Active Species Transforming the R-NHC Coupling Process under Catalytic Conditions

Patil E.D., Burykina J.V., Eremin D.B., Boiko D.A., Shepelenko K.E., Ilyushenkova V.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.

Inorg. Chem., **2024**, 63, 2967–2976

doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c03614



Palladium complexes with N-heterocyclic carbenes (Pd/NHC) serve as prominent precatalysts in numerous Pd-catalyzed organic reactions. While the evolution of Pd/NHC complexes, which involves the cleavage of the Pd–C(NHC) bond via reductive elimination and dissociation, is acknowledged to influence the catalysis mechanism and the performance of the catalytic systems, conventional analytic techniques [such as NMR, IR, UV–vis, gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), and high-performance liquid chromatography (HPLC)] frequently fail to quantitatively monitor the transformations of Pd/NHC complexes at catalyst concentrations typical of real-world conditions (below approximately 1 mol %). In this study, for the first time, we show the viability of using electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). This approach was combined with the use of selectively deuterated H-NHC, Ph-NHC, and O-NHC coupling products as internal standards, allowing for an in-depth quantitative analysis of the evolution of Pd/NHC catalysts within actual catalytic systems. The reliability of this approach was affirmed by aligning the ESI-MS results with the NMR spectroscopy data obtained at greater Pd/NHC precatalyst concentrations (2–5 mol %) in the Mizoroki–Heck, Sonogashira, and alkyne transfer hydrogenation reactions. The efficacy of the ESI-MS methodology was further demonstrated through its application in the Mizoroki–Heck reaction at Pd/NHC loadings of 5, 0.5, 0.05, and 0.005 mol %. In this work, for the first time, we present a methodology for the quantitative characterization of pivotal catalyst transformation processes commonly observed in M/NHC systems.

Keywords

Pd/NHC complexes, R-NHC coupling products, quantitative mass-spectrometry

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03614>

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Structure and Dynamic Rearrangements of the Pt₂dba₃ and Pd₂dba₃ Complexes in Solution

Kulikovskaya N.S., Ondar E.E., Perepukhov A.M., Kostyukovich A.Yu., Novikov R.A., Ananikov V.P.

Inorg. Chem., **2024**, 63, 10527–10541

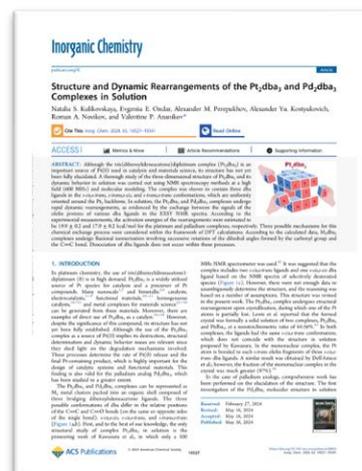
doi: 10.1021/acs.inorgchem.4c00803

Although the tris(dibenzylideneacetone)diplatinum complex (Pt₂dba₃) is an important source of Pt(0) used in catalysis and materials science, its structure has not yet been fully elucidated. A thorough study of the three-dimensional structure of Pt₂dba₃ and its dynamic behavior in solution was carried out using NMR spectroscopy methods at a high field (600 MHz) and molecular modeling. The complex was shown to contain three dba ligands in the *s-cis,s-trans*, *s-trans,s-cis*, and *s-trans,s-trans* conformations, which are uniformly oriented around the Pt₂ backbone. In solution, the Pt₂dba₃ and Pd₂dba₃ complexes undergo rapid dynamic rearrangements, as evidenced by the exchange between the signals of the olefin protons of various dba ligands in the EXSY NMR spectra. According to the experimental measurements, the activation energies of the rearrangements were estimated to be 19.9 ± 0.2 and 17.9 ± 0.2 kcal/mol for the platinum and palladium complexes, respectively. Three possible mechanisms for this chemical exchange process were considered within the framework of DFT calculations. According to the calculated data, M₂dba₃ complexes undergo fluxional isomerization involving successive rotations of the dihedral angles formed by the carbonyl group and the C=C bond. Dissociation of dba ligands does not occur within these processes.

Keywords

Conformation, ligands, molecular structure, palladium, platinum

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00803>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Base-Ionizable Anionic NHC Ligands in Pd-catalyzed Reactions of Aryl Chlorides

Chernenko A.Yu., Baydikova V.A., Kutyrer V.V., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.

