

ГОДОВОЙ ОТЧЕТ

научной школы академика В. П. Ананикова

2025



ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2025 ГОД	3
КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ	4
ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ	55
УЧАСТИЕ В РАБОТЕ КОНФЕРЕНЦИЙ	54
НАГРАДЫ	56
ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИЙ 2025.....	58
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2025	66
ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНОЙ ШКОЛЕ	97

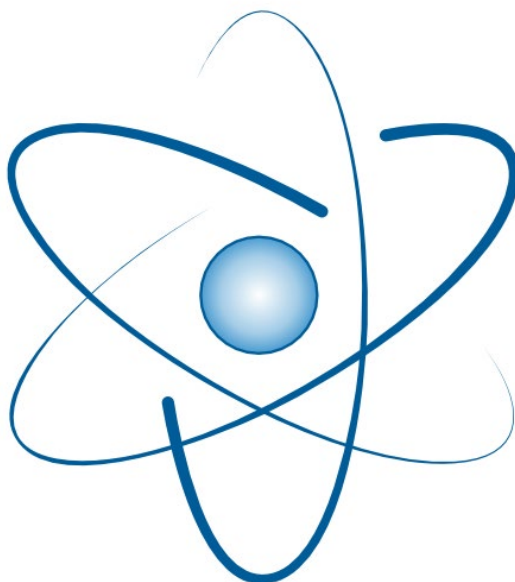


*Иллюстрация: «Эволюция фенотиазинового фотокатализатора».
Автор иллюстрации к.х.н. Гордеев Е.Г. (2025 г.)*

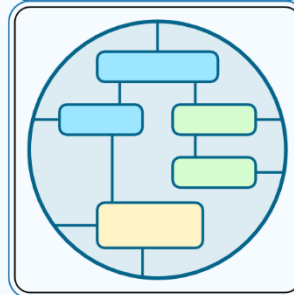
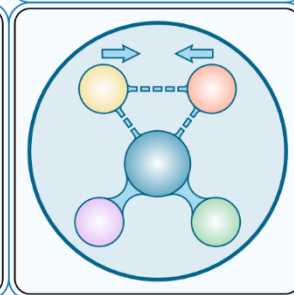
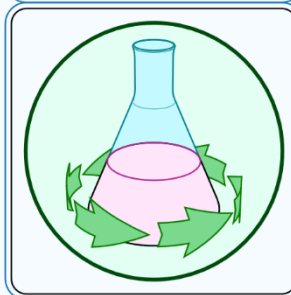
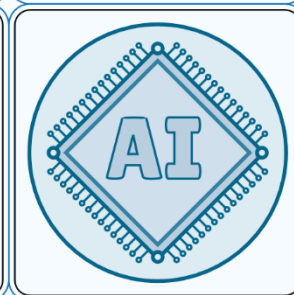
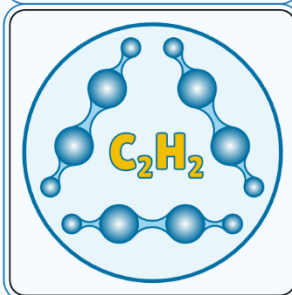
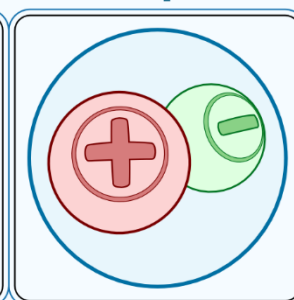
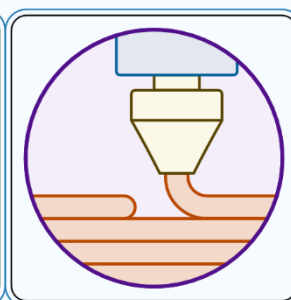
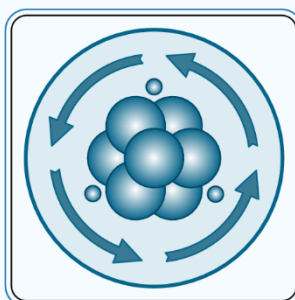
На рисунке представлена художественная интерпретация концепции реконфигурации активных частиц под действием света (ReAct-Light). Три емкости, маркированные как «Мономер», «Димер» и «Тример», символизируют различные формы катализатора, которые могут быть получены *in situ* в ходе фотохимической реакции. Ключевая идея визуализации заключается в том, что фотокатализатор – это не статическая молекула, а динамически настраиваемый набор активных частиц. Образующийся под действием света «коктейль», состоящий из димера, тримера, олигомеров и их оксидов обладает улучшенными фотофизическими свойствами и повышенной каталитической активностью по сравнению с мономером (фенотиазин). Димерные и тримерные формы также характеризуются иными окислительно-восстановительными потенциалами, что открывает возможность управлять, например, хемоселективностью реакции. В зависимости от используемой в реакции длины волны и природы субстратов каталитический цикл может задействовать различные формы катализатора, делая систему адаптивной, эффективной и универсальной.

ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗА 2025 ГОД

Приглашённые, пленарные и ключевые доклады	27
Устные доклады	34
Стендовые доклады	31
Всего публикаций	26
Из них публикаций Web of Science	26
Из них Q1 по классификации Web of Science	22
Из них Q1 по классификации Scimago Journal Rank	25
Сумма импакт-факторов всех статей	195
Средний импакт-фактор на статью	7,5
Защиты диссертаций (канд. наук)	7



КЛЮЧЕВЫЕ ПУБЛИКАЦИИ



РЕКОНФИГУРАЦИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СВЕТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОКАТАЛИЗА

Представленная работа посвящена пересмотру устоявшихся представлений о природе активных частиц в фотокатализе. Хотя известно, что фотокатализаторы со временем деградируют, эти изменения обычно рассматриваются как нежелательный побочный процесс, как правило, остающийся за рамками детального изучения. Однако в проведенном исследовании демонстрируется, что под действием света катализатор может динамически эволюционировать, формируя сложную смесь новых активных частиц. Этот процесс предлагается рассматривать не как деградацию и потерю активности катализатора, а как продуктивный путь адаптации и повышения эффективности катализа. Для описания явления вводится концепция ReAct-Light (Reconfigurable Active species under Light), подчеркивающая способность каталитической системы к реконфигурации под воздействием облучения.

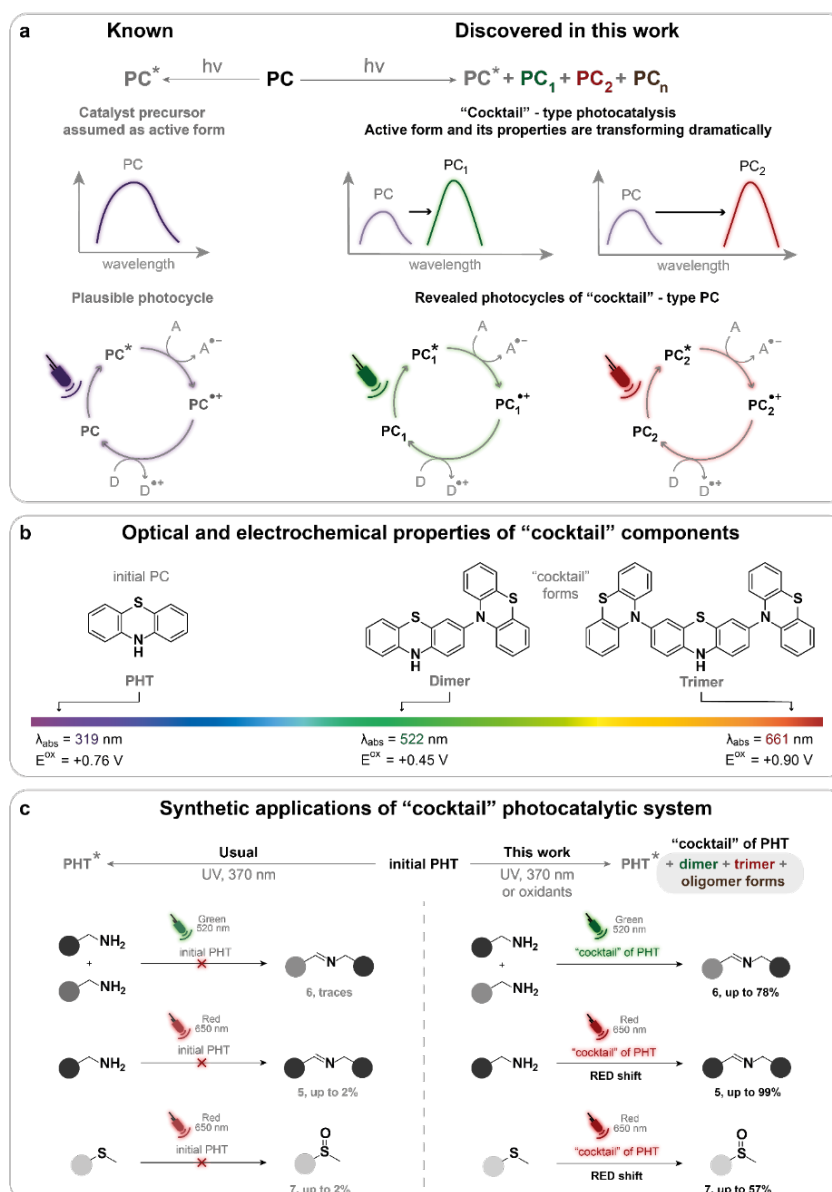


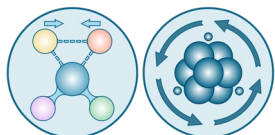
Рисунок 1. На рисунке схематически изображен «коктейльный» тип катализа и его преимущества. (a) Общее представление об активной форме фотокатализатора (PC) и концепция «коктейля» фотокатализаторов, описанная в данном исследовании. (b) Превращения феноптиазина (PHT) под действием ультрафиолета (370 нм), и фотофизические свойства образующихся продуктов. (c) Сравнение каталитической активности новых форм по сравнению с исходным PHT.

В качестве модельной системы для изучения выбран фенотиазин (PHT) — хорошо известный тиазиновый фотокатализатор, который обычно работает в ультрафиолетовой области спектра. Экспериментально показано, что при облучении раствора PHT ультрафиолетом с длиной волны 370 нм происходит его необратимая трансформация. С помощью комплекса методов, включая ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения (ESI-MS и MALDI-MS) и хромато-масс-спектрометрию (HPLC-MS), было установлено, что в результате реакции образуется «коктейль» из различных олигомерных структур: димеров, тримеров и более крупных олигомеров PHT, а также их оксидов. Проведение окислительной олигомеризации с помощью персульфата аммония позволило выделить и охарактеризовать индивидуальные компоненты смеси.

Ключевым открытием стало то, что образующиеся олигомеры обладают кардинально иными фотофизическими и электрохимическими свойствами по сравнению с исходным мономером. Если PHT поглощает преимущественно в УФ-области, то его димеры, тримеры и олигомеры демонстрируют значительный bathochromный сдвиг полос поглощения, захватывающий видимую и даже красную области спектра (до 650–660 нм). Это изменение спектра поглощения напрямую связано с расширением π -электронной системы в олигомерных цепочках. Изменяются и редокс-потенциалы: например, димер окисляется легче (при менее положительном потенциале), чем исходный PHT, что указывает на его возросшую донорную способность, в то время как тример демонстрирует необратимое окисление при более высоком потенциале.

Таким образом, исследование убедительно доказывает, что *in situ* реконфигурация фотокатализатора под действием света является ключевым фактором, определяющим его итоговую эффективность и спектральную адаптивность. Вместо поиска стабильных соединений предлагается новый принцип дизайна — использование динамической эволюции активных частиц для создания адаптивных фотокаталитических систем. На примере PHT показано, что продукты его фотопревращения работают эффективно, формируя «коктейль» каталитически активных частиц, который способен поглощать широкий диапазон длин волн. Это открывает путь к переосмыслению механизмов работы многих известных фотокатализаторов и разработке новых, более универсальных и эффективных систем, способных работать в мягких условиях с использованием различных источников света.

Ссылка:



Burykina Y.V., Surzhikova Ia.I., Shaydullin R.R., Kobelev A.D., Fakhrutdinov A.N., Kozlov K.S., Ananikov V.P. "Reconfiguration of Active Species under Light for Enhanced Photocatalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147, 26, 22796–22805.

DOI: [10.1021/jacs.5c05052](https://doi.org/10.1021/jacs.5c05052)

ОТКРЫТИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРАБАЙТНЫХ ОБЪЕМОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Данная работа посвящена решению фундаментальной проблемы современной химической науки — эффективному анализу и интерпретации сверхбольших массивов данных, накопленных за годы экспериментальных исследований. Основной акцент сделан на разработке методологии, позволяющей извлекать новую химическую информацию из уже существующих, но не полностью проанализированных данных масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). Предложенный подход реализован в виде поисковой системы MEDUSA Search, использующей алгоритмы машинного обучения для обработки терабайтных массивов масс-спектрометрической информации.

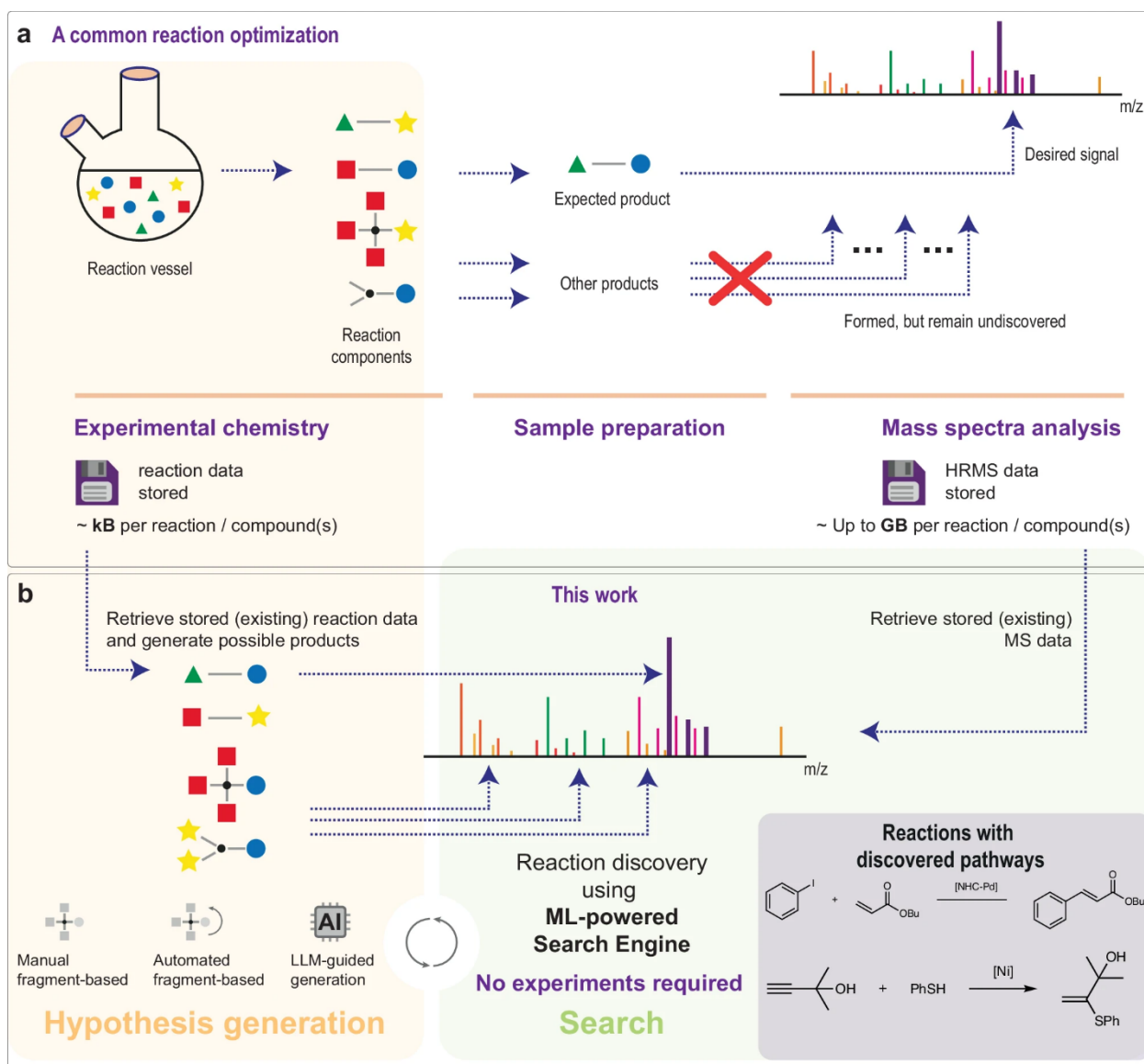


Рисунок 1. Описание методологии «экспериментов в прошлом»: а – стандартная методология изучения реакций с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), б – автоматический поиск ионов в базе масс-спектров для открытия ранее не описанных химических процессов.

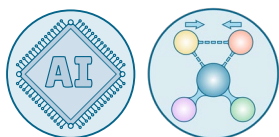
Ключевой особенностью разработанного инструмента является его направленность на поиск новых реакций и продуктов без проведения дополнительных экспериментов, что реализует концепцию «экспериментирования в прошлом». Это позволяет использовать уже имеющиеся данные в качестве материала для открытия новых реакций, не используя при этом реактивов и не

производя отходов. Алгоритм работы поисковой системы включает несколько этапов. На первом этапе генерируются гипотезы о возможных ионах-кандидатах (на основе ручного ввода, фрагментации связей или с использованием больших языковых моделей). Затем выполняется быстрый предварительный поиск по инвертированным индексам для отбора спектров, содержащих два наиболее распространенных изотопологических пика каждого искомого иона, и для каждого спектра рассчитывается пороговое значение косинусного расстояния с применением двух специализированных моделей машинного обучения (ML). Первая модель (регрессионная) оценивает порог обнаружения иона в зависимости от его брутто-формулы, а вторая (классификатор) отсеивает ложноположительные срабатывания, например, когда целевое распределение является частью более сложного мультиплета. Важно отметить, что обучение моделей проводилось на синтетических данных, что позволило избежать трудоемкой ручной разметки реальных спектров.