ChemCatChem, **2024**, 16, e202301471

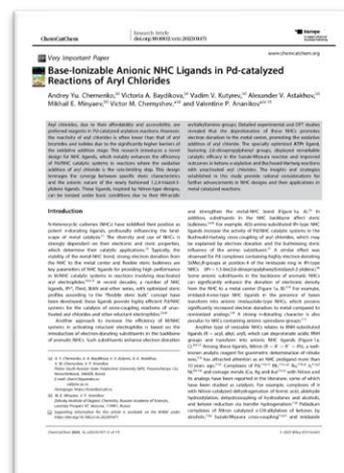
doi: 10.1002/cctc.202301471

Aryl chlorides, due to their affordability and accessibility, are preferred reagents in Pd-catalyzed arylation reactions. However, the reactivity of aryl chlorides is often lower than that of aryl bromides and iodides due to the significantly higher barriers of the oxidative addition stage. This research introduces a novel design for NHC ligands, which notably enhances the efficiency of Pd/NHC catalytic systems in reactions where the oxidative addition of aryl chloride is the rate-limiting step. This design leverages the synergy between specific steric characteristics and the anionic nature of the newly fashioned 1,2,4-triazol-5-ylidene ligands. These ligands, inspired by Nitron-type designs, can be ionized under basic conditions due to their NH-acidic aryl(alkyl)amino groups. Detailed experimental and DFT studies revealed that the deprotonation of these NHCs promotes electron donation to the metal center, promoting the oxidative addition of aryl chloride. The specially optimized ATPr ligand, featuring 2,6-diisopropylphenyl groups, displayed remarkable catalytic efficacy in the Suzuki-Miyaura reaction and improved outcomes in ketone α -arylation and Buchwald-Hartwig reactions with unactivated aryl chlorides. The insights and strategies established in this study provide rational considerations for further advancements in NHC designs and their applications in metal-catalyzed reactions.

Keywords

N-heterocyclic carbenes, nitron, ionizable ligands, palladium, oxidative addition, cross-coupling, aryl halides

<https://doi.org/10.1002/cctc.202301471>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Direct method for microscale manipulation at liquid-liquid interfaces in ionic liquid media with real-time electron microscopy observation

Kashin A.S., Ananikov V.P.

J. Ionic Liq., **2024**, 4, 100116

doi: 10.1016/j.jil.2024.100116

A deep understanding of the processes in soft matter systems with liquid-liquid phase boundaries is of particular importance for materials science, chemistry and life sciences. A vast variety of physicochemical techniques have been proposed for the study of interfacial properties of liquid systems. Among them, electron microscopy methods occupy an important place due to the possibility of direct observation of the sample areas of interest with high spatial resolution; however, the harsh conditions of the electron microscope chamber impose significant restrictions on the possibilities of observing and manipulating unprotected liquids and related soft systems. To overcome these difficulties, in this work, we developed a methodology for direct probing of liquid-liquid interfaces with simultaneous control of the process using electron microscopy. Practically relevant liquid mixtures based on vacuum-compatible ionic liquid (IL) with water additives were probed with micrometer accuracy in real time inside an electron microscope chamber, which made it possible to reveal the role of specific ions aggregation and electrostatic phenomena in the stabilization of liquid microdomains. To test the versatility of the proposed approach, the morphology of a typical IL/water mixture was examined using a series of electron microscopes of various configurations, and it was shown that the best level of contrast between two chemically related liquid phases can be obtained in the case of a cold field emission electron source in combination with an in-lens secondary electron detector, regardless of the specific instrument manufacturer.

Keywords

Soft matter systems, liquid-phase dynamics, microstructured solutions, liquid-phase electron microscopy, ionic liquids, micromanipulation

<https://doi.org/10.1016/j.jil.2024.100116>



Q2

 - статья открытого доступа

4-Halomethyl-Substituted Imidazolium Salts: A Versatile Platform for the Synthesis of Functionalized NHC Precursors

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

Chem. Asian J., **2024**, *19*, e202400866

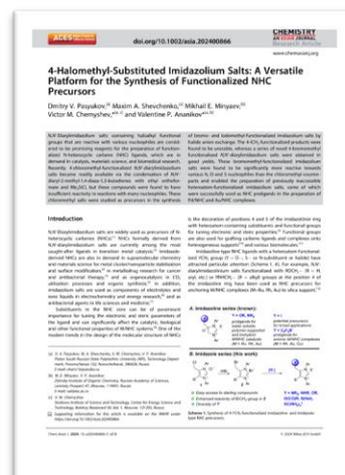
doi: 10.1002/asia.202400866

N,N'-Diarylimidazolium salts containing haloalkyl functional groups that are reactive with various nucleophiles are considered to be promising reagents for the preparation of functionalized N-heterocyclic carbene (NHC) ligands, which are in demand in catalysis, materials science, and biomedical research. Recently, 4-chloromethyl-functionalized N,N'-diarylimidazolium salts became readily available via the condensation of N,N'-diaryl-2-methyl-1,4-diaza-1,3-butadienes with ethyl orthoformate and Me₃SiCl, but these compounds were found to have insufficient reactivity in reactions with many nucleophiles. These chloromethyl salts were studied as precursors in the synthesis of bromo- and iodomethyl-functionalized imidazolium salts by halide anion exchange. The 4-ICH₂-functionalized products were found to be unstable, whereas a series of novel 4-bromomethyl functionalized N,N'-diarylimidazolium salts were obtained in good yields. These bromomethyl-functionalized imidazolium salts were found to be significantly more reactive towards various N, O and S nucleophiles than the chloromethyl counter- parts and enabled the preparation of previously inaccessible heteroatom-functionalized imidazolium salts, some of which were successfully used as NHC proligands in the preparation of Pd/NHC and Au/NHC complexes.

Keywords

Imidazolium salts, synthesis design, halogenation, nucleophilic substitution, carbene ligands

<https://doi.org/10.1002/asia.202400866>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Synthesis and comparative study of $(\text{NHC}_F)\text{PdCl}_2\text{Py}$ and $(\text{NHC}_F)\text{Ni}(\text{Cp})\text{Cl}$ complexes: investigation of the electronic properties of NHC ligands and complex characteristics

Pankov R.O., Tarabrin I.R., Son A.G., Minyaev M.E.,
Prima D.O., Ananikov V.P.

Dalton Trans., 2024, 53, 12503

doi: 10.1039/d4dt01304b



The electron-donating and electron-accepting properties of N-heterocyclic carbene (NHC) ligands play a pivotal role in governing their interactions with transition metals, thereby influencing the selectivity and reactivity in catalytic processes. Herein, we report the synthesis of Pd/NHC_F and Ni/NHC_F complexes, wherein the electronic parameters of the NHC ligands were systematically varied. By performing a series of controlled structure modifications, we elucidated the influence of the σ -donor and π -acceptor properties of NHC ligands on interactions with the transition metals Pd and Ni and, consequently, the catalytic behavior of Pd and Ni complexes. The present study deepens our understanding of NHC-metal interactions and provides novel information for the rational design of efficient catalysts for organic synthesis.

Keywords

N-heterocyclic carbenes (NHCs), palladium and nickel complexes, catalysis and electronic properties, fluorine substitution effects, organic synthesis

<https://doi.org/10.1039/D4DT01304B>

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Role of Acetylene in the Chemical Evolution of Carbon Complexity

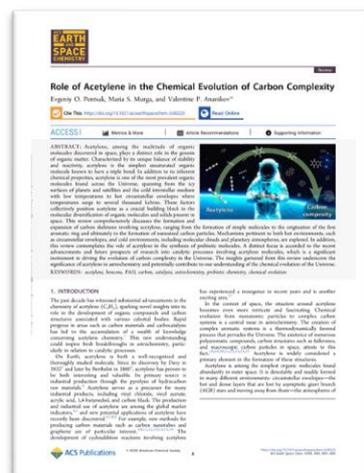
Pentsak E.O., Murga M.S., Ananikov V. P.
ACS Earth Space Chem., 2024, 8, 798–856
 doi: 10.1021/acsearthspacechem.3c00223