Практическая валидация подхода была выполнена на архиве, содержащем более 20 000 масс-спектров (общим объемом свыше 8 ТБ), накопленных в ходе исследования различных палладий-катализируемых реакций, включая широко известное сочетание Мизороки–Хека. Для поиска новых путей трансформации катализатора была применена комбинаторная генерация молекулярных формул на основе 13 структурных ядер и различных заместителей (функциональные группы, NHC-лиганды), что дало 520 уникальных ионных формул для поиска. В результате скрининга, занявшего 3–4 дня, было обнаружено несколько типов ранее неизвестных или малоизученных продуктов. Среди ключевых находок — идентификация ионов [этинил-NHC]⁺ и [этинил-фенил-NHC]⁺ в реакционной смеси Мизороки–Хека, зафиксированных в спектрах, записанных разными исследователями в разные годы, но оставшихся незамеченными при традиционном ручном анализе.

Наиболее значимым результатом стало открытие и экспериментальное подтверждение нового типа превращения — винил-NHC сочетания в условиях реакции Мизороки–Хека. Найденные соединения, такие как [BIMe(CH)₂COOBu]⁺ и [IPrCHC(Ph)COOBu]⁺, отсутствовали в базах данных SciFinder и Reaxys. Корректность результатов была подтверждена серией независимых экспериментов с использованием различных NHC-лигандов, а молекулярная формула — данными масс-спектрометрии ультравысокого разрешения (погрешность менее 1 ppm) и tandemной масс-спектрометрии. Помимо этого, метод позволил обнаружить этил-NHC-продукты в реакциях Соногаширы и гидрирования, что расширяет понимание динамической природы NHC-содержащих каталитических систем. Квантово-химические расчеты (DFT) дополнительно подтвердили термодинамическую и кинетическую осуществимость предложенных путей трансформации. Таким образом, разработанный подход демонстрирует высокую эффективность в извлечении скрытой химической информации из накопленных данных и открывает новые возможности для изучения механизмов сложных каталитических реакций.

Ссылка:



Kozlov K.S., Boiko D.A., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Kostyukovich A.Yu., Patil E.D., Ananikov V. P. "Discovering organic reactions with a machine-learning-powered deciphering of tera-scale mass spectrometry data", *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 2587.

DOI: [10.1038/s41467-025-56905-8](https://doi.org/10.1038/s41467-025-56905-8)

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛОБУТАНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПОСРЕДСТВОМ КАТАЛИЗИРУЕМОГО КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА ДЕАРОМАТИЧЕСКОГО [2+2] ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ИНДОЛОВ, БЕНЗОФУРАНОВ И БЕНЗОТИОФЕНОВ К АЛКЕНАМ

Исследование посвящено разработке эффективного метода энантиоселективного синтеза циклобутан-сочлененных гетероциклов — структур, имеющих высокую значимость для медицинской химии, но труднодоступных из-за отсутствия универсальных подходов к их синтезу. В этом исследовании разработана реакция фотоиндуцированного деароматизирующего [2+2] фотоприсоединения алкенов к индолам, бензофуранам и бензотиофенам.

Ключевую роль в процессе играет модульная каталитическая система на основе коммерчески доступных кислот Льюиса (солей редкоземельных металлов, таких как $Gd(OTf)_3$, $Tb(OTf)_3$ или $Y(OTf)_3$) в комбинации с хиральными пиридин-2,6-бис(оксазолиновыми) (PyBox) лигандами. Настройка каталитического центра позволяет добиться высокой диастерео- и энантиоселективности на широком круге субстратов. В ходе оптимизации было установлено, что ключевыми факторами, позволяющими добиться выходов целевого продукта до 96%, диастереоселективности >20:1 и энантиомерного избытка >99% являются низкая температура ($-65\text{ }^\circ\text{C}$), при которой проводится фотоиндуцированное превращение, а также, в случае деароматизации индолов, бензоильная защита атома азота в первом положении.

Метод демонстрирует широкую субстратную универсальность; эффективно применим для реакций с разнообразными замещенными индолами и стиrolами, включая соединения с электронодонорными и электроноакцепторными группами, а также для получения циклобутан-конденсированных дигидробензотиофенов и дигидробензофуранов с выходами до 91% и энантиоселективностью до 98%.

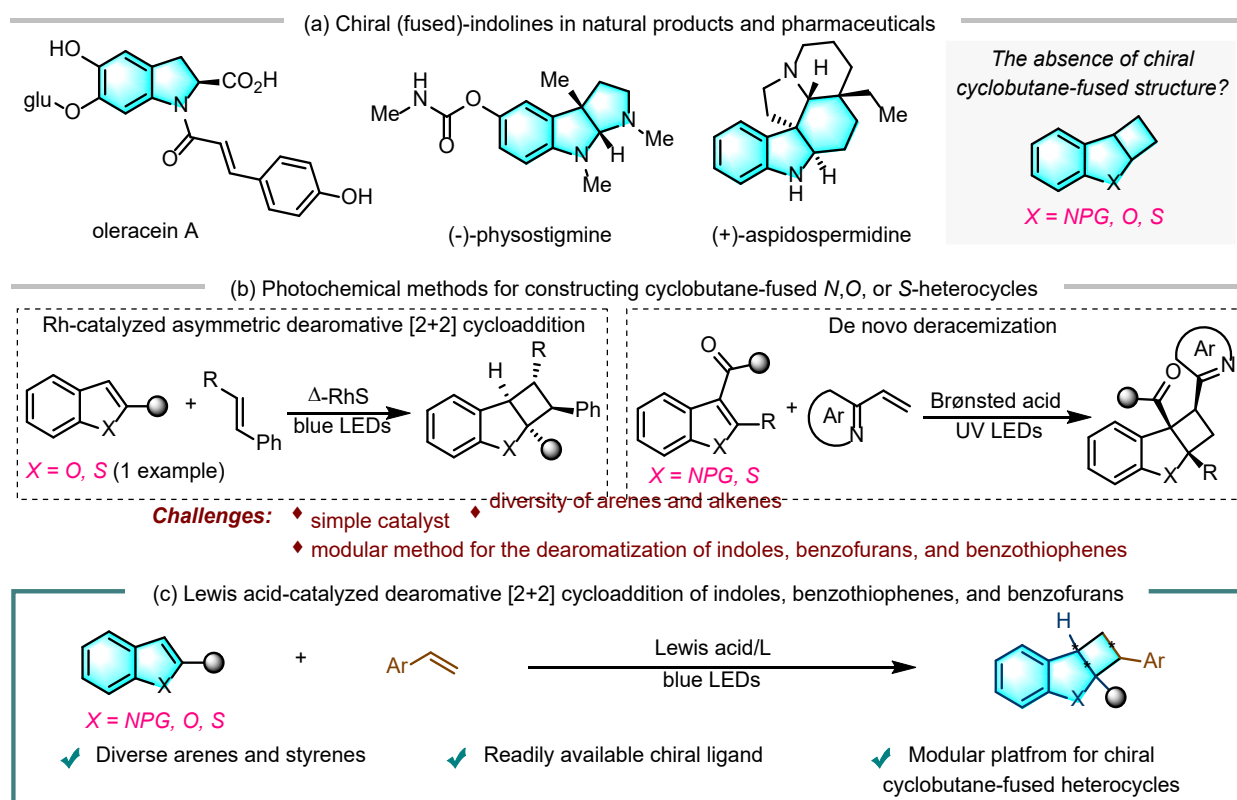


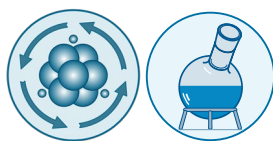
Рисунок 1. Циклобутан-конденсированные гетероциклы и методы их синтеза. а) Ценные производные индолина. б) Известные асимметрические методы синтеза циклобутан-конденсированных гетероциклов. в) Модульный подход, основанный на использовании катализаторов Льюиса, предложенный в данной работе.

Практическая значимость метода подтверждена граммовым масштабированием реакции без потери стереоселективности. Кроме того, продемонстрирована возможность удаления пиридинсодержащей направляющей группы, что открывает путь к синтезу конформационно жестких производных аминокислот — ценных строительных блоков для создания новых лекарственных средств.

Механизм реакции был предположен на основании комплекса исследований, включающих УФ-спектроскопию, изучение нелинейных эффектов, кинетических изотопных эффектов (КИЭ) и квантово-химические расчеты. Эксперименты подтвердили участие триплетного состояния индола и необходимость комплекса гадолиния для возбуждения основного состояния. При помощи квантово-химических расчетов был описан энергетический профиль реакции, идентифицировав стадию радикального присоединения как скоростьопределяющую. Теоретический анализ стерических взаимодействий в переходных состояниях объяснил высокую энантиоселективность, указав на ключевую роль бензоильной защитной группы субстрата и объемного лиганда, создающего хиральное окружение. Структуры полученных продуктов были также подтверждены рентгеноструктурным анализом.

Таким образом, предложена универсальная и модульная платформа на основе катализа кислотами Льюиса для конструирования сложных трехмерных молекул с высокими выходами и стереоселективностью. Работа вносит значительный вклад в область асимметрического фотокатализа и химии деароматизации, предлагая новый инструмент для расширения химического пространства, востребованного при поиске новых лекарственных препаратов.

Ссылка:



Li M., Kobelev A.D., Wang Zh., Gao Y.-J., Cheng Y.-Zh., Ananikov V. P., You Sh.-L. "Enantioselective Synthesis of Cyclobutane-fused Heterocycles via Lewis Acid-Catalyzed Dearomative [2+2] Photocycloaddition of Indoles, Benzofurans, and Benzothiophenes with Alkenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 63, 18, e202513342.
DOI: [10.1002/anie.202513342](https://doi.org/10.1002/anie.202513342)

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

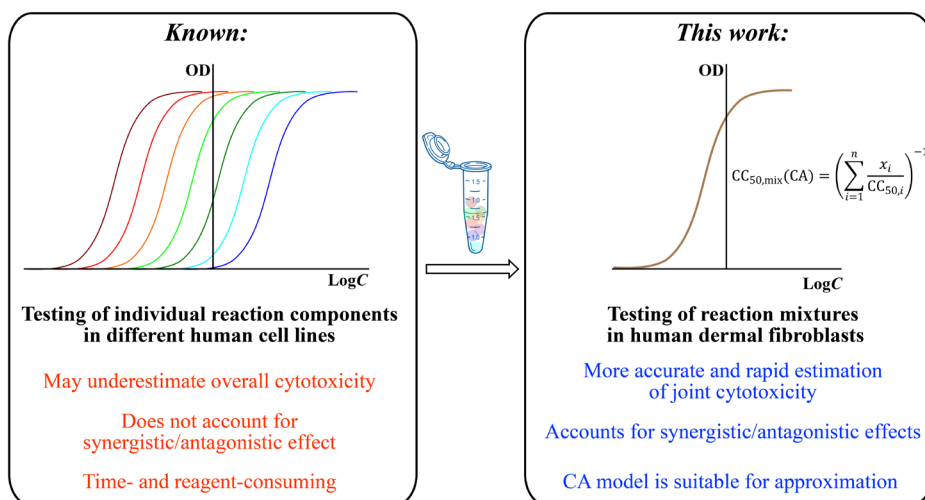


Рисунок 1. Сравнение подходов к оценке цитотоксичности смесей химических веществ.

Исследование посвящено комплексной оценке цитотоксичности сложных химических смесей, образующихся в ходе каталитической реакции Мизороки–Хека — одного из ключевых процессов современного органического синтеза. Актуальность работы обусловлена тем, что традиционные подходы к оценке безопасности, как правило, фокусируются на индивидуальных веществах и не учитывают эффекты взаимодействия компонентов в реальной реакционной смеси, что может приводить к существенной недооценке рисков для здоровья и окружающей среды.

В ходе эксперимента были измерены значения полумаксимальной ингибирующей концентрации (CC_{50}) для двенадцати индивидуальных компонентов реакции, включая исходные вещества (стирол и три галогенбензола), катализатор (ацетат палладия), основание (триэтиламин), растворитель (*N*-метил-2-пирролидон, NMP), целевой продукт ((*E*)-стильбен) и побочные продукты (гидрогалогениды триэтиламмония и 1,1-дифенилэтилен). На основе этих данных была протестирована цитотоксичность 42 различных смесей, смоделированных для начальной и конечной стадий реакции, а также реальных реакционных масс после нагревания. В качестве биологической модели использовали линию фибробластов кожи человека DF-1, а оценку жизнеспособности клеток проводили с помощью MTS-теста.

Для интерпретации результатов применяли модель сложения концентраций (concentration addition, CA), которая позволяет предсказать токсичность смеси на основе токсичности её компонентов и их мольных долей. Отклонение экспериментальных значений от предсказанных оценивали с помощью коэффициента отклонения от модели (model deviation ratio, MDR), где значения $MDR \geq 2$ указывают на синергизм (усиление токсичности), а $MDR \leq 0,5$ — на антагонизм (ослабление).

Полученные результаты демонстрируют, что токсичность реакционных смесей во многих случаях значительно отличается от прогнозируемой. На начальной стадии реакции наименее токсичными во всех группах оказались смеси, содержащие хлорбензол. Напротив, смеси с йодбензолом проявляли наибольшую цитотоксичность, особенно в комбинации с NMP или в реакционной смеси с триэтиламином. Анализ MDR показал, что менее половины исследованных смесей следовали модели CA. Для смесей с бромбензолом и хлорбензолом чаще наблюдался синергизм, в то время как смеси с йодбензолом преимущественно подчинялись модели CA. Антагонистические эффекты были зафиксированы только для бинарных смесей стирола с йодбензолом или хлорбензолом.

На конечной стадии при условии 100%-й конверсии и 100%-й селективности цитотоксичность большинства смесей хорошо описывалась моделью CA. Однако критическое значение имеет образование побочного продукта — 1,1-дифенилэтилена. Даже в небольших количествах его

присутствие в смеси с целевым продуктом и растворителем приводило к резкому возрастанию токсичности и появлению синергетического эффекта. Это указывает на то, что даже минорные компоненты могут кардинально менять профиль безопасности реакции.

Наиболее важные результаты получены при исследовании реальных реакционных смесей после 24 ч нагревания при 140 °С. Конверсия составила 94% для йодбензола, 55% для бромбензола и 0% для хлорбензола. Несмотря на различия в конверсии, цитотоксичность всех реакционных масс оказалась одинаково высокой. Наблюдалось значительное усиление токсичности по сравнению с модельной 100%-й конверсией. Присутствие даже 6% непрореагировавшего йодбензола в смеси значительно повышало её опасность. Это подчеркивает необходимость разработки методов, обеспечивающих полное превращение субстратов.

Интересно, что для йодбензола модельная смесь со средней конверсией оказалась токсичнее, чем реальная реакционная смесь. Это различие предположительно связано с динамической природой палладиевого катализатора, который в ходе реакции образует сложную систему из наночастиц, кластеров и молекулярных комплексов (т.н. «коктейль»), что может влиять на доступность и, следовательно, токсичность компонентов.

В качестве ключевого механизма, объясняющего усиление токсичности, предлагается роль нековалентных взаимодействий. NMP известен как усилитель проницаемости и способен к π-стэкингу с ароматическими системами. Галогенбензолы, особенно йодбензол и бромбензол, могут образовывать галогенные связи с атомами кислорода NMP и азота триэтиламина. Энергия таких связей для йодпроизводных и бромпроизводных значительна и может конкурировать с водородными связями, способствуя формированию более токсичных супрамолекулярных комплексов, способных эффективнее проникать в клетки или взаимодействовать с клеточными мишенями. Для хлорбензола такие взаимодействия выражены минимально, что коррелирует с его более низкой токсичностью в смесях.

Таким образом, проведенное исследование демонстрирует ограниченность оценки безопасности химических процессов только по индивидуальным веществам. Показано, что синергические и антагонистические эффекты в смесях, возникающие в том числе за счет нековалентных взаимодействий, могут кардинально менять итоговую цитотоксичность. Модель SA может служить удобным инструментом для первичного скрининга, но в случаях неполной конверсии или образования побочных продуктов обязательна экспериментальная проверка реальных реакционных масс. Полученные данные обосновывают преимущество использования хлораренов с точки зрения безопасности и подчеркивают важность оптимизации условий для достижения полной конверсии с целью снижения токсичности отходов химического производства.

Ссылка:



Kolesnikov A.E., Egorova K.S., Ananikov V.P., "Integrated toxicity assessment of complex chemical mixtures in catalytic reactions", *J. Hazard. Mat.*, **2025**, 490, 137784.

DOI: [10.1016/j.jhazmat.2025.137784](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137784)

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ БИОПЛЕНКИ ИЗ АКТИВНОГО ИЛА: МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ БИОСЕНСОРОВ И УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В представленном исследовании изучаются механизмы внеклеточного переноса электронов в электроактивных биопленках, сформированных аэробными бактериальными штаммами, выделенными из активного ила очистных сооружений. Чистые культуры микроорганизмов были идентифицированы как *Pseudarthrobacter scleromae* VKM Ac-2995, *Arthrobacter halodurans* VKM Ac-2997, *Brevundimonas vesicularis* VKM B-3699 и *Rhodococcus fascians* VKM Ac-2996. Выделение монокультур из сложного микробного сообщества направлено на повышение стабильности и воспроизводимости биоэлектрохимических систем по сравнению с использованием активного ила неопределенного состава.

Ключевым результатом стало обнаружение у всех изолятов способности к самостоятельному синтезу эндогенных редокс-медиаторов — производных феназина. Методом ВЭЖХ-МС/МС в культуральной жидкости идентифицированы пиоцианин и 2-гидроксифеназин. Наличие этих соединений подтверждено электрохимически: на вольтамперограммах наблюдались характерные пики окисления в области потенциалов, соответствующих данным феназинам. Таким образом, микроорганизмы обеспечивают не прямой перенос электронов к электроду без необходимости внесения экзогенных дорогостоящих медиаторов.

Формирование биопленок изучали на графитопастовых электродах, в том числе модифицированных одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ). С помощью сканирующей электронной микроскопии и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показано, что модификация поверхности электродов ОСУНТ значительно улучшает первичную адгезию клеток и способствует формированию более плотных, гомогенных и структурно сложных биопленок с большей биомассой и площадью покрытия. Несмотря на известную цитотоксичность нанотрубок, окрашивание Live/Dead подтвердило жизнеспособность клеток в составе биопленки на модифицированной поверхности.

Электрохимические исследования (циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса) продемонстрировали синергетический эффект от комбинации биопленки и нанотрубок. ОСУНТ, встраиваясь во внеклеточный полимерный матрикс, создают проводящие пути, что значительно снижает сопротивление переносу заряда и увеличивает редокс-проводимость системы. Феназины, секретируемые клетками, могут передавать электроны непосредственно на нанотрубки, расположенные в толще биопленки, без необходимости их диффузии к поверхности электрода, что повышает эффективность внеклеточного переноса электронов даже при меньшем количестве биомассы.

Сформированные электроды были протестированы в двух типах биоэлектрохимических устройств. В качестве биосенсоров для определения биохимического потребления кислорода (БПК₅) системы показали высокую чувствительность и широкий линейный диапазон. Нижний предел обнаружения варьировался от 0,12 до 0,9 мг O₂/дм³ в зависимости от штамма, а время анализа составляло всего 5 минут, что является критическим преимуществом перед стандартным 5-суточным методом. Исследована устойчивость сенсоров к воздействию pH, температуры, солености и тяжелых металлов. Наилучшие аналитические характеристики (предел обнаружения 0,12 мг/дм³ и высокая чувствительность) получены для биосенсора на основе *B. vesicularis*.

При испытании в качестве анодов микробных топливных элементов максимальная плотность мощности (6,0 мВт/м²) достигнута для системы на основе *A. halodurans* на электроде с ОСУНТ. Хотя такие показатели уступают некоторым литературным аналогам, созданным на основе патогенных или генетически модифицированных микроорганизмов, важным преимуществом данной системы является использование аэробных непатогенных штаммов без экзогенных медиаторов, что делает технологию более безопасной и экономичной.

В целом, исследование демонстрирует перспективность использования выделенных из активного ила аэробных бактерий, продуцирующих феназины, в сочетании с нанотрубками для создания эффективных биоэлектрохимических систем. Предложенный подход позволяет разрабатывать чувствительные экспресс-биосенсоры для мониторинга окружающей среды и экологичные источники энергии. Выявленное ограничение в виде неполного окисления субстратов

реальных проб монокультурами предлагается решать в будущем путем создания консорциумов из охарактеризованных штаммов.

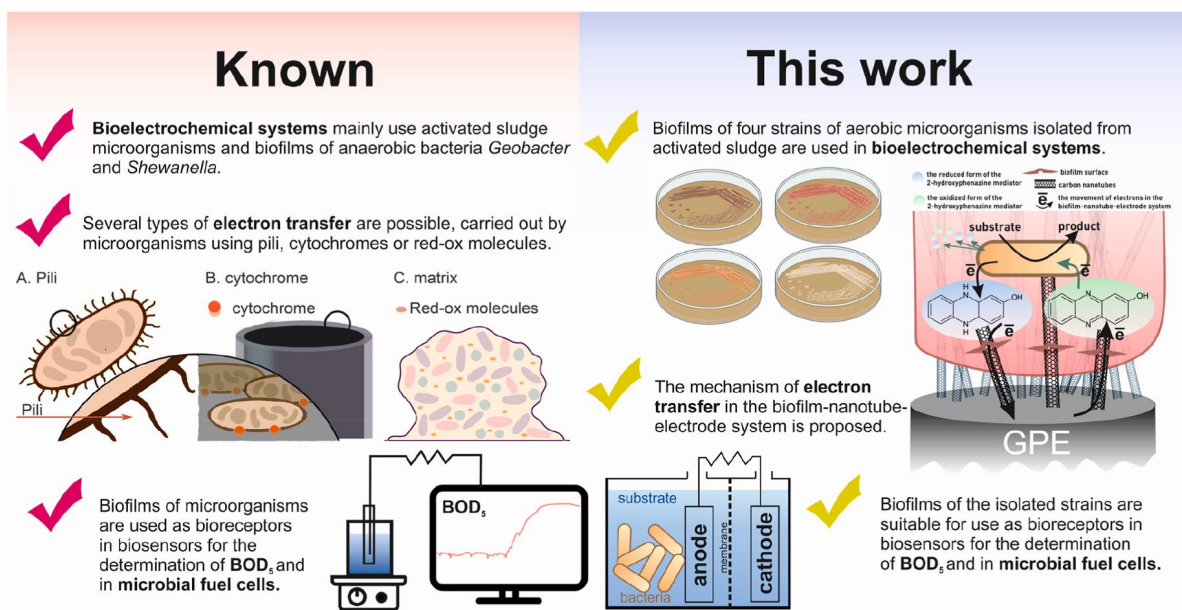
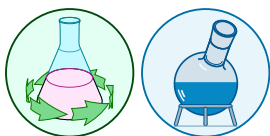


Рисунок 1. Сравнение известных данных о механизме и применении электроактивных биопленок с механизмом, предложенным в данной работе.

Ссылка:



Perchikov R., Cheliukanov M., Kadison K., Belousova T., Provotorova D., Mylnikov P., Shchulkin A., Arlyapov V., Ananikov V.P. "Electroactive biofilms from activated sludge: Mechanistic insights into electron transport on nanostructured electrodes for the development of biosensors and microbial fuel cell devices", *Biosens. Bioelectron.*, **2025**, 293, 118195. DOI: [10.1016/j.bios.2025.118195](https://doi.org/10.1016/j.bios.2025.118195)

TOX-SCAPES: ВИЗУАЛЬНЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ВЫБОРА БОЛЕЕ БЕЗОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОСРЕДСТВОМ ОЦЕНКИ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ

В представленной работе описан новый подход по оценке экологических профилей безопасности химических реакций (tox-scapes). Методология направлена на решение проблемы выбора наиболее безопасного синтетического маршрута из множества существующих, что особенно актуально в контексте развития «зеленой» химии. В отличие от традиционных метрик (E-фактор, атомная экономичность), которые не учитывают токсичность реагентов, и трудоемких оценок жизненного цикла новый подход предлагает быстрый и наглядный количественный анализ на основе экспериментальных данных о цитотоксичности.

В качестве модельной реакции для демонстрации возможностей нового подхода выбрано каталитическое аминирование Бахвальда-Хартвига — ключевого процесса для синтеза фармацевтических препаратов, красителей и других органических соединений. Исследование охватило 864 потенциальных реакционных пути для получения двух целевых продуктов: дифениламина и *para*-толилморфолина. Варьируемыми компонентами выступали галогениды (различные арилгалогениды), шесть палладиевых катализаторов (включая фосфиновые и *N*-гетероциклические карбеновые комплексы), шесть оснований и четыре растворителя.

Количественной основой для построения экологических профилей послужили значения полумаксимальной цитотоксической концентрации (CC₅₀) каждого компонента реакции. Измерения проводились на трёх клеточных линиях человека, представляющих разные пути воздействия: CaCo-2 (желудочно-кишечный тракт, модель случайного проглатывания), HEK293T (почки, модель системного воздействия и выведения) и FRSN (фибробласты кожи, модель профессионального дермального контакта). Для каждой из 432 комбинаций (на один продукт) рассчитывались начальный и конечный цитотоксические потенциалы, позволяющие оценить вклад всех веществ до и после реакции.

Визуализация данных в виде экологических профилей позволяет быстро идентифицировать «пики» (наиболее токсичные сочетания) и «впадины» (наименее токсичные). Анализ показал, что растворитель оказывает определяющее влияние на формирование профиля токсичности. Тетрагидрофуран (ТГФ) оказался предпочтительным растворителем, так как его использование стабильно приводило к нахождению линий графиков во «впадинах». Напротив, трет-бутанол и толуол (особенно для линии HEK293T) чаще соответствовали «пикам» и их применения рекомендуется избегать. Катализаторы, несмотря на их низкое содержание в реакционной смеси, оказывают значительное влияние на общую токсичность из-за огромного разброса в значениях CC₅₀. Комплексы [Pd(IPr)(Py)Cl₂] и [Pd(IPr)(μ-Cl)Cl]₂ вносили основной вклад в токсичность во всех протестированных клеточных линиях. Выбор исходных арилгалогенидов и оснований оказался менее критичным, однако были отмечены предпочтения: хлорбензол или бромбензол выглядят безопаснее иодбензола, а фосфат калия (K₃PO₄) оказался наименее предпочтительным основанием.

Для углубленного анализа и выбора между веществами со схожей цитотоксичностью был применен индекс селективности к опухолевым клеткам (tSI). Этот показатель позволяет оценить, насколько вещество избирательно токсично для нормальных клеток по сравнению с опухолевыми. Высокие значения tSI (более 2) сигнализируют о потенциальной опасности. Расчеты выявили, что катализатор [Pd(PCy₃)₂Cl₂] обладает крайне высоким tSI (>26) для пары фибробласты/клетки рака толстой кишки, что указывает на высокий риск токсичности при дермальном контакте.

Таким образом, новый подход представляет собой эффективный масштабируемый инструмент для визуального скрининга безопасности химических процессов. Применение этого подхода к реакции Бахвальда-Хартвига позволило сформулировать конкретные практические рекомендации по выбору реагентов для снижения токсической нагрузки и продемонстрировало важность использования нескольких клеточных линий для всесторонней оценки рисков. Методология заполняет пробел между фундаментальной химией и практическими задачами по созданию более безопасных производственных процессов.

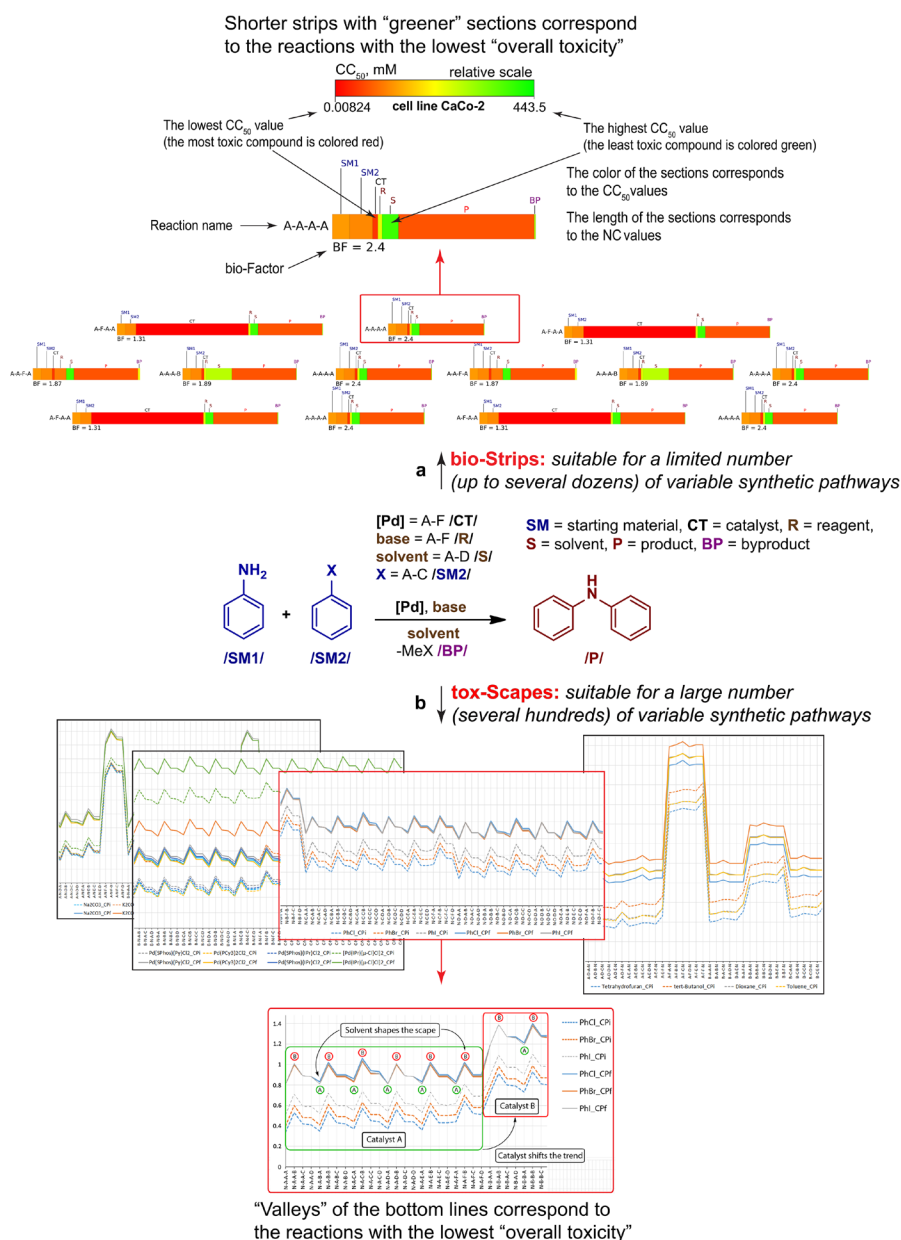


Рисунок 1. Два подхода к анализу “общей токсичности” химических реакций на примере синтеза дифениламина. При рассмотрении ограниченного числа путей синтеза (а) биострипы наглядно демонстрируют вклад каждого вещества в токсичность данной реакции. Однако при достижении определенного предела биострипы становятся неудобными, поскольку технически невозможно уместить их все на одном рисунке для сравнения. В этом случае можно использовать токсикологические диаграммы (b), показывающие изменения “общей токсичности” при изменении определенных реакционных соединений.

Ссылка:



Kolesnikov A.E., Grebennikov N.O., Romanenko K.A., Egorova K.S., Ananikov V.P. "Tox-Scapes: A visual and quantitative tool for selecting safer chemical reactions by means of cytotoxicity assessment", *J. Clean. Prod.*, **2025**, 519, 145970.
DOI: [10.1016/j.jclepro.2025.145970](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145970)

ЧТО МЫ УЗНАЁМ, ИЗУЧАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ? КРИТИЧЕСКИЕ НЕДОСТАТКИ В КОНТЕКСТЕ «ЗЕЛЁНОЙ ХИМИИ» НА ПРИМЕРЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

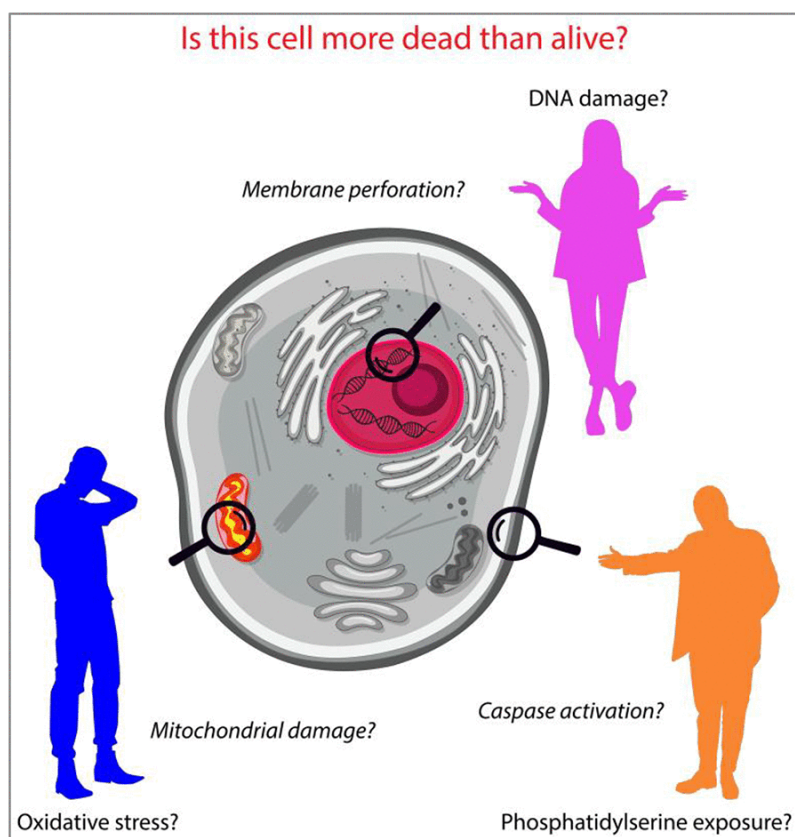


Рисунок 1. Незначительные изменения экспериментальных параметров могут существенно повлиять на результаты, усложняя интерпретацию данных и ограничивая сопоставимость между исследованиями.

Цитотоксичность является одним из наиболее распространённых параметров оценки безопасности химических соединений, включая разработки в области «зелёной» химии. Несмотря на кажущуюся простоту и широкую доступность соответствующих методов, результаты таких измерений могут существенно варьироваться в зависимости от выбранных условий эксперимента, что приводит к противоречивым данным и затрудняет их интерпретацию. На примере трёх имидазолиевых ионных жидкостей с различной длиной алкильного заместителя (C_2MImCl , C_4MImCl и $C_{16}MImCl$) продемонстрировано, как изменение только одного параметра – времени воздействия – способно кардинально повлиять на выводы о механизме токсического действия.

Исследование проводилось на двух линиях клеток: Jurkat (клетки Т-клеточного лейкоза человека) и HEK293T (эмбриональные клетки почки человека). Для каждого соединения определяли не только общую гибель клеток, но и более тонкие механизмы: индукцию апоптоза (по экстернализации фосфатидилсерина и активации каспаз), некроза (по нарушению целостности мембраны), повреждение ДНК (по маркерам PARP1 и $\gamma H2A.X$) и окислительный стресс (по уровню SOD1 и каталазы). Ключевой особенностью стал анализ этих показателей в динамике – через 4, 8, 16, 24 и 48 часов инкубации.

Результаты показали высокую вариабельность ответа в зависимости от времени воздействия. В клетках Jurkat C_2MImCl вызывал апоптоз, начинающийся только с 16-го часа, в то время как C_4MImCl и $C_{16}MImCl$ демонстрировали проапоптотические эффекты раньше. В клетках HEK293T картина была иной: здесь те же соединения при длительной экспозиции чаще приводили к некрозу, а не к апоптозу. Например, $C_{16}MImCl$ вызывал некроз в HEK293T уже с 4-го часа, тогда как в Jurkat клетках он индуцировал апоптоз. Повреждение ДНК и окислительный стресс также оказались контекстно-зависимыми и были более выражены в линии HEK293T. Активация инициаторных

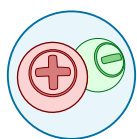
каспаз (CASP8, CASP9) не всегда коррелировала с классическими маркерами позднего апоптоза, что указывает на сложность и многоступенчатость внутриклеточных процессов.

Полученные данные подчеркивают, что цитотоксичность – это не статическое свойство, а динамический процесс, разворачивающийся во времени. Оценка единственного маркера в единственный момент времени может дать неполную или ложную картину. Например, вещество может уже запустить необратимые процессы (активацию каспаз), но внешние признаки апоптоза (появление фосфатидилсерина) проявятся лишь спустя часы. И наоборот, на поздних стадиях клетки могут переходить во вторичный некроз, маскируя первоначальный апоптотический механизм.