Acetylene, among the multitude of organic molecules discovered in space, plays a distinct role in the genesis of organic matter. Characterized by its unique balance of stability and reactivity, acetylene is the simplest unsaturated organic molecule known to have a triple bond. In addition to its inherent chemical properties, acetylene is one of the most prevalent organic molecules found across the Universe, spanning from the icy surfaces of planets and satellites and the cold interstellar medium with low temperatures to hot circumstellar envelopes where temperatures surge to several thousand kelvins. These factors collectively position acetylene as a crucial building block in the molecular diversification of organic molecules and solids present in space. This review comprehensively discusses the formation and expansion of carbon skeletons involving acetylene, ranging from the formation of simple molecules to the origination of the first aromatic ring and ultimately to the formation of nanosized carbon particles. Mechanisms pertinent to both hot environments, such as circumstellar envelopes, and cold environments, including molecular clouds and planetary atmospheres, are explored. In addition, this review contemplates the role of acetylene in the synthesis of prebiotic molecules. A distinct focus is accorded to the recent advancements and future prospects of research into catalytic processes involving acetylene molecules, which is a significant instrument in driving the evolution of carbon complexity in the Universe. The insights garnered from this review underscore the significance of acetylene in astrochemistry and potentially contribute to our understanding of the chemical evolution of the Universe.

Keywords

Acetylene, benzene, PAH, carbon, catalysis, astrochemistry, prebiotic chemistry, chemical evolution

<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.3c00223>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

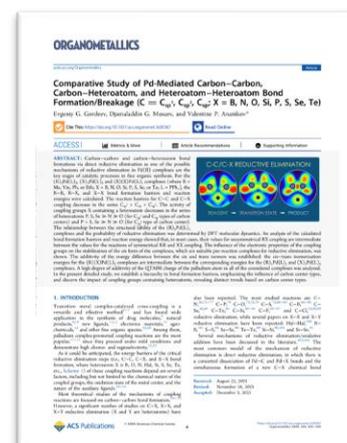
Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 2.9

Comparative Study of Pd-Mediated Carbon–Carbon, Carbon–Heteroatom, and Heteroatom–Heteroatom Bond Formation/Breakage ($C = C_{sp^3}$, C_{sp^2} , C_{sp} ; $X = B, N, O, Si, P, S, Se, Te$)

Gordeev E.G., Musaev D.G., Ananikov V.P.

Organometallics, 2024, 43, 1–13

doi: 10.1021/acs.organomet.3c00367



Carbon–carbon and carbon–heteroatom bond formations *via* direct reductive elimination as one of the possible mechanisms of reductive elimination in Pd(II) complexes are the key stages of catalytic processes in fine organic synthesis. For the $(R)_2Pd(L)_2$, $(X)_2Pd(L)_2$ and $(R)(X)Pd(L)_2$ complexes (where $R = Me, Vin, Ph, or Eth; X = B, N, O, Si, P, S, Se, or Te; L = PPh_3$), the R–R, R–X, and X–X bond formation barriers and reaction energies were calculated. The reaction barriers for C–C and C–X coupling decrease in the series $C_{sp^3} > C_{sp} > C_{sp^2}$. The activity of coupling groups X containing a heteroatom decreases in the series of heteroatoms $P, S, Se \gg N \gg O$ (for C_{sp^2} and C_{sp} types of carbon centers) and $P > S, Se \gg N \gg O$ (for C_{sp^3} type of carbon center). The relationship between the structural lability of the $(R)_2Pd(L)_2$ complexes and the probability of reductive elimination was determined by DFT molecular dynamics. An analysis of the calculated bond formation barriers and reaction energy showed that, in most cases, their values for unsymmetrical RX coupling are intermediate between the values for the reactions of symmetrical RR and XX coupling. The influence of the electronic properties of the coupling groups on the stabilization of the *cis*-form of the complexes, which are suitable pre-reaction complexes for reductive elimination, was shown. The additivity of the energy difference between the *cis*- and *trans*-isomers was established: the *cis*–*trans*-isomerization energies for the $(R)(X)Pd(L)_2$ complexes are intermediate between the corresponding energies for the $(R)_2Pd(L)_2$ and $(X)_2Pd(L)_2$ complexes. A high degree of additivity of the QTAIM charge of the palladium atom in all of the considered complexes was analyzed. In the present detailed study, we establish a hierarchy in bond formation barriers, emphasizing the influence of carbon center types, and discern the impact of coupling groups containing heteroatoms, revealing distinct trends based on carbon center types.