Выделены основные проблемы стандартных подходов: зависимость результатов от временного окна измерения, отсутствие сопоставимости между исследованиями из-за различий в протоколах, риск подгонки выводов под выбранные условия, сложность установления причинно-следственных связей. Для получения надежных данных предлагается системный подход. Рекомендуется проводить серию измерений в нескольких временных точках, использовать панель из нескольких маркеров, охватывающих различные пути клеточной гибели (апоптоз, некроз, окислительный стресс, повреждение ДНК), и тестировать соединения на разных клеточных линиях. Это позволяет отследить каскад событий от ранних сигналов до финальной гибели клетки и понять, какой механизм является доминирующим.

Таким образом, исследование служит предостережением против упрощенного взгляда на цитотоксичность. Вариабельность результатов – это не недостаток метода, а отражение биологической реальности. Игнорирование фактора времени и контекста ведет к накоплению противоречивых данных, что тормозит разработку действительно безопасных химических продуктов и «зелёных» технологий. Внедрение многофакторного динамического анализа необходимо для повышения качества и воспроизводимости токсикологических оценок.

Ссылка:



Egorova K.S., Kolesnikov A.E., Tikhomirov A.D., Filippov A.A., Ananikov V.P. "What do we learn when we study cytotoxicity? Critical shortcomings in the green chemistry context using imidazolium ionic liquids as an example case", *Green Chem.*, **2025**, 27, 7863-7877. DOI: [10.1039/D5GC00836K](https://doi.org/10.1039/D5GC00836K)

ГЛУБОКОЕ ГЕНЕРАТИВНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АННОТИРОВАННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ БАКТЕРИАЛЬНЫХ БИОПЛЕНОК

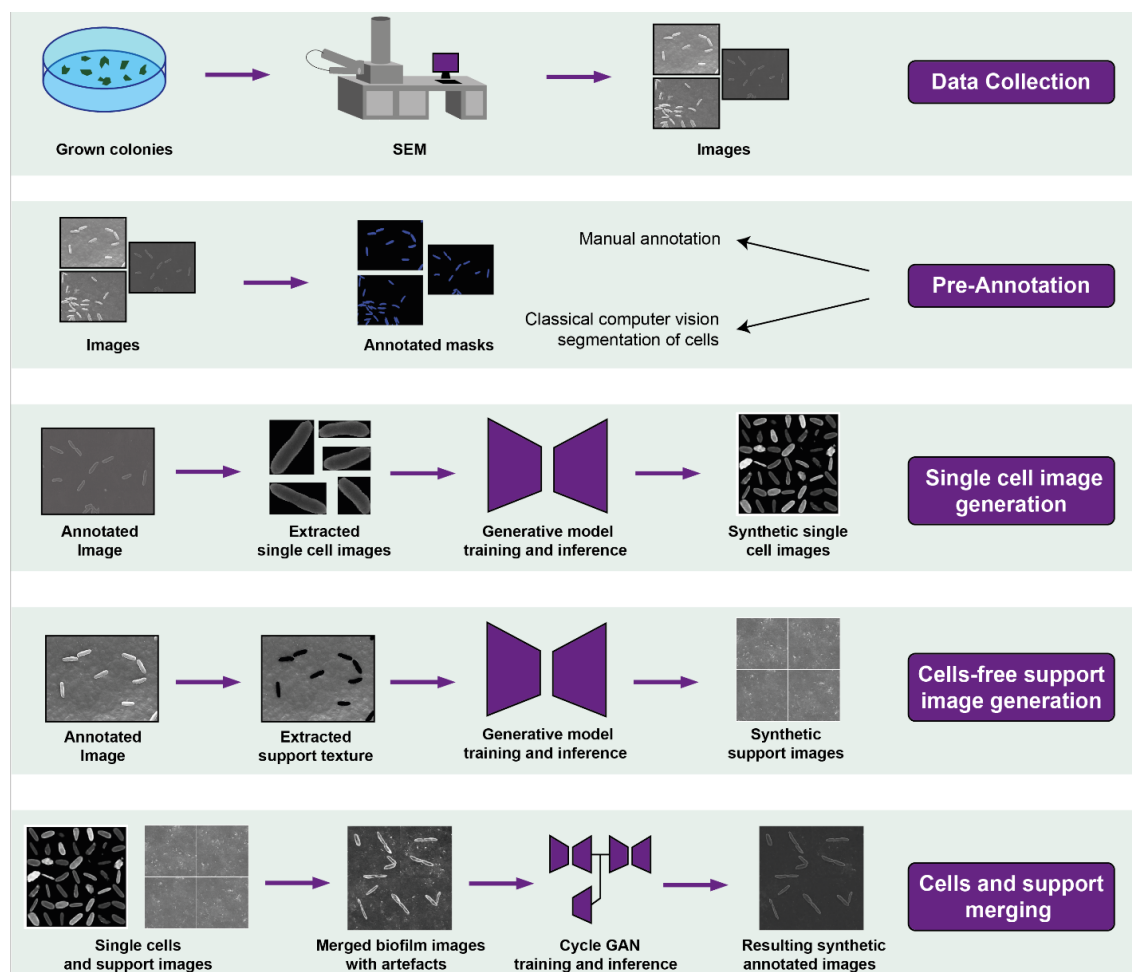


Рисунок 1. Схема разработанного подхода для генерации размеченных синтетических изображений биопленок

Биопленки представляют собой сложные сообщества микроорганизмов, играющие ключевую роль в экологических процессах, биотехнологии и развитии различных инфекционных заболеваний. Исследование их структуры и динамики формирования имеет критическое значение для медицины и промышленности. Основным инструментом для изучения морфологии биопленок является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Однако, если получение снимков еще можно автоматизировать, то их ручная аннотация остается крайне трудоемким процессом, требующим значительных временных затрат, особенно при работе с большими массивами изображений. Эта проблема «бутылочного горлышка» в накоплении размеченных данных существенно ограничивает применение методов глубокого обучения для автоматического анализа.

Для решения этой проблемы предложен универсальный подход, использующий глубокие генеративные модели для создания синтетических датасетов полностью аннотированных СЭМ-изображений биопленок. Разработанный конвейер позволяет, имея всего около сотни вручную размеченных изображений, генерировать терабайты новых данных с качественной разметкой, пригодных для обучения нейросетей задачам сегментации и детекции объектов.

Процесс генерации включает несколько ключевых этапов. На первом из реальных микрофотографий извлекаются изображения отдельных бактериальных клеток и участки фона (подложки) — этап пре-аннотации, который может выполняться как вручную, так и с помощью простых автоматических алгоритмов компьютерного зрения (например, бляб-детекции или пороговой фильтрации). Далее на полученных наборах данных обучаются генеративные модели. Для создания изображений отдельных клеток применяются вариационные автоэнкодеры (VAE),

генеративно-состязательные нейронные сети (WGAN) и диффузионные вероятностные модели (DDPM). Фон (подложка) генерируется отдельно с помощью диффузионной модели для обеспечения высокого качества и разнообразия текстур.

Сравнение генеративных моделей с помощью метрики FID (Fréchet Inception Distance) показало, что каждая из них имеет свои особенности. WGAN продемонстрировал наилучшее соответствие распределениям реальных данных по таким параметрам, как соотношение сторон и выпуклость клеток, и дал наименьший процент дефектных изображений. Однако для итоговой генерации клеток и фона могут использоваться разные архитектуры. Важным шагом является фильтрация сгенерированных клеток от артефактов (многокомпонентные, слишком вытянутые или невыпуклые объекты), что позволяет дополнительно улучшить качество синтетического набора.

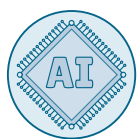
Следующий этап — сборка целостного изображения биопленки. Для этого разработан алгоритм, который размещает сгенерированные клетки на сгенерированном фоне. Ключевой особенностью алгоритма является учет реальных пространственных конфигураций, наблюдаемых в настоящих биопленках. Анализ данных выявил несколько основных типов расположения клеток (одиночные, вертикальные и горизонтальные пары и т.д.) с разной частотой встречаемости. Алгоритм размещает клетки, имитируя эти конфигурации, что позволяет создавать более реалистичные структуры. На выходе формируется не только само изображение, но и соответствующие ему бинарные и цветовые маски, а также текстовые файлы с аннотациями.

При автоматической сборке изображений могут возникать артефакты на стыках объектов, а фон нередко выглядит "искусственно". Для устранения этих эффектов на финальном этапе применяется модель CycleGAN. Эта модель обучается преобразовывать синтетические изображения в стиль реальных микрофотографий, используя непарные наборы данных. CycleGAN добавляет реалистичные дефекты СЭМ-съемки (блики, тени, специфическую текстуру), делая синтетические данные практически неотличимыми от настоящих. Аналогичный подход используется и для генерации изображений зрелых биопленок с большим количеством клеток и внеклеточным матриком.

Эффективность подхода была проверена путем обучения модели сегментации экземпляров Mask R-CNN на синтетических данных и тестирования на реальных изображениях. Результаты показали, что модель, обученная на сгенерированных данных с учетом реальных конфигураций клеток, работает значительно лучше, чем модель, обученная на их случайном расположении. Метрики качества (IoU, mAP) модели на синтетических данных оказались сопоставимы с показателями модели, обученной на настоящих размеченных изображениях. Производительность метода высока: на обычном персональном компьютере за сутки можно сгенерировать более миллиона изображений.

Универсальность подхода подтверждена его успешным применением к разным морфотипам бактерий (палочки, коккобациллы, кокки), таким как *Acinetobacter baumannii*, *Arthrobacter halodurans* и *Staphylococcus aureus*. Модель, обученная на синтетических палочках *Pseudomonas veronii*, показала способность к обобщению и смогла распознавать клетки кокков на реальных изображениях. Для удобства использования разработано веб-приложение, позволяющее генерировать необходимые датасеты по запросу. Предложенный подход решает проблему нехватки размеченных данных и открывает новые возможности для автоматизации количественного анализа в микробиологии.

Ссылка:

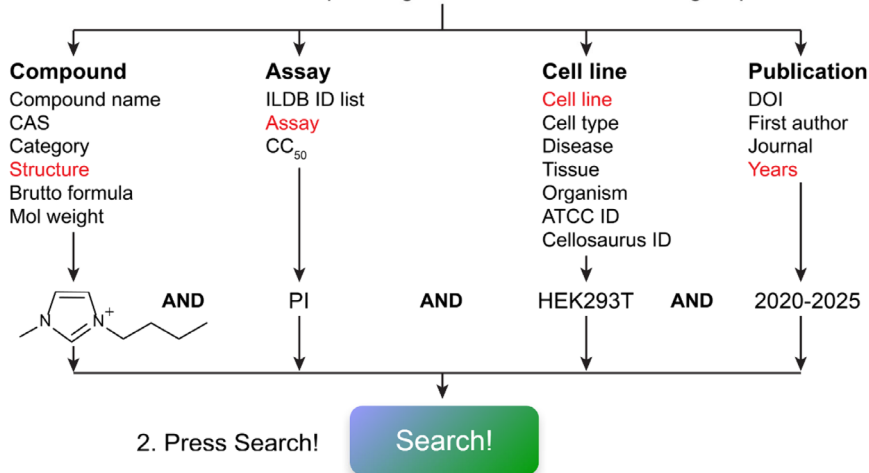


Holicheva, A.A., Kozlov, K.S., Boiko, D.A., Kamanin M.S., Provotorova D.V., Kolomoets N.I., Ananikov V.P., "Deep generative modeling of annotated bacterial biofilm images", *npj Biofilms Microbiomes*, **2025**, 11, 16.
DOI: [10.1038/s41522-025-00647-4](https://doi.org/10.1038/s41522-025-00647-4)

ILToxDB: БАЗА ДАННЫХ ПО ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Query: Find cytotoxicity values for ILs with a 1-alkyl-3-methylimidazolium cation carrying a C4 or longer alkyl side chain tested in the HEK293T cell line by the PI assay in the years 2020-2025.

1. Select the corresponding search criteria from four groups:



2. Press Search!

Search!

3. Browse the results online or export them as a TSV file.

Search results

2 entries were found

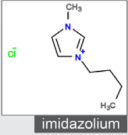
Compound	Assay	Cell line	Reference
3-butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride CAS 79917-90-1 174.675 g/mol Show SMILES  imidazolium	CC ₅₀ /IC ₅₀ /EC ₅₀ : 64.016 mM Dispersion: 33.76-94.272 (95% CI) Exposure: 24 h Assay: PI Presumable mechanism	HEK293T (293T, Human Embryonic Kidney 293T, 293tsA1609neo) ATCC: crl-3216 Cellosaurus: CVCL_0063 Species: <i>Homo sapiens</i> (human) Tissue: Embryo, Kidney Morphology: Epithelial Medium: DMEM (Gibco)	Egorova et al. (<i>Green Chem</i> 2025) DOI: 10.1039/d5gc00836k

Рисунок 1. Результат запроса данных из БД ILToxDB по четырем критериям

ILToxDB - обширная база данных, в которой собраны экспериментальные данные о цитотоксичности ионных жидкостей (ИЖ). Несмотря на то, что ионные жидкости часто называют «зелёными» растворителями и активно используют в науке и промышленности, далеко не все из них безвредны — многие проявляют выраженную биологическую активность. ILToxDB была создана для того, чтобы объединить разрозненные данные из научных публикаций в едином ресурсе и обеспечить научному сообществу удобный и открытый доступ к ним.

База данных содержит 3844 записей по цитотоксичности для 1224 уникальных ионных жидкостей. В неё вошли результаты экспериментов, проведённых на 154 различных клеточных линиях и собранные из 152 научных публикаций. Каждая запись включает в себя ключевую информацию: величину полумаксимальной цитотоксической/ингибирующей/эффективной концентрации (CC₅₀/IC₅₀/EC₅₀), а также подробное описание экспериментальных условий. Это позволяет учитывать контекст измерений, который может существенно влиять на итоговые значения.

Интерфейс ILToxDB предлагает гибкую систему поиска, объединяющую четыре основные группы критериев. Поиск по соединению позволяет задавать название вещества по IUPAC, регистрационный номер CAS, брутто-формулу, молекулярную массу, категорию катионной головной группы, а также использовать SMILES-формат, который можно ввести вручную или построить с помощью встроенного графического редактора. Поддерживается поиск как по полному совпадению структуры, так и по фрагменту. Критерии, связанные с анализом, дают возможность фильтровать данные по использовавшемуся методу (например, MTT, MTS), значению CC₅₀ и уникальному идентификатору записи. Поиск по клеточным линиям включает фильтрацию по их названию, типу, ассоциированным заболеваниям, тканям, организму-источнику, а также идентификаторам в авторитетных базах данных (ATCC, Cellosaurus). Наконец, возможен поиск по

параметрам публикации: DOI, имени первого автора, названию журнала и году выпуска. Различные критерии могут комбинироваться в запросе для точного отбора данных.

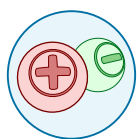
Результаты поиска отображаются в табличной форме. Для каждого соединения представлена химическая информация (название, структура, CAS со ссылкой на PubChem, SMILES). В ячейке с данными анализа указывается значение цитотоксичности, статистическая погрешность, период инкубации и метод; при наличии информации предусмотрена ссылка на предполагаемый механизм действия. Ячейка, описывающая клеточную линию, содержит её название, синонимы, ссылки на ATCC и Cellosaurus, данные о виде, ткани, заболевании, морфологии и использованной культуральной среде.

Библиографическая информация включает автора, журнал, год и DOI со ссылкой на сайт издателя. Все результаты можно экспортировать в TSV-файл для дальнейшего анализа.

С практической точки зрения ILToxDB применима в целом ряде областей. В контексте «зеленой» химии ресурс позволяет сопоставлять токсичность различных структурных классов ИЖ, что способствует разработке эффективных, но при этом безопасных растворителей, соответствующих принципам устойчивого развития. Более 4000 структурированных записей делают базу ценным ресурсом для машинного обучения и построения прогностических моделей количественной связи «структура-активность», что ускоряет виртуальный скрининг новых соединений.

ILToxDB представляет собой важный шаг к централизации данных по биологической активности ионных жидкостей, и в частности цитотоксичности. Веб-интерфейс позволяет быстро и удобно находить нужные данные, что упрощает анализ, сравнение и использование результатов в дальнейших исследованиях. Планируется ежегодное обновление базы, а также её расширение за счёт данных об антимикробной активности и других видах токсичности, что сделает ресурс ещё более полным и востребованным.

Ссылка:



Toukach Ph.V., Arakelyan L.A., Egorova K.S., Ananikov V.P. "ILToxDB: A Database on Cytotoxicity of Ionic Liquids", *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2025**, 12, 12, 1631-1635.
DOI: [10.1021/acs.estlett.5c00860](https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5c00860)

МАГНИТНЫЕ МЕШАЛКИ МОГУТ БЫТЬ ПРИЧИНОЙ НЕВОСПРОИЗВОДИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Магнитные мешалки являются одним из самых распространенных типов лабораторного оборудования, они используются для перемешивания реакционных смесей в синтетической химии, материаловедении и смежных областях. Традиционно считается, что вращение магнитного якоря обеспечивает стабильное и равномерное перемешивание вне зависимости от расположения сосуда на поверхности прибора. Однако экспериментальная проверка этого допущения выявила систематическую проблему, способную влиять на воспроизводимость результатов химических процессов.

При параллельном проведении реакции в идентичных сосудах, размещенных в различных зонах платформы одной и той же магнитной мешалки, были зафиксированы значительные расхождения в кинетике процессов, морфологии образующихся продуктов и конверсии целевых соединений. Ключевым фактором, обуславливающим эту неоднородность, оказалось положение сосуда относительно центра магнитного поля. При смещении емкости характер движения якоря меняется: вместо равномерного вращения возникают осциллирующие движения, остановки и соударения со стенками сосуда. Видеофиксация движения показала, что в периферийных зонах платформы мешалки якорь может оставаться неподвижным до 35% времени наблюдения, что фактически означает прекращение перемешивания на значительные промежутки времени.

Первый из приведенных в статье примеров — синтез гетерогенного катализатора путем нанесения палладия на углеродные нанотрубки. Показано, что скорость разложения металлокомплекса и осаждения металла на подложку напрямую зависела от того, в какой зоне мешалки находилась пробирка. Более того, в сосудах, расположенных в нецентральных положениях, наблюдалось механическое истирание углеродного материала из-за соударения якоря со стенками сосуда, что приводило к изменению объема подложки. Самый важный результат был получен при анализе готового катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии: средний размер наночастиц палладия в разных пробирках различался более чем в два раза, что неизбежно оказывает влияние на степень каталитической активности материала.

В качестве второго примера продемонстрирован синтез наночастиц палладия в гомогенных условиях (без твердой подложки). В этом случае различия в скорости реакции и распределении частиц по размерам оказались еще более выраженными. В пробирках, стоящих рядом на одном штативе, формировались наночастицы с разной морфологией, что подтверждает чувствительность процессов нуклеации и роста к эффективности перемешивания.

Третий пример посвящен классической органической реакции — кросс-сочетанию Сузуки-Мияуры. При проведении девяти параллельных синтезов в стандартных условиях конверсия исходных веществ варьировалась от 45% в центре до 27% на периферии платформы мешалки. Сосуды, находящиеся на расстоянии всего 2 см друг от друга, демонстрировали систематическое отличие в выходе продукта, достигающее 15%.

Дополнительным негативным последствием установки сосуда в нецентральном положении является возможность повреждения стеклянной посуды. Нестабильно вращающийся якорь, ударяясь о стенки, оставляет на них царапины и микротрещины. В эти дефекты со временем набиваются остатки реакционных смесей, включая металлические катализаторы, которые крайне сложно удалить обычной промывкой. Это создает риск перекрестного загрязнения и появлению "фантомной" каталитической активности в последующих экспериментах, которые планировались как не содержащие металлов.

Для повышения надежности получаемых данных предлагается простой протокол верификации. Финальные, оптимизированные условия реакции и ключевые результаты следует проверять в контрольном эксперименте с использованием только одного сосуда, расположенного в центре мешалки, где обеспечивается наиболее стабильное вращение якоря. При оптимизации условий допустимо использовать параллельный синтез, но все многообещающие результаты должны быть перепроверены в центральной зоне. Для документирования условий рекомендуется указывать не только скорость вращения, но и модель мешалки, тип и размер якоря и сосуда, а также геометрию их расположения.

Визуализация магнитного поля с помощью ферромагнитного порошка позволяет легко определить зоны стабильного перемешивания ("зеленая зона") на поверхности любого прибора. Эта простая процедура поможет лабораториям стандартизировать постановку экспериментов и минимизировать неучтенную вариабельность, вызванную конструктивными особенностями магнитных мешалок. Работа демонстрирует, что учет локальных особенностей магнитного поля является необходимым условием для обеспечения достоверности результатов в современном химическом эксперименте.

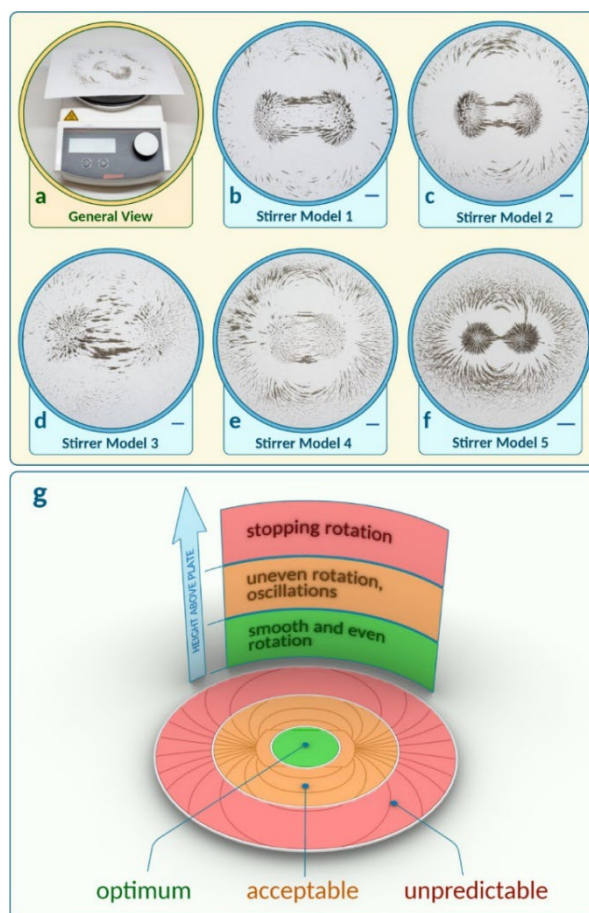
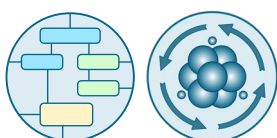


Рисунок 1. Визуализация магнитного поля на различных моделях мешалок с использованием магнитных никелевых гранул: (а) вид сбоку на установку с устройством для перемешивания; (b–f) виды сверху на различные устройства для перемешивания со шкалой, соответствующей 1 см; (g) примерная схема для оптимизации перемешивания на поверхности мешалки и вдоль центральной оси по вертикали.

Ссылка:



Cherepanova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P. "Magnetic Stirring May Cause Irreproducible Results in Chemical Reactions", *JACS Au*, **2025**, 5, 8, 3789–3798. DOI: [10.1021/jacsau.5c00412](https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00412)

ОЦИФРОВКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЛОЖНОСТИ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

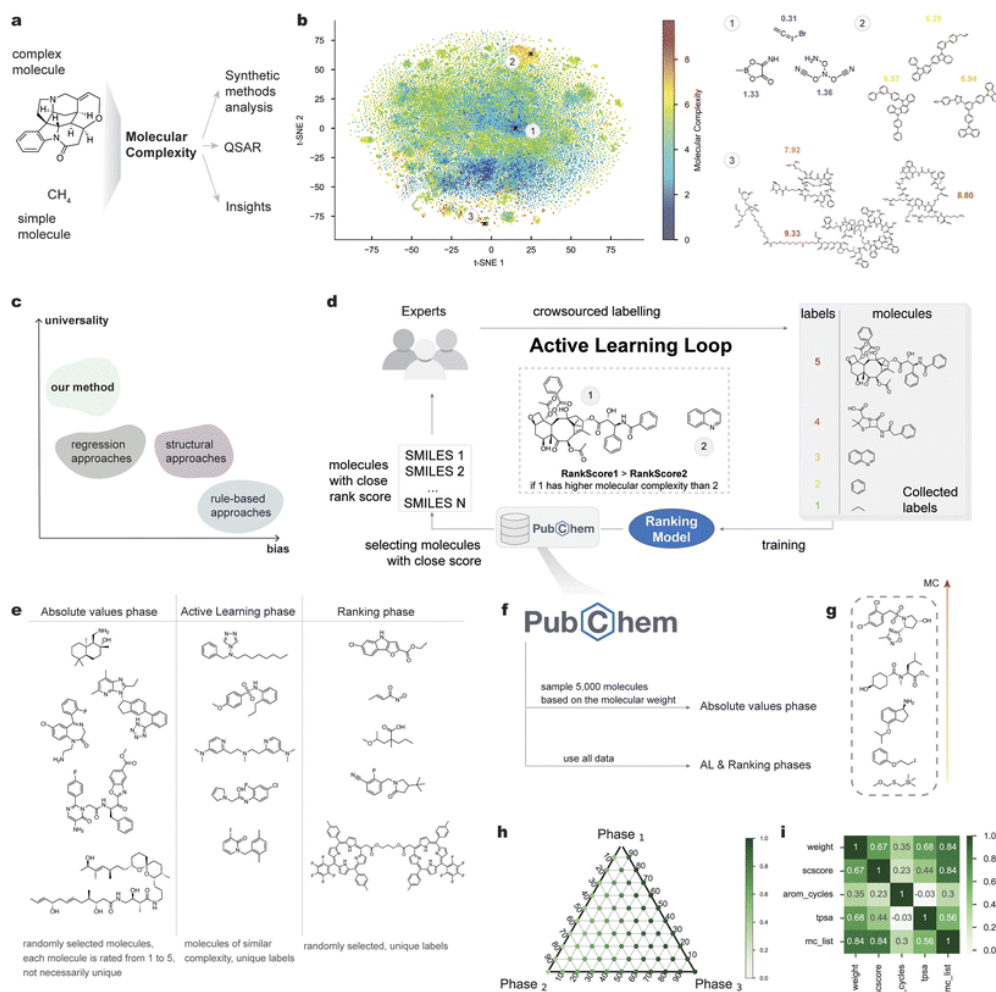


Рисунок 1. Общая схема подхода. (а) Иллюстрация концепции молекулярной сложности. (б) Визуализация выборки молекул из базы данных PubChem с присвоенными значениями молекулярной сложности; примеры молекул из кластеров разного уровня сложности. (с) Обзор существующих методов оценки молекулярной сложности. (d) Рабочий процесс: веб-приложение для экспертной оценки сложности молекул; размеченные данные использовались для обучения ранжирующей модели с применением методов активного обучения, в рамках которого проверялись наиболее неопределённые предсказания модели. (e) Примеры молекул, представленных эксперту на каждом из этапов разметки. (f) Источники молекулярных данных для каждого этапа. (g) Пример задания контроля качества разметки. (h) Тернарная диаграмма весов этапов обучения. (i) Попарное сравнение молекулярной сложности с другими молекулярными дескрипторами.

Представлен подход к оцифровке молекулярной сложности с использованием методов машинного обучения. Сложность молекулы традиционно является интуитивной концепцией, которую трудно формализовать и измерить количественно, несмотря на её фундаментальное значение для химии и наук о жизни. Цель исследования — преодолеть этот разрыв и превратить субъективное восприятие химиков в численную характеристику, пригодную для объективного анализа.

Для решения задачи была выбрана парадигма обучения ранжированию (Learning-to-Rank, LTR), которая отличается от классической регрессии. Такой подход позволяет модели фокусироваться на корректном сравнении пар молекул (какая сложнее), что лучше соответствует логике экспертной оценки. Сбор данных проводился в три этапа с использованием специально разработанного веб-интерфейса и методов активного обучения для обеспечения максимального

разнообразия химического пространства. Источником структур послужила база данных PubChem. В процессе участвовало более 50 экспертов-химиков, которые выполнили почти 300 000 сравнений, что позволило собрать обучающий набор, включающий около 164 000 уникальных молекул. Качество разметки контролировалось с помощью встроенных проверочных заданий с заведомо известным порядком сложности.

В качестве архитектуры финальной модели был выбран градиентный бустинг над деревьями решений (GBDT), реализованный в библиотеке CatBoost. Этот выбор обусловлен высокой эффективностью в задачах ранжирования и возможностью интерпретации результатов. Итоговая модель достигла 77.5% попарной точности на тестовых наборах и 98.1% в специальном тесте с добавлением функциональных групп, что подтверждает её надежность.

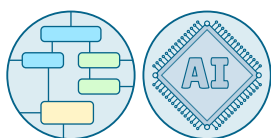
Анализ важности признаков с помощью значений SHAP показал, что ключевыми факторами, определяющими восприятие сложности, являются молекулярная масса, количество ароматических циклов и топологическая полярная поверхность (TPSA). Примечательно, что модель способна различать изомеры с одинаковой брутто-формулой, но разной структурой, что указывает на неявный учет топологии. Сравнение с другими метриками (SCScore, SAScore) продемонстрировало, что синтетическая доступность и молекулярная сложность — это связанные, но не тождественные понятия. Например, сложные молекулы могут быть относительно просты в синтезе, и наоборот.

Применение разработанного инструмента позволило получить ряд практических выводов. Визуализация «атласа реакций» показала, что лишь некоторые классы реакций (например, кросс-сочетания) ведут к значительному росту сложности, тогда как многие распространенные стадии (защита/снятие защиты) её практически не меняют. Анализ эволюции одобренных FDA лекарственных средств с 1985 по 2022 год выявил устойчивый тренд к увеличению медианной сложности молекул, а также рост доли препаратов, относимых к категории «сложных». В контексте медицинской химии была продемонстрирована корреляция между ростом сложности и улучшением аффинности связывания с белком-мишенью на примере ингибиторов киназы PFKFB3.

Отдельный блок исследований был посвящен анализу стратегий полного синтеза на примере алкалоида стрихнина. Сравнение биосинтетического пути в природе, классических подходов середины XX века и современных методов (например, синтез Вандерваля) позволило количественно описать эволюцию синтетической мысли. Ранние подходы, как и природа, часто демонстрировали немонотонное изменение сложности с использованием защитных групп и «лишних» фрагментов. Современные стратегии стремятся к атомной экономии и монотонному наращиванию сложности. Природный подход, в свою очередь, был охарактеризован как «подъем-спуск» (ascent-descent), где создается высокосложный интермедиат (стриктозидин), служащий предшественником для множества целевых продуктов, что является эффективной стратегией для создания библиотек соединений.

Разработанный подход позволяет перевести концепцию молекулярной сложности из разряда интуитивных в измеримые категории и предоставляет научному сообществу мощный аналитический инструмент. Код и данные для воспроизведения результатов доступны в открытых репозиториях.

Ссылка:



Tyrin A.S., Boiko D.A., Kolomoets N.I., Ananikov V.P. "Digitization of molecular complexity with machine learning", *Chem. Sci.*, **2025**, 16, 6895-6908.

DOI: [10.1039/D4SC07320G](https://doi.org/10.1039/D4SC07320G)

ДОСТИЖИМЫ ЛИ АКТИВАЦИОННЫЕ БАРЬЕРЫ В 50–70 ККАЛ/МОЛЬ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ В РАСТВОРЕ?

Высокотемпературный органический синтез позволяет проводить реакции, которые из-за высоких энергетических барьеров считались недоступными в традиционных условиях. В представленном исследовании продемонстрировано преодоление активационных барьеров величиной 50–70 ккал·моль⁻¹ в растворе при температурах до 500 °С. В качестве модельного процесса выбрана изомеризация N-замещенных пиразолов — соединений, широко востребованных в медицинской химии, агрохимии и науке о материалах. Согласно расчетам методом теории функционала плотности (DFT), энергия активации перегруппировки 1,5-дифенилпиразола составляет около 56 ккал·моль⁻¹, а введение различных заместителей не приводит к значительному изменению этого значения.

Для экспериментальной реализации разработан метод высокотемпературного капиллярного синтеза (HTCS), основанный на использовании стандартных стеклянных капилляров, выдерживающих давление до 35 атм. Нагрев до 500 °С осуществляли в муфельной печи или с помощью индукционной системы. Оптимальным растворителем оказался п-ксилол, образующий наименьшее количество побочных продуктов в экстремальных условиях. Показано, что использование растворителя критически важно: в его отсутствие наблюдается осмоление и резкое падение выхода целевого продукта.

В ходе оптимизации установлено, что максимальный выход продукта изомеризации (до 50%) достигается при 500 °С за 5 минут. Кинетические исследования в интервале 420–500 °С выявили куполообразный характер зависимости концентрации продукта от времени, что указывает на протекание последовательных реакций с участием как исходного соединения, так и продукта. Экспериментально определенная энергия активации составила 50.7 ± 2.7 ккал·моль⁻¹, что хорошо согласуется с расчетными значениями и подтверждает корректность выбранных условий. Измерения показали, что реакция подчиняется кинетике первого порядка.

Метод продемонстрировал применимость для ряда замещенных пиразолов с различными функциональными группами. Выходы изомеров варьировали от 6 до 34%, при этом в некоторых случаях (например, с бромпроизводными) наблюдалось дополнительное дейтерирование при использовании дейтерированного растворителя, что указывает на гомолитические процессы и открывает перспективы получения изотопно-меченых соединений. Возможность масштабирования подтверждена синтезом 31 мг продукта в 15 параллельных капиллярах без потери выхода.

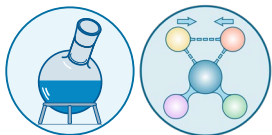


Рисунок 1. Результаты исследования показывают, что органическая химия может выйти за пределы традиционных температурных ограничений и энергетических барьеров органических реакции.

Таким образом, экспериментально доказана принципиальная возможность проведения препаративных органических реакций в растворе при 500 °С с преодолением активационных барьеров, недоступных для классических методов. Высокотемпературный капиллярный синтез

отличается простотой, воспроизводимостью и не требует сложного оборудования. Несмотря на ограничения, связанные с термической стабильностью некоторых субстратов, предложенный подход открывает новое направление в синтетической органической химии, позволяя исследовать ранее недоступные превращения и получать ценные соединения в одну стадию. Дальнейшее развитие этой области может привести к открытию новых реакций и расширению границ применимости органического синтеза как в фундаментальных, так и в прикладных аспектах.

Ссылка:



Shaydullin R.R., Galushko A.S., Ilyushenkova V.V., Vlasova Yu.S., Ananikov V.P. "Are activation barriers of 50–70 kcal mol⁻¹ accessible for transformations in organic synthesis in solution?", *Chem. Sci.*, **2025**, 16, 12, 5289-5298.

DOI: [10.1039/D4SC08243E](https://doi.org/10.1039/D4SC08243E)

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СРЕДСТВ: СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ АНТИБИОПЛЕНОЧНОЙ АКТИВНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

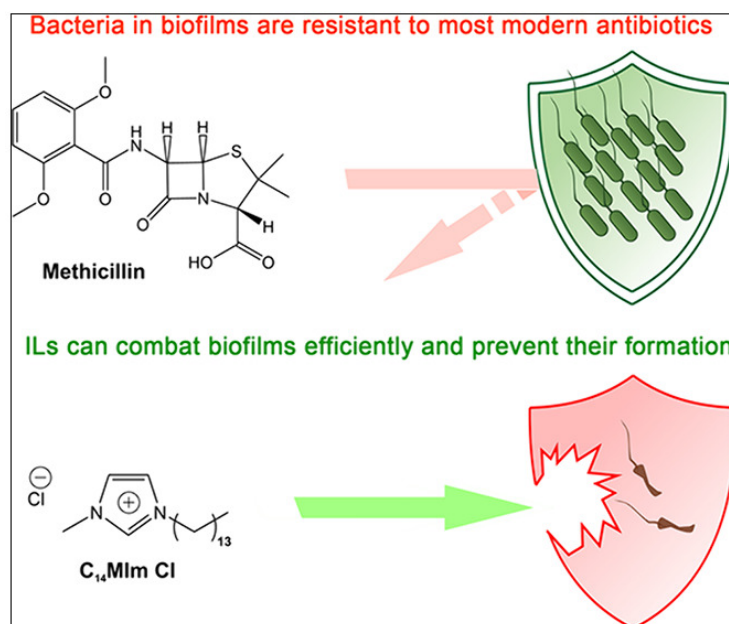


Рисунок 1. Бактериальные биоплёнки устойчивы к большинству современных антибиотиков, однако ионные жидкости могут эффективно бороться с ними и предотвращать их образование.

Представлен обзор современных исследований, посвященных изучению антибиопленочной активности ионных жидкостей (ИЖ). Биопленки представляют собой структурированные сообщества микроорганизмов, заключенные в матрикс внеклеточных полимерных веществ. Их высокая устойчивость к традиционным антимикробным препаратам и неблагоприятным условиям окружающей среды создает серьезные проблемы в медицине, промышленности и экологии. Традиционные методы борьбы с биопленками часто оказываются неэффективными, в связи с чем необходима разработка принципиально новых подходов, среди которых перспективным направлением представляется использование ионных жидкостей.