Keywords

Palladium complexes, reductive elimination, molecular modeling, molecular dynamics, carbon-carbon coupling, carbon-heteroatom coupling

<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00367>

 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

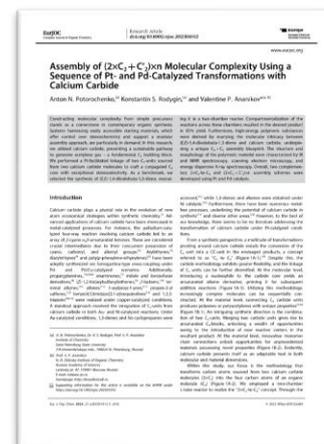
Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago Импакт-фактор = 2.5

Assembly of $(2 \times C_2 + C'_2) \times n$ Molecular Complexity Using a Sequence of Pt- and Pd-Catalyzed Transformations with Calcium Carbide

Potorochenko A.N., Rodygin K.S., Ananikov V.P.

Eur. J. Org. Chem., **2024**, *27*, e202301012

doi: 10.1002/ejoc.202301012



Constructing molecular complexity from simple precursors stands as a cornerstone in contemporary organic synthesis.

Systems harnessing easily accessible starting materials, which offer control over stereochemistry and support a modular assembly approach, are particularly in demand. In this research, we utilized calcium carbide, presenting a sustainable pathway to generate acetylene gas – a fundamental C_2 building block.

We performed a Pt-facilitated linkage of two C_2 -units sourced from two calcium carbide molecules to craft a conjugated C_4 core with exceptional stereoselectivity. As a benchmark, we selected the synthesis of (E,E) -1,4-diiodobuta-1,3-diene, executing it in a two-chamber reactor.

Compartmentalization of the reactions across these chambers resulted in the desired product in 85% yield. Furthermore, high-energy polymeric substances were derived by marrying the molecular intricacy between (E,E) -1,4-diiodobuta-1,3-diene and calcium carbide, underpinning a unique $C_4 + C_2$ assembly blueprint. The structure and morphology of the polymeric material were characterized by IR and NMR spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. Overall, two complementary $2 \times C_2$ -to- C_4 and $(2 \times C_2 + C'_2) \times n$ assembly schemes were developed using Pt and Pd catalysis.

Keywords

Calcium carbide, conjugated polymer, (E,E) -1,4-diiodobuta-1,3-diene, metal catalyst, two-chamber reactor

<https://doi.org/10.1002/ejoc.202301012>

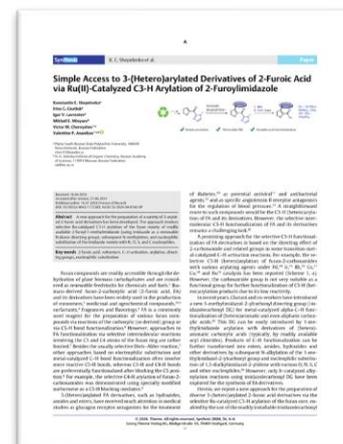
- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Simple Access to 3-(Hetero)arylated Derivatives of 2-Furoic Acid via Ru(II)-Catalyzed C3-H Arylation of 2-Furoylimidazole

Shepelenko K.E., Gnatiuk I.G., Lavrentev I.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.

Synthesis, 2024, 56, 3063–3073

doi: 10.1055/s-0043-1775383



A new approach for the preparation of a variety of 3-arylated 2-furoic acid derivatives has been developed. The approach involves selective Ru-catalyzed C3-H arylation of the furan moiety of readily available 2-furoyl-1-methylimidazole (using imidazole as a removable N-donor directing group), subsequent N-methylation, and nucleophilic substitution of the imidazole moiety with N, O, S, and C nucleophiles.

Keywords

2-furoic acid, ruthenium, C–H activation, arylation, directing groups, nucleophilic substitution

<https://doi.org/10.1055/s-0043-1775383>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

3D Printable Materials Based on Renewable Polymers from Terpene Alcohols and Calcium Carbide