Благодаря широкому структурному разнообразию, позволяющему варьировать их физико-химические и биологические свойства, ионные жидкости рассматриваются как перспективные реагенты и среды для органического синтеза. Ключевой механизм их воздействия на клетки связан со способностью катионов ИЖ, обладающих амфифильной природой, встраиваться в липидный бислой мембран, увеличивая их проницаемость и нарушая целостность. Этот процесс зависит от длины алкильного заместителя в катионе: слишком короткие и слишком длинные цепи менее эффективны, а оптимальные по длине обеспечивают максимальное нарушение мембраны. Помимо этого, важную роль в цитотоксичности играет индукция окислительного стресса и повреждение внутренних органоидов клеток.

Основное внимание в исследовании уделяется взаимосвязи структуры ИЖ и их способности подавлять формирование биопленок или уничтожать уже сформированные сообщества. Анализ литературных данных, собранных в обзоре, позволил выявить несколько ключевых структурных закономерностей. Во-первых, природа катионной головной группы существенно влияет на активность. Наибольшую эффективность демонстрируют асимметричные ароматические катионы, в частности, имидазолиевые и хинолиниевые, что объясняется их способностью к гидрофобным и катионным взаимодействиям с компонентами биопленочного матрикса и мембран. Холиниевые ИЖ, напротив, обладают низкой токсичностью, но и слабой антимикробной активностью, которая, однако, может быть повышена за счет удлинения алкильной цепи.

Главным фактором, определяющим антибиопленочную эффективность ИЖ, является длина алкильной цепи катиона. Прослеживается четкая нелинейная зависимость: с увеличением длины цепи от C8 до C14 активность ИЖ возрастает, достигая максимума при C14. Дальнейшее удлинение цепи до C16 и C18 приводит к снижению эффективности, что связано с балансом между

липофильностью, способностью к мицеллообразованию и стерическими затруднениями при взаимодействии с мембраной. Введение функциональных групп (гидроксильных, винильных, ароматических) в состав катиона также модифицирует их свойства, хотя систематических сравнительных исследований пока недостаточно.

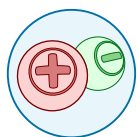
Природа аниона также вносит вклад в антибиопленочную активность. Показано, что объемные и липофильные анионы, такие как бис(трифторметансульфонил)имид, значительно усиливают эффективность ИЖ. Наблюдается тенденция: чем больше размер и гидрофобность аниона, тем выше биологическая активность соединения в целом. Асимметрия как катиона, так и аниона оказывает положительное влияние, способствуя более эффективному нарушению упаковки липидов в мембранах.

Отдельное внимание уделено материалам и покрытиям на основе ИЖ. Полимерные ИЖ и покрытия на их основе (SLIPS) демонстрируют высокую эффективность в предотвращении адгезии микроорганизмов и формирования биопленок на различных поверхностях (стекло, металлы, полимеры). Композиты с природными полимерами (хитозан, целлюлоза) и наночастицами делают возможным создание «умных» материалов с контролируемым высвобождением вещества.

Критически важным аспектом является баланс между высокой антибиопленочной активностью ИЖ и их потенциальной токсичностью для человека и окружающей среды. В статье обсуждается проблема роста устойчивости микроорганизмов, особенно на фоне чрезмерного использования четвертичных аммониевых соединений. Подчеркивается необходимость разработки биоразлагаемых и биосовместимых ИЖ (Bio-ILs), в частности, на основе природных метаболитов (холин, аминокислоты), и введения в структуру лабильных (например, сложноэфирных) групп для облегчения деградации в окружающей среде.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на углубленное понимание молекулярных механизмов взаимодействия ИЖ с биопленками различного состава и на оптимизацию их структуры для достижения максимальной селективности в отношении прокариот при минимальном воздействии на эукариотические клетки и экологические системы.

Ссылка:



Tikhomirov A.D., Egorova K.S., Ananikov V.P. "Designing Effective Antimicrobial Agents: Structural Insights into the Antibiofilm Activity of Ionic Liquids", *J. Med. Chem.*, **2025**, 68, 2105-2123.

DOI: [10.1021/acs.jmedchem.4c01780](https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.4c01780)

ЖИДКИЕ ГУМИНЫ: ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/C С УМЕНЬШЕННЫМ ЭФФЕКТОМ «МЕРТВОГО» МЕТАЛЛА

Жидкие гумины — побочный продукт переработки растительной биомассы в фурановые соединения были рассмотрены в качестве возобновляемого сырья для синтеза углеродных материалов-носителей палладиевых катализаторов. Основная проблема традиционных систем Pd/C заключается в наличии в них так называемого «мертвого» металла — частиц палладия, которые становятся каталитически неактивными из-за их блокировки углеродной матрицей, инкапсуляции в микропорах или дефектах структуры. Это явление существенно снижает общую каталитическую эффективность системы. Использование жидких гуминов открывает путь к созданию углеродных материалов с контролируемой пористостью и возможностью гетероатомного легирования, что позволяет минимизировать долю неактивного палладия.

В ходе исследования жидкие гумины подвергали термическому отверждению для получения твердых полимерных матриц. Для синтеза азот-допированных углеродных материалов жидкие гумины смешивали с меламином с последующим отверждением при 180 °С, что приводило к формированию композита N-Hum. Дальнейшая карбонизация при 700 °С позволяла получить углеродный материал N-Hum-C с высоким содержанием азота (до 22.7 ат.%) и крайне низкой микропористостью. Химическая активация этого материала гидроксидом калия при 1000 °С приводила к получению высокопористого азот-содержащего материала N-Hum-CK с развитой удельной поверхностью (1262 м²/г), но с существенно меньшим содержанием азота (2.8 ат.%). Для сравнения путем карбонизации и активации отвержденных гуминов были синтезированы аналогичные материалы без азота (Hum-C и Hum-CK).

На основе углеродных материалов, полученных методом прямого осаждения Pd(0) из раствора комплекса Pd₂(dba)₃·CHCl₃ были приготовлены катализаторы с содержанием палладия 1 мас.%. Исследование методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что размер образующихся наночастиц палладия (4–6 нм) слабо зависит от типа носителя. Однако сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения выявила принципиальные различия в локализации палладия. В высокопористых материалах (N-Hum-CK, Hum-CK) значительная часть палладия, включая одиночные атомы и мелкие кластеры, локализована внутри микропор размером 1–3 нм, что делает их труднодоступными для субстратов. В материале N-Hum-C с низкой пористостью палладий преимущественно располагается на внешней поверхности углеродных частиц.

Каталитическая активность синтезированных материалов была исследована в модельной реакции Сузуки-Мияуры между 4-бромтолуолом и фенолбороновой кислотой при загрузке палладия 0.01 мол.%. Ключевым результатом стало выявление решающей роли микроструктуры носителя. Катализаторы на основе низкопористых материалов (Pd/N-Hum-C и Pd/Hum-C) продемонстрировали значительно более высокую активность по сравнению с высокопористыми аналогами (Pd/N-Hum-CK и Pd/Hum-CK). Это напрямую коррелирует с долей «мертвого» металла: чем больше объем микропор в носителе, тем выше вероятность инкапсуляции активных центров и тем ниже наблюдаемая каталитическая активность. Наилучшие результаты показал катализатор Pd/N-Hum-C, сочетающий минимальную микропористость с наличием азотных центров. Допирование азотом оказывает дополнительный промотирующий эффект, что подтверждается сдвигом энергии связи Pd²⁺ на рентгеновских фотоэлектронных спектрах и более высокой активностью Pd/N-Hum-C по сравнению с недопированным Pd/Hum-C.

Катализатор Pd/N-Hum-C также продемонстрировал высокую эффективность в реакциях Мидзороки-Хека и трансферном гидрировании нитроаренов до анилинов.

Таким образом, предложен подход к решению проблемы «мертвого» металла в Pd/C катализаторах путем использования жидких гуминов — побочного продукта каталитической переработки растительной биомассы — для создания углеродных носителей с ультранизкой микропористостью и возможностью допирования гетероатомами. Разработанный катализатор Pd/N-Hum-C сочетает высокую активность, устойчивость и экологичность, открывая перспективы для создания эффективных каталитических систем на основе возобновляемого сырья.

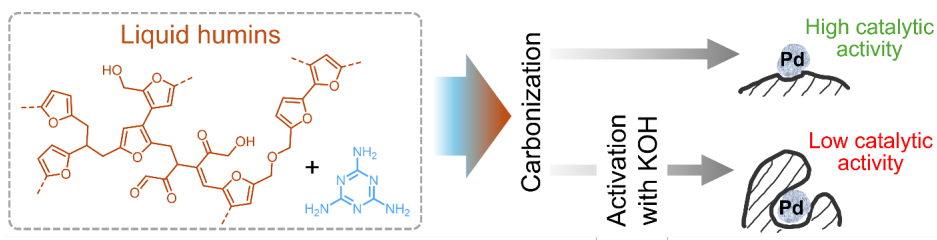
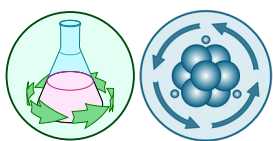


Рисунок 1. Высокоэффективный катализатор Pd/C был получен путем термохимической конверсии композита на основе гуминов и меламина с последующим осаждением наночастиц Pd. Высокая эффективность данного катализатора в нескольких реакциях кросс-сочетания обусловлена уменьшением доли «мертвого» металла, заблокированного в микропорах, благодаря низкой микропористости полученного углеродного материала.

Ссылка:



Chernysheva D.V., Pasyukov D.V., Kutyrev V.V., Klushin V., Kaichev V.A., Kolesnikov E.A., Gorshenkov M.V., Kashin A.S., Smirnova N.S., Abakumov A.M., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. "Liquid Humins: a Sustainable Carbonaceous Feedstock for Pd/C Catalysts Design with a Reduced "Dead" Metal Effect", *ChemSusChem*, **2025**, 18 (15), e202500736.

DOI: [10.1002/cssc.202500736](https://doi.org/10.1002/cssc.202500736)

**БИООСНОВНЫЕ КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА
НА ОСНОВЕ 5-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФУРФУРОЛА ДЛЯ АНТИМИКРОБНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ:
РОЛЬ КАТИОННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ, АЛКИЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ И СЛОЖНОЭФИРНЫХ СВЯЗЕЙ**

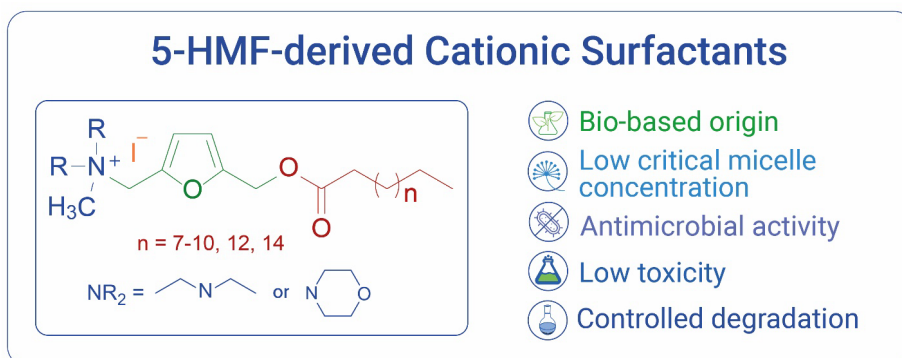


Рисунок 1. Новые катионные поверхностно-активные вещества, полученные из 5-ГМФ, жирных кислот и био-аминов характеризуются высокой поверхностной активностью, выраженными антимикробными свойствами и способностью к контролируемой деградации. Результаты исследования свидетельствуют об их потенциале в качестве устойчивой и малотоксичной альтернативы традиционным поверхностно-активным веществам для промышленного и медицинского применения.

В работе представлена новая серия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), полученных из возобновляемого сырья на основе платформенного соединения 5-(гидроксиметил)фурфурола (5-ГМФ), жирных кислот и биоосновных аминов. Синтезированные соединения относятся к классу поверхностно-активных ионных жидкостей (ПАИЖ) и рассматриваются как экологически устойчивая альтернатива традиционным ПАВ.

Стратегия синтеза основана на формировании молекулы с лабильной сложноэфирной связью между гидрофильным и гидрофобным фрагментами, что способствует повышению биоразлагаемости. Синтез включал восстановительное аминирование 5-ГМФ с получением третичных аминов (с диэтиламинной или морфолиниевой группой), последующее ацилирование гидроксильной группы остатками жирных кислот с длиной алкильной цепи C10-C17 и заключительную стадию кватернизации иодметаном.

Полученные ПАИЖ хорошо растворимы в органических растворителях (спирты, диметилсульфоксид, хлороформ, дихлорметан), тогда как их растворимость в воде определяется длиной алкильного заместителя: соединения с короткими цепями характеризуются более высокой растворимостью (>10 г/л). Увеличение длины алкильной цепи сопровождается ростом температуры плавления и термической стабильности. Введение фуранового линкера способствует повышению термической стабильности по сравнению с некоторыми известными ПАИЖ, содержащими сложноэфирную связь. Исследование гидролитической стабильности показало, что соединения устойчивы в нейтральной водной среде при комнатной температуре в течение недели, а также в кислой среде (pH=4). При нагревании (95°C) или в щелочной среде (pH=10) происходит гидролиз сложноэфирной связи, указывающий на способность соединений к контролируемой деградации, что снижает риски их накопления в окружающей среде.

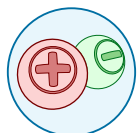
Ключевым результатом является высокая поверхностная активность синтезированных ПАИЖ. Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) оказались значительно ниже, чем для традиционных катионных ПАВ (например, бромид цетилтриметиламмония, цетилпиридиний хлорид, и бензалконий хлорид), особенно для морфолиновых производных (до 0,005 мМ для C15-производного). Снижение ККМ с увеличением длины алкильной цепи и влияние природы катионного центра указывают на важную роль молекулярной архитектуры в процессах самоорганизации.

Антимикробная активность соединений была исследована в отношении клинически значимых штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также грибов и была сопоставима с активностью коммерческих катионных антисептиков. Наиболее эффективными

являются соединения с алкильными заместителями средней длины (C12–C15), при дальнейшем увеличении длины цепи наблюдается «эффект отсечки», сопровождающийся снижением активности. Важным преимуществом является значительно более низкая цитотоксичность новых ПАИЖ по отношению к клеткам HEK293T по сравнению с коммерческими антисептиками.

Таким образом, биоосновные катионные ПАВ на основе 5-ГМФ сочетают высокую поверхностную и антимикробную активность, низкую цитотоксичность и способность к контролируемой деградации. Морфолиний-содержащие соединения представляются наиболее перспективными для разработки более безопасных и эффективных дезинфицирующих средств и ПАВ промышленного назначения.

Ссылка:



Seitkalieva M.M., Vavina A.V., Strukova E.N., Samigullina A.I., Sokolov M.R., Kalinina M.A., Ananikov V.P. "Bio-Based Cationic Surfactants from 5-(Hydroxymethyl)furfural for Antimicrobial Applications: The Role of Cationic Substitutes, Alkyl Chains, and Ester Linkages", *ChemSusChem*, **2025**, 18 (11), e202402586.

DOI: [10.1002/cssc.202402586](https://doi.org/10.1002/cssc.202402586)

ПРОБЛЕМА СТАБИЛЬНОСТИ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПЛАТФОРМ В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Соединения-платформы на основе фуранового цикла, получаемые из возобновляемого растительного сырья, рассматриваются как перспективная альтернатива нефтехимическим ароматическим соединениям. Однако их практическое применение в производстве топлив, полимеров и фармацевтических препаратов ограничено из-за низкой стабильности фуранового гетероцикла в условиях химического синтеза. В представленном исследовании проведена систематическая оценка устойчивости пяти ключевых фурановых соединений: фурфурола (FF), 5-(гидроксиметил)фурфурола (HMF), диметилового эфира 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDME), 2,5-диформилфурана (DFF) и 2,5-бис(гидроксиметил)фурана (BHMF). Анализ устойчивости субстратов проводили в семи органических растворителях различной природы (ацетонитрил, ДМСО, ТГФ, дихлорэтан, ДМФА, толуол, изопропанол) и воде — в присутствии эквимольных количеств серной кислоты или гидроксида натрия, а также без добавок. Условия экспериментов моделировали нагревом до 80 °С в течение одного часа. Анализ продуктов реакций выполняли с использованием комплекса методов: ГХ-МС, ЯМР-спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Результаты экспериментов были классифицированы по десяти типам, отражающим степень превращения субстрата и характер происходящих процессов — от минимальной деструкции или трансформации боковых групп до высокого уровня разрушения фуранового ядра без образования идентифицируемых продуктов.

Ключевым результатом стало выявление сильного стабилизирующего эффекта полярных апротонных растворителей. Наилучшую защиту фурановых соединений от деградации обеспечивали ДМФА, ДМСО и ТГФ. В ДМФА практически все изученные соединения, за исключением BHMF в кислой среде и HMF в щелочной, проявляли высокую устойчивость. Напротив, наименее благоприятные условия оказались в неполярном толуоле, где наблюдалась наиболее выраженная деструкция, связанная с плохой сольватацией полярных молекул фуранов.

Обнаружено, что вопреки распространенному мнению об «ацидофобности» фуранов, их устойчивость в значительной степени зависит от типа заместителей и природы среды. Электронодефицитные соединения с электроноакцепторными группами (DFF, FDME) продемонстрировали наибольшую стабильность в широком диапазоне условий. Наименее стабильным оказался HMF, содержащий как карбонильную, так и гидроксильную группы, который легко вступал в реакции осмоления, этерификации и восстановления. Показано, что щелочные условия зачастую оказывают более разрушительное действие, чем кислотные, особенно для FF и HMF, приводя к их восстановлению или полной деградации. Например, в ДМСО под действием NaOH FF и HMF разрушались полностью.

Исследование также выявило специфические маршруты превращений соединений в зависимости от растворителя. В изопропанолe зафиксированы процессы трансэтерификации FDME и образование простых эфиров HMF. В толуоле в кислой среде DFF вступал в реакцию с растворителем. Для водорастворимых HMF и BHMF изучена стабильность в водных растворах с pH от 0 до 14: HMF полностью деградировал в сильнощелочной среде, тогда как BHMF был нестабилен в сильнокислой. Анализ нерастворимых твердых остатков с помощью СЭМ и ИК-спектроскопии подтвердил образование гуминоподобных материалов с различной морфологией — от сферических частиц до аморфных агломератов и слоистых структур. Это указывает на сложные процессы полимеризации и деструкции, ведущие к формированию нерастворимых продуктов.

Совокупность полученных данных позволяет сформулировать практические рекомендации по выбору оптимальных растворителей для проведения реакций с фурановыми соединениями-платформами. Для большинства соединений предпочтительными средами являются ДМФА, ДМСО и ТГФ. Так, для работы с FF в кислых условиях рекомендованы ДМСО, ДМФА и ТГФ, а в щелочных — только ДМФА. Для HMF в кислой среде оптимальным растворителем является ДМФА. FDME проявляет устойчивость во многих средах, включая ацетонитрил, ДМСО, толуол и ДМФА. Результаты подчеркивают необходимость тщательного подбора условий реакции для предотвращения нежелательной деструкции ценного возобновляемого сырья и открывают пути для более эффективной разработки устойчивых процессов на основе биомассы.

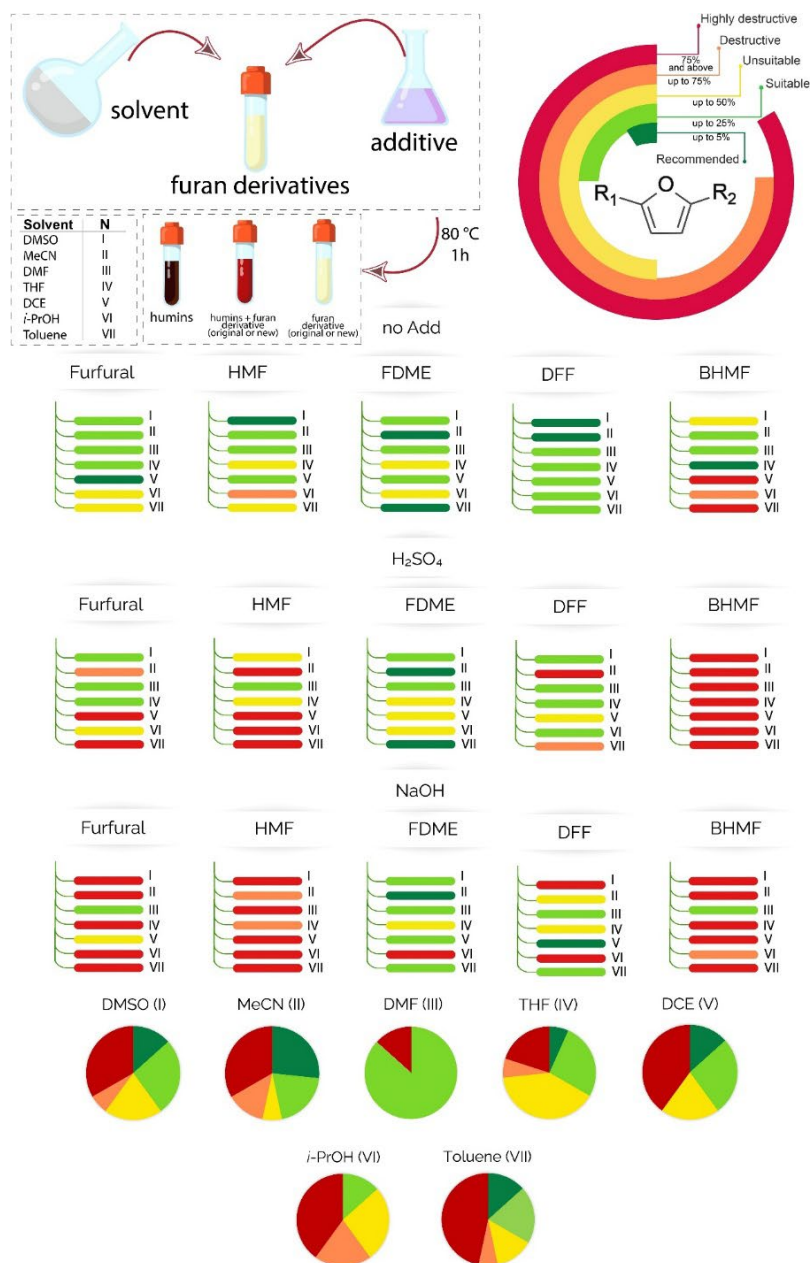
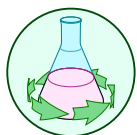


Рисунок 1. Профили стабильности фурана в зависимости от растворителя в присутствии и отсутствии кислоты или основания. Площадь сектора на круге соответствует доле реакционной системы данного типа среди всех экспериментов, проведенных с данным растворителем.

Ссылка:



Kolykhalov D.A., Golysheva A.N., Erokhin K.S, Karlinskii B.Ya., Ananikov V.P. "The Stability Challenge of Furanic Platform Chemicals in Acidic and Basic Conditions", *ChemSusChem*, **2025**, 18 (2), e202401849.
DOI: [10.1002/cssc.202401849](https://doi.org/10.1002/cssc.202401849)

**NI/NHC-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ C5-Н-АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ФУРОЛ(ТИОФЕН)-2-КАРБОКСАЛЬДЕГИДОВ, ОБЕСПЕЧИВАЕМОЕ
РЕЦИКЛИРУЕМОЙ ИМИНОВОЙ ЗАЩИТНОЙ ГРУППОЙ**

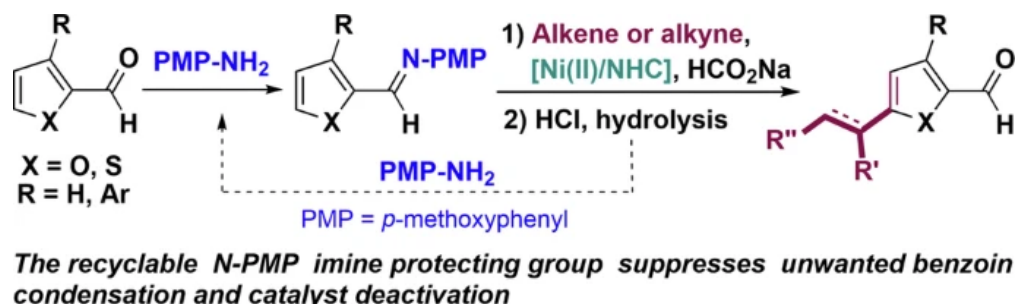


Рисунок 1. Предложенный в работе метод селективного никель-катализируемого C5-Н алкилирования и алкенилирования производных фурфурола и тиофен-2-карбоксальдегида.

В работе представлен эффективный метод никель-катализируемого селективного C5-Н алкилирования и алкенилирования производных фурфурола, являющегося продуктом переработки биомассы, а также его изостерного аналога – тиофен-2-карбоксальдегида. Несмотря на высокую атом-экономичность реакций прямого C-Н-алкилирования гетероароматических соединений алкенами, селективная функционализация по положению C5 гетероароматического кольца в реакционноспособных фуран- и тиофен-2-карбоксальдегидах долгое время оставалась нерешённой задачей из-за высокой склонности этих субстратов к нежелательным побочным процессам.

Было обнаружено, что ключом к успеху в осуществлении целевого превращения является использование легко вводимой и рециклизуемой п-метоксифенилиминовой (N-PMP) защитной группы. Эта группа выполняет две критически важные функции: (1) подавляет бензоиновую конденсацию альдегидов, катализируемую N-гетероциклическими карбенами (NHC), используемыми в качестве лигандов, и (2) предотвращает дезактивацию каталитической системы Ni/NHC за счёт блокирования основного пути деградации катализатора через образование интермедиата Бреслоу.

В ходе оптимизации условий реакции было установлено, что незамещённый фурфурол быстро разлагает комплексы Ni/NHC, тогда как ацетальные производные не проявляют желаемой реакционной способности. Напротив, N-арилимины, особенно производные п-метоксианилина, обеспечивают высокие выходы целевых продуктов (Рисунок 1). Оптимальные условия реакции включают использование комплекса (IMes)Ni(Cp)Cl с NHC-лигандом в качестве предшественника катализатора, формиата натрия в качестве активатора и 1,4-диоксана в качестве растворителя, реакцию проводят при температуре 110 °С в течение 24 часов.

Разработанный метод может быть применен к широкому кругу субстратов: фуран- и тиофен-2-карбоксальдегиды, защищённые п-метоксианилином по карбонильной группе, успешно алкилируются различными стиrolами и норборненом с получением целевых продуктов с выходами 31–90% после снятия защитной группы. Реакция с интернальными алкинами позволяет получать C5-алкенилированные производные с выходами 54–86%, преимущественно в виде транс-изомеров. Возможность масштабирования реакций до граммовых количеств продуктов подтверждает практическую ценность метода, при этом п-метоксианилин, выделяющийся при гидролизе иминовой группы, может быть выделен и повторно использован для синтеза исходных субстратов.

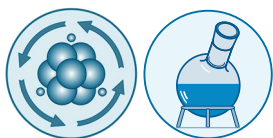
Результаты механистических исследований, включающих измерение кинетического изотопного эффекта (КИЭ = 1,08), указывают на то, что активация C-Н-связи не является лимитирующей стадией, что согласуется с механизмом лиганд-лигандного переноса водорода (LLHT). Примечательно, что, несмотря на потенциальную способность иминовой группы выступать в роли направляющей для селективной функционализации по положению C3 гетероароматического кольца, реакция демонстрирует исключительную C5-селективность. Это может быть связано со

стерическими ограничениями: объёмная N-арильная группа затрудняет формирование переходного состояния, необходимого для C3-алкилирования.

В ходе исследования также были выявлены пути дезактивации катализатора, связанные с образованием продуктов превращения NHC-лигандов (H-NHC и R-NHC), что подтверждено методом масс-спектрометрии. Результаты анализа наночастиц и тестов с горячим фильтрованием указывают на доминирующую роль гомогенных комплексов Ni/NHC в катализе, хотя полностью и не исключают вклад наночастиц никеля.

Таким образом, в работе была впервые продемонстрирована возможность синтеза C5-алкилированных фурфуролов и тиофен-2-карбоксальдегидов посредством металл-катализируемой реакции с алкенами. Предложенный подход расширяет концептуальное понимание роли иминовых групп: они могут использоваться не только как направляющие, но и как эффективные защитные группы в реакциях C-H-функционализации под действием никелевых катализаторов. Практические преимущества метода, такие как доступность предшественника катализатора, мягкие условия проведения реакции, а также рециклируемость защитной группы, делают его перспективным для получения ценных производных фурфурола, востребованных в фармацевтике, агрохимии и материаловедении.

Ссылка:



Khazipova O.V., Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Kashin A.S., Zhang Y., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. " Ni/NHC-catalyzed C5-H alkylation and alkenylation of challenging furan(thiophene)-2-carboxaldehydes enabled by recyclable imine protecting group", *Commun. Chem.*, **2025**, 8, 253.

DOI: [10.1038/s42004-025-01653-5](https://doi.org/10.1038/s42004-025-01653-5)

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

В работе представлен систематический анализ потенциала аддитивных технологий для модернизации агропромышленного комплекса и развития точного, цифрового сельского хозяйства. Исследование впервые рассматривает 3D-печать не как вспомогательную технологию, а как сквозной инструмент цифровизации агросектора, формирующий новые подходы к устойчивому производству и экологической безопасности.

Анализ охватывает полный спектр применений аддитивных технологий — от разработки функциональных материалов на молекулярном уровне до создания сенсоров, микрофлюидных систем, роботизированных устройств и даже строительных конструкций из природного сырья. Особое внимание уделено возможностям 3D-печати в цифровом проектировании, изготовлении датчиков и устройств мониторинга, а также повышению экологической устойчивости сельскохозяйственных систем.

В качестве ключевых направлений применения выделены: создание сенсорных систем для непрерывного мониторинга состояния почвы, растений, качества воды и продукции; разработка микрофлюидных устройств для быстрого определения нитратов, тяжёлых металлов и пестицидов в полевых условиях; прототипирование и ремонт сельскохозяйственной техники; создание роботизированных систем и фармботов портального типа для автоматизации сельскохозяйственных процессов.

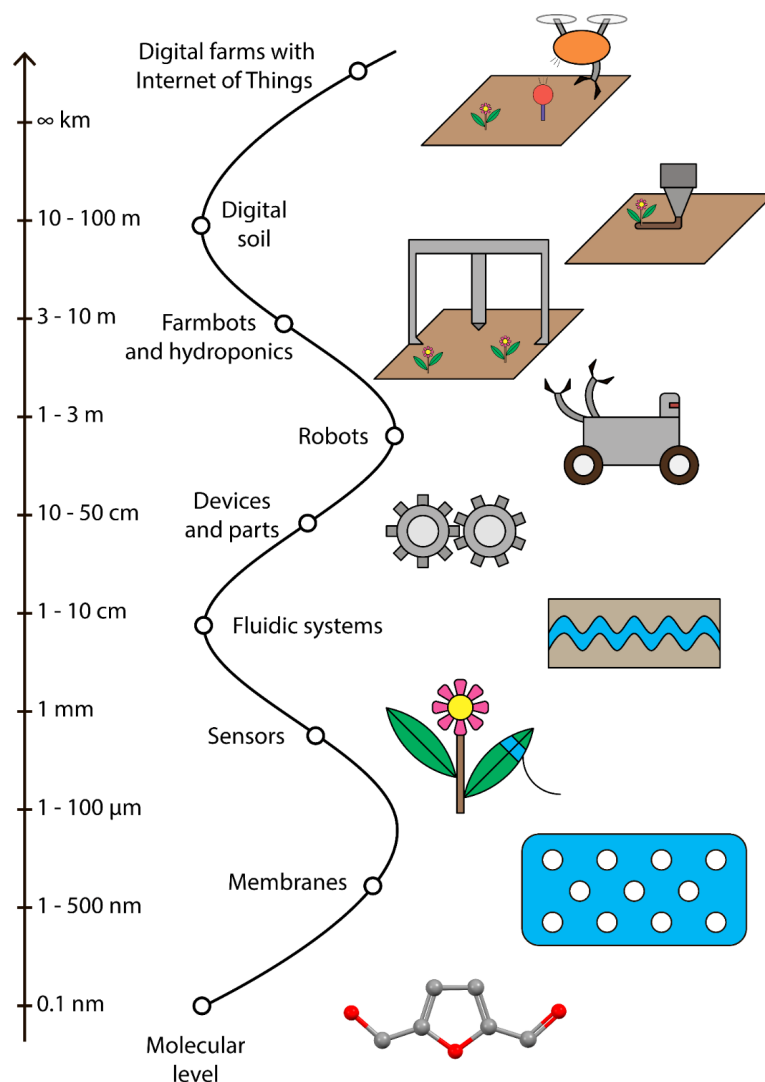
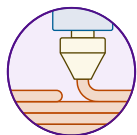


Рисунок 1. Применение в сельскохозяйственном производстве 3D-печати и аддитивных технологий в различных размерных диапазонах.

Важным аспектом исследования является разработка экологичных материалов для 3D-печати на основе вторичного сельскохозяйственного сырья — лигнина, целлюлозы, соломы и других биологических отходов. Биоразлагаемые полимеры и композиты обеспечивают биodeградацию изделий в окружающей среде.

Показано, что аддитивные технологии открывают путь к децентрализованному, гибкому и экономичному производству в сельском хозяйстве, снижая зависимость от поставок и создавая основу для устойчивого развития аграрного сектора в условиях растущего дефицита ресурсов и необходимости цифровой трансформации отрасли.

Ссылка:



Erokhin K.S., Erofeeva A.V., Ananikov V.P., "Additive manufacturing in agriculture", *Russ. Chem. Rev.*, **2025**, 94, 12, RCR5187.

DOI: [10.59761/RCR5187](https://doi.org/10.59761/RCR5187)

КОМПРОМИСС МЕЖДУ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬЮ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ОПТИМИЗАЦИЯ БАЛАНСА ЗА СЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

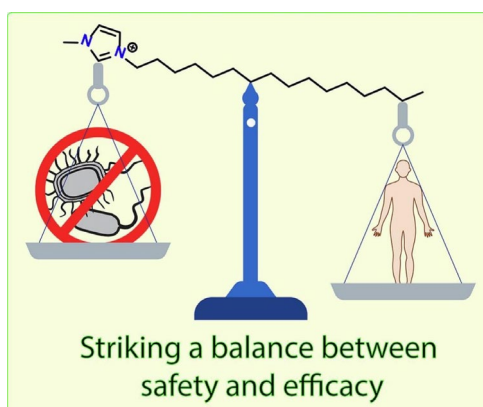


Рисунок 1. Целью работы является определение структурных элементов, ответственных за низкую токсичность для человека и вместе с тем за высокую антибактериальную и противогрибковую активность ионных жидкостей.

Представлено систематическое исследование 25 коммерчески доступных ионных жидкостей (ИЖ), направленное на поиск баланса между их антимикробной активностью и цитотоксичностью. Основная цель – оценка способности ИЖ избирательно подавлять патогенные микроорганизмы, не нанося существенного вреда клеткам человека.

Цитотоксичность соединений изучалась на культуре клеток эмбриональной почки человека (HEK293T) с помощью MTS-теста, определяющего метаболическую активность митохондрий. Дополнительно механизмы гибели клеток (апоптоз или некроз) оценивались методом проточной цитометрии с окрашиванием аннексином V и йодистым пропидием. Антимикробную активность проверяли в отношении клинически значимых штаммов: грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus* MRSA и *Enterococcus faecalis*), грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*) и гриба *Candida albicans*. Минимальные подавляющие концентрации (МПК) определяли методом микроразведений в клеточной среде.

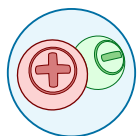
Установлена четкая закономерность: удлинение алкильной цепи в катионе (с C8 до C16) усиливает как антимикробное действие, так и цитотоксичность. Для большинства исследованных ИЖ наблюдался «эффект отсечки», при котором дальнейшее удлинение цепи после C14 не приводило к пропорциональному росту активности или даже снижало её. Среди анионов в ряду C_nMImX наибольшую цитотоксичность проявили гексафтороантимонат (SbF_6), бис(трифторметансульфонил)имид (NTf_2) и гексафторофосфат (PF_6), тогда как хлорид-анион (Cl) был наименее токсичным. Аммониевые и фосфониевые ИЖ ($C_{16}(C_1)_3N Br$ и $C_{14}(C_6)_3P BF_4$) показали высокую цитотоксичность при умеренной антимикробной активности.