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

Chem. Sel., **2024**, 9, e202401273

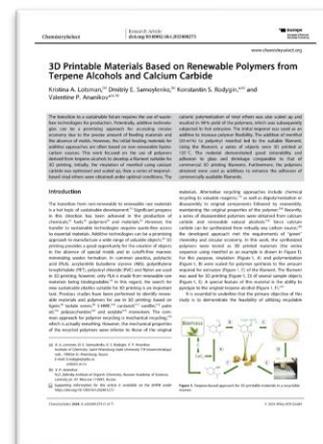
doi: 10.1002/slct.202401273

The transition to a sustainable future requires the use of waste-free technologies for production. Potentially, additive technologies can be a promising approach for accessing circular economy due to the precise amount of feeding materials and the absence of molds. However, the initial feeding materials for additive approaches are often based on non-renewable hydro-carbon sources. This work focused on the use of polymers derived from terpene alcohols to develop a filament suitable for 3D printing. Initially, the vinylation of menthol using calcium carbide was optimized and scaled up, then a series of terpenyl – based vinyl ethers were obtained under optimal conditions. The cationic polymerization of vinyl ethers was also scaled up and resulted in 99% yield of the polymers, which was subsequently subjected to hot extrusion. The initial terpenol was used as an additive to increase polymer flexibility. The addition of menthol (30 wt%) to polyvinyl menthol led to the suitable filament. Using the filament, a series of objects were 3D printed at 125°C. The material demonstrated good sinterability and adhesion to glass and shrinkage comparable to that of commercial 3D printing filaments. Furthermore, the polymers obtained were used as additives to enhance the adhesion of commercially available filaments.

Keywords

3D printing, recyclable polymer, biomass, calcium carbide, polymerization

<https://doi.org/10.1002/slct.202401273>



Q3 Q3

- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Top 20 influential AI-based technologies in chemistry

Ananikov V.P.

Art. Int. Chem., **2024**, 2, 100075

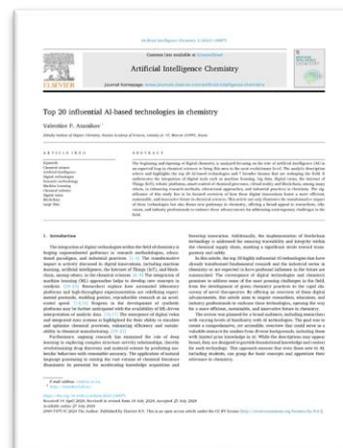
doi: 10.1016/j.aichem.2024.100075

The beginning and ripening of digital chemistry is analyzed focusing on the role of artificial intelligence (AI) in an expected leap in chemical sciences to bring this area to the next evolutionary level. The analytic description selects and highlights the top 20 AI-based technologies and 7 broader themes that are reshaping the field. It underscores the integration of digital tools such as machine learning, big data, digital twins, the Internet of Things (IoT), robotic platforms, smart control of chemical processes, virtual reality and blockchain, among many others, in enhancing research methods, educational approaches, and industrial practices in chemistry. The significance of this study lies in its focused overview of how these digital innovations foster a more efficient, sustainable, and innovative future in chemical sciences. This article not only illustrates the transformative impact of these technologies but also draws new pathways in chemistry, offering a broad appeal to researchers, educators, and industry professionals to embrace these advancements for addressing contemporary challenges in the field.

Keywords

Chemical science, artificial intelligence, digital technologies, research methodology, machine learning, chemical industry, digital twins, blockchain, large data

<https://doi.org/10.1016/j.aichem.2024.100075>



Q1

 - статья открытого доступа

Will Artificial Intelligence (AI) Replace Chemists?

Ananikov V.P.

Chemistry Today, 2024, 42, 14–15

The current discussion surrounding the role of artificial intelligence (AI) in chemistry often centers on the provocative question of whether AI will supplant chemists in the laboratory. Such debates, while stimulating, tend to overshadow a more pressing and realistic consideration. At present, there is little evidence to suggest that AI will replace experimental chemists in research laboratories in the foreseeable future. However, a critical aspect frequently overlooked in these discussions is the competitive advantage that AI confers. Chemists who adeptly integrate AI into their research methodologies are likely to surpass their peers who do not adopt these advanced tools. This shift in research dynamics underscores the importance of embracing AI not as a replacement but as a powerful ally in the evolving landscape of chemical research. This article was written to demystify the capabilities and limitations of AI in modern chemical research, and to provide a balanced perspective on how AI tools can be effectively integrated without wasting the essential human element in scientific discovery.

Keywords

Artificial intelligence, chemical science, machine learning, chemical industry, chemical research

https://www.teknoscienze.com/tks_article/will-artificial-intelligence-ai-replace-chemists/



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНОЙ ШКОЛЕ

Веб-сайт лаборатории:

AnanikovLab.ru



Страница лаборатории на сайте ИОХ РАН (с годовыми отчетами):

<https://zioc.ru/institute/laboratories/laboratoriya-ananikova>



Ключевые материалы о деятельности нашей Научной школы (о применении ИИ в химии, выступления на крупных научных площадках, публикации):

<https://t.me/ananikovlab/1050>