Ключевым результатом стал расчёт индексов селективности ($SI = CC_{50} / \text{МПК}$), позволяющих количественно оценить безопасность и эффективность соединений. Наиболее перспективным оказался хлорид 1-гексадецил-3-метилимидазолия ($C_{16}MIm Cl$). Он продемонстрировал высокую избирательность в отношении *S. aureus* ($SI > 4$) и, в особенности, *C. albicans* ($SI = 16.8$). Высокая эффективность против *C. albicans* предположительно связана со способностью этого катиона принимать компактную конформацию, облегчающую проникновение через мембраны эукариотических клеток, что также подтверждается выраженным повреждением мембран клеток HEK293T. Для других ИЖ, таких как $C_{10}MIm Cl$, $C_{12}MIm Cl$, $C_{14}MIm Cl$ и некоторых тетрафторборатов, также было зафиксировано значительное воздействие на целостность клеточных мембран.

Анализ связи биологической активности с липофильностью (рассчитанные коэффициенты LogP и LogKp) показал, что более высокая липофильность коррелирует с повышенной цитотоксичностью в пределах гомологических рядов. Однако на антимикробное действие существенно влияют и другие структурные факторы, такие как тип катионного центра. Исследование подчеркивает важность перехода от оценки отдельного параметра (токсичности или эффективности) к концепции индексов селективности при разработке новых антимикробных

агентов на основе ИЖ. Предложенный подход, объединяющий цитотоксические и антимикробные тесты с расчетом SI, позволяет проводить рациональное конструирование структур для создания безопасных и действенных антисептиков.

Ссылка:



Kolesnikov A.E., Tikhomirov A.D., Strukova E.N., Egorova K.S., Ananikov V.P. "Antimicrobial activity / cytotoxicity trade-offs in ionic liquids: Optimizing the balance via structural variations", *J. Mol. Liq.*, **2025**, 432, 127843.

DOI: [10.1016/j.molliq.2025.127843](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127843)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В КОРОТКИЕ СРОКИ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАКТЕРИЙ ДЛЯ БЫСТРОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

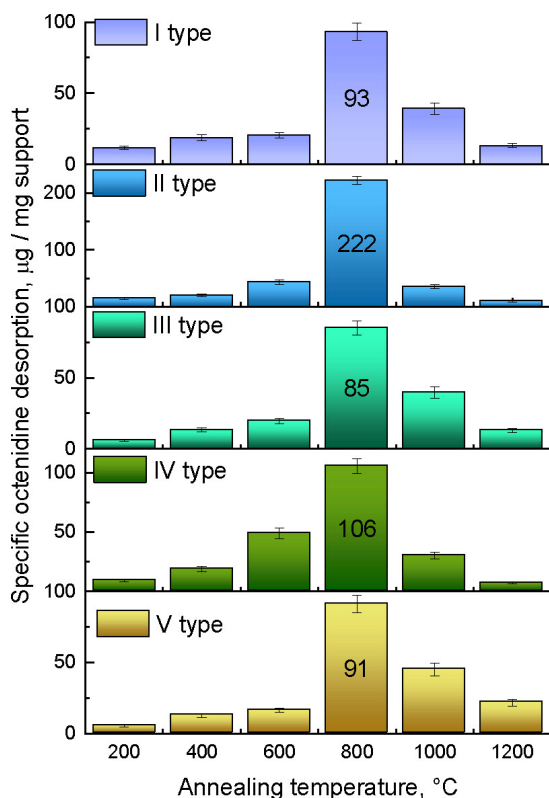


Рисунок 1. Зависимость удельной десорбции октенидина от типа матрицы и температуры отжига. Матрица второго типа показала наилучшие результаты, выделив 222 мкг октенидина на 1 мг золь-гель носителя.

Развитие зелёных методов синтеза наноматериалов является важной задачей современной химии. В работе представлен подход к быстрому получению каталитически активных наночастиц палладия (Pd) с использованием бактериальных клеток *Paracoccus yeai* VKM В-3302 в качестве возобновляемой и экологически чистой подложки. Основное преимущество предложенного метода — сокращение времени синтеза до 7 минут, что выгодно отличает его от традиционных биологических подходов, требующих нескольких часов и более. Ключевым фактором является использование живых бактерий, устойчивых к солям металлов, которые выступают в роли не только носителя, но и активного компонента, участвующего в формировании и стабилизации наночастиц.

Процесс получения катализатора заключается в смешивании клеток с ацетатом палладия с последующей продувкой газообразным водородом, служащим донором электронов для восстановления Pd(II) до Pd(0). Исследование влияния времени продувки водорода показало, что оптимальный интервал составляет всего 2–3 минуты. При таком времени формируются равномерно распределённые наночастицы размером около 4 нм, преимущественно локализованные на поверхности и внутри клеток. Увеличение времени продувки до 5–10 минут приводит к чрезмерной агломерации частиц и снижению каталитической активности, а также к деформации бактериальных клеток. Ключевую роль в предотвращении агломерации играет жизнеспособность микроорганизмов: использование пастеризованных или автоклавированных клеток, лишённых ферментативной активности, приводило к образованию крупных нерегулярных агломератов (до 10–11 нм) и резкому падению выхода целевого продукта в каталитической реакции.

С помощью электронной микроскопии (SEM, TEM, STEM) подтверждено, что полученные на живых клетках наночастицы имеют меньший размер и более равномерное распределение, включая внутриклеточное расположение. Флуоресцентная микроскопия с красителями SYTO9 и йодистым пропидием продемонстрировала, что клетки сохраняют целостность мембран на всех

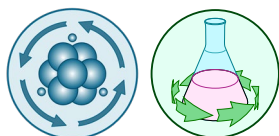
этапах формирования катализатора, что указывает на их активное участие в биосинтезе. Исследования с инактивированными клетками (пастеризация и автоклавирование) подтвердили решающую роль ферментных систем, в частности дегидрогеназной активности, в процессе восстановления палладия и стабилизации наночастиц. Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что стабилизация наночастиц осуществляется за счёт взаимодействия с функциональными группами биомолекул клеточной стенки: амидными связями белков, карбоксильными группами и гликозидными связями полисахаридов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) выявила, что палладий в катализаторе присутствует в трёх формах: металлический Pd(0), оксид палладия (PdO) и особая форма с энергией связи около 338 эВ, предположительно соответствующая субнаноразмерным кластерам или комплексам с донорными лигандами бактериального происхождения. Эта форма является преобладающей и может играть важную роль в катализе.

Каталитическая активность полученного био-гибридного материала была оценена в реакции Мизороки–Хека — ключевом процессе образования углерод-углеродных связей в органическом синтезе. Pd/P. *yeei* катализатор, полученный за 7 минут (2 минуты продувки H₂ и сушка), продемонстрировал выход продукта (нитро-транс-стильбена) до 96%, что превышает показатели коммерческого катализатора Pd/C. Показано, что высокая активность обусловлена малым размером частиц и их стабилизацией бактериальной матрицей, предотвращающей потерю активности. Удаление воды, снижающей реакцию способность, является необходимым этапом, при этом метод сушки (воздушная, органическими растворителями или под вакуумом) не влияет на размер частиц.

Таким образом, разработанный экспресс-метод открывает перспективы для создания нового поколения устойчивых катализаторов на биологической основе, сочетающих экологичность, простоту получения и высокую эффективность в практически значимых реакциях органического синтеза.

Ссылка:



Kamanina O.A., Rybochkin P.V., Borzova D.V., Soromotin V.N., Galushko A.S., Kashin A.S., Ivanova N.M., Zvonarev A.N., Suzina N.E., Holicheva A.A., Boiko D.A., Arlyapov V.A., Ananikov V.P. "Sustainable Catalysts in a Short Time: Harnessing Bacteria for Swift Palladium Nanoparticle Production", *Nanoscale*, **2025**, 17, 5289-5300.

DOI: [10.1039/D4NR03661A](https://doi.org/10.1039/D4NR03661A)

ПРОСТОЙ МЕТОД N-НАПРАВЛЯЕМОГО РУТЕНИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОГО C(3)-N АЦИЛИРОВАНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ ХЛОРАНГИДРИДАМИ

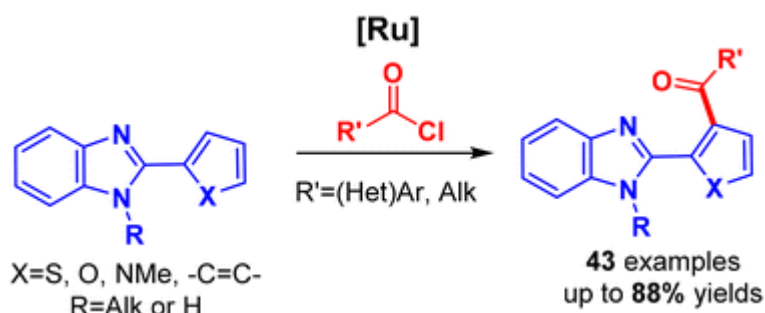


Рисунок 1. Общая схема селективного C(3)-N ацилирования гетероциклопентадиенов в присутствии рутениевых катализаторов с использованием хлорангидридов карбоновых кислот.

В работе описан эффективный метод селективного C(3)-N-ацилирования гетероциклопентадиенов, таких как фуран, тиофен и пиррол. Производные этих соединений, содержащие ацильную группу в положении 3, широко представлены среди биоактивных молекул, включая такие лекарственные препараты как Ралоксифен, Амиодарон и Рамостерон. Традиционные методы функционализации, например, реакция Фриделя-Крафтса, позволяют вводить ацильные группы преимущественно в наиболее электронно-насыщенные положения колец (2 или 5). Однако продукты ацилирования по положению C-3 показывают небольшие выходы и низкую селективность, особенно в случае дизамещённых субстратов.

Разработанный подход основан на использовании азот-донорной направляющей группы, расположенной в положении 2 гетероциклопентадиенового кольца, которая обеспечивает высокую региоселективность процесса. Каталитическая система генерируется *in situ* из коммерчески доступных и стабильных на воздухе прекурсоров $[\text{RuCl}_2(\text{p-цимен})]_2$ и трифенилфосфина PPh_3 . В качестве ацилирующих агентов используются алифатические, ароматические и гетероароматические хлорангидриды карбоновых кислот.

Использование широкого ряда бензоилхлоридов и гетероароматических хлорангидридов позволило получить соответствующие продукты с выходами от 59 до 76 %. При использовании производных фунгицида Фуберидазола (фурановые соединения с бензимидазольной группировкой) целевые продукты ацилирования были получены с выходами 52–68 %. Пиррольный аналог показал более низкую реакционную способность (выход 36 %), что объясняется меньшей склонностью пиррольных колец к C–N активации в данных условиях. Важным преимуществом метода является возможность использования направляющих NH-групп, не подвергающихся N-ацилированию в условиях реакции.

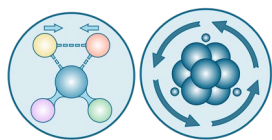
Исследование масштабируемости подтвердило практическую применимость метода: при проведении реакции с 5 ммоль субстрата было получено 1,06 г целевого продукта с выходом 63 %. Исследования механизма реакции показали, что активация связи C–N является лимитирующей стадией процесса, что подтверждается величиной кинетического изотопного эффекта ($\text{KIE} = 1,96$). Установлено, что хлорангидрид выполняет двойную роль в реакции: служит ацилирующим агентом и источником карбоксилат-анионов. Образующиеся в результате частичного разложения хлорангидрида карбоксилат-анионы координируются с комплексами рутения, способствуя депротонированию субстрата.

Кинетические эксперименты подтвердили влияние добавок карбоновых кислот или их солей на скорость реакции. Кроме того, масс-спектрометрические исследования реакционных смесей выявили присутствие иона, соответствующего ключевому рутенациклическому интермедиату. Предполагаемый механизм включает образование данного интермедиата через C–N активацию, после чего происходит окислительное присоединение ацилхлорида и последующее восстановительное элиминирование с образованием конечного продукта.

Таким образом, разработанный метод представляет собой удобный способ региоселективного C(3)-N ацилирования фармацевтически и агрохимически значимых гетеробиарильных соединений. Подход характеризуется высокой толерантностью по отношению к

различным функциональным группам, возможностью масштабирования и использования доступных реагентов без необходимости применения токсичного оксида углерода(II) или избыточных количеств окислителей. Данная работа расширяет возможности прямой функционализации C–H связей в пятичленных гетероаренах и открывает новые перспективы для синтеза биологически активных молекул.

Ссылка:

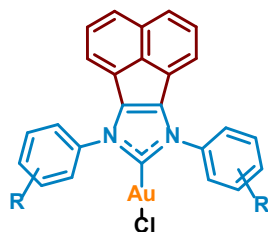


Shepelenko K.E., Gnatiuk I.G., Aleksandrov A.A., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. "Facile N-directed Ru-catalyzed C(3)–H acylation of heterocyclopentadienes with acyl chlorides", *Org. Chem. Front.*, **2025**, 12, 6864-6872.

DOI: [10.1039/D5QO00965K](https://doi.org/10.1039/D5QO00965K)

ГИБРИДНАЯ НАСТРОЙКА В ННС-ЛИГАНДАХ: СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ π -СОПРЯЖЕНИЯ BIAN И σ -МОДУЛЯЦИИ АРИЛА В КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(I)

An expanded bulky and branched aromatic system in the complex **amplifies** the **influence** of substituents on its properties



This work

R-substituent	Influence on complex properties
<i>ortho</i>	● Strongly affects electronic, steric and optical properties, as well as cytotoxicity
<i>meta</i>	● Moderate to weak effect on electronic properties, negligible steric effects, reduces solubility and cytotoxicity
<i>para</i>	● Less impact on electronic properties, no steric effects, reduces solubility and cytotoxicity

Рисунок 1. Гибридные лиганды BIAN–NHCX сочетают ключевые преимущества каркаса BIAN с возможностью целенаправленной функционализации арильных заместителей, что позволяет тонко регулировать структурные, каталитические и биологические свойства комплексов золота за счет управляемых стерических и электронных эффектов.

В работе исследована гибридная стратегия тонкой настройки свойств *N*-гетероциклических карбеновых (NHC) лигандов, основанная на сочетании двух подходов: π -регулировка за счет введения бис(имино)аценафтонового (BIAN) фрагмента и σ -стерической регулировки путем систематического введения электроноакцепторных заместителей в различные положения *N*-арильных колец. Синтезирована обширная библиотека комплексов золота(I) состава Au(I)/BIAN–NHC_x, где X = F, Cl, Br, CF₃, расположенных в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях относительно атома азота. Такой подход позволил впервые комплексно исследовать синергические эффекты взаимодействия двух типов электронного влияния.

Синтез целевых соединений осуществляли в три стадии: (1) конденсация замещенных анилинов с аценафтохиноном с образованием дииминов, (2) их последующая циклизация в азолиевые соли и (3) получение комплексов Au(I). Анализ выходов показал, что стадия образования дииминов чувствительна к стерическим факторам (*орто*-заместители существенно снижают выход), тогда как формирование азолиевого цикла в большей степени определяется электронными эффектами, влияющими на стабилизацию образующегося катиона. Трифторметильная группа проявила уникальное поведение: в *орто*-положении она приводила к разложению продуктов, в *мета*-положении — к высокому выходу диимина при низком выходе соли, а в *пара*-положении подавляла обе стадии вследствие сильного σ -электроноакцепторного эффекта.

Комплексы золота были получены с выходами 59–99% с использованием как классического синтеза в растворе DMF, так и механохимического метода, который оказался предпочтительным для неустойчивых соединений. Показано, что все комплексы светочувствительны и под действием света склонны к разложению с образованием золотых наночастиц, что подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии. Хранение в темноте существенно замедляет этот процесс.

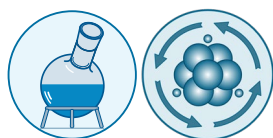
Структурные исследования методами ЯМР-спектроскопии выявили, что химические сдвиги карбенового углерода в комплексах коррелируют с положением заместителя: *орто*-замещенные производные демонстрируют наибольшее экранирование. Для *орто*-замещенных комплексов в спектрах ¹³C и ¹⁹F ЯМР наблюдалось дублирование сигналов, указывающее на существование двух ротамерных форм вследствие затрудненного вращения вокруг связи *N*–арил. Рентгеноструктурный анализ подтвердил линейную геометрию комплексов и показал, что двугранные углы между арильными и имидазольными кольцами близки к 90°, что исключает эффективное π -сопряжение между ними.

Изучение фотофизических свойств показало, что положение края полосы поглощения (около 470 нм), связанной с переходами с участием металла, остается неизменным для всех комплексов. В то же время в УФ-области (300–340 нм) проявляется влияние заместителей: *мета*-положение вызывает bathochromный сдвиг, усиливающийся в ряду $F < Cl < Br < CF_3$. Спектры люминесценции имеют сложную структуру из четырех полос. Квантовые выходы люминесценции низки (не превышают 1%): наибольшие значения наблюдаются для *орто*-замещенных фторированных комплексов, тогда как бромпроизводные демонстрируют тушение люминесценции вследствие эффекта тяжелого атома.

В катализе гидроаминирования фенилацетилена анилином введение электроноакцепторных групп повышало активность по сравнению с незамещенным комплексом. Наилучшие результаты (конверсия до 82%, выход имина 67%) достигнуты для *мета*-трифторметильного производного. *Орто*-замещенные комплексы, несмотря на стерические затруднения и ротамеры, также показали высокую активность, сопоставимую с *мета*- и *пара*-аналогами.

Оценка цитотоксичности на линии эмбриональных клеток почки человека (HEK293T) показала, что комплексы с *мета*- и *пара*-замещенными лигандами значительно менее токсичны, чем *орто*-замещенные и незамещенный аналог. Хлор в *орто*-положении снижал токсичность по сравнению с фтором и бромом. Полученные карты «структура–свойство» демонстрируют, что комбинирование BIAN-остова и арильных заместителей открывает возможности для предсказуемого дизайна катализаторов и биологически активных соединений на основе золота.

Ссылка:



Pankov R.O., Khanipova A.M., Son A., Prima D.O., Kolesnikov A.E., Ivanova N.M., Fakhruddinov A.N., Minyaev M.E., Ananikov V.P. "Hybrid Tuning in NHC Ligands: Synergistic Effects of BIAN π - Conjugation and Aryl σ -Modulation in Gold(I) Complexes", *Chem. Eur. J.*, **2025**, 37(44), e202501647.
DOI: [10.1002/chem.202501647](https://doi.org/10.1002/chem.202501647)

ESI-MS-ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЦИАНОАРЕНОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОСРЕДСТВОМ СПЕЦИФИЧЕСКОГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С Br-АНИОНОМ

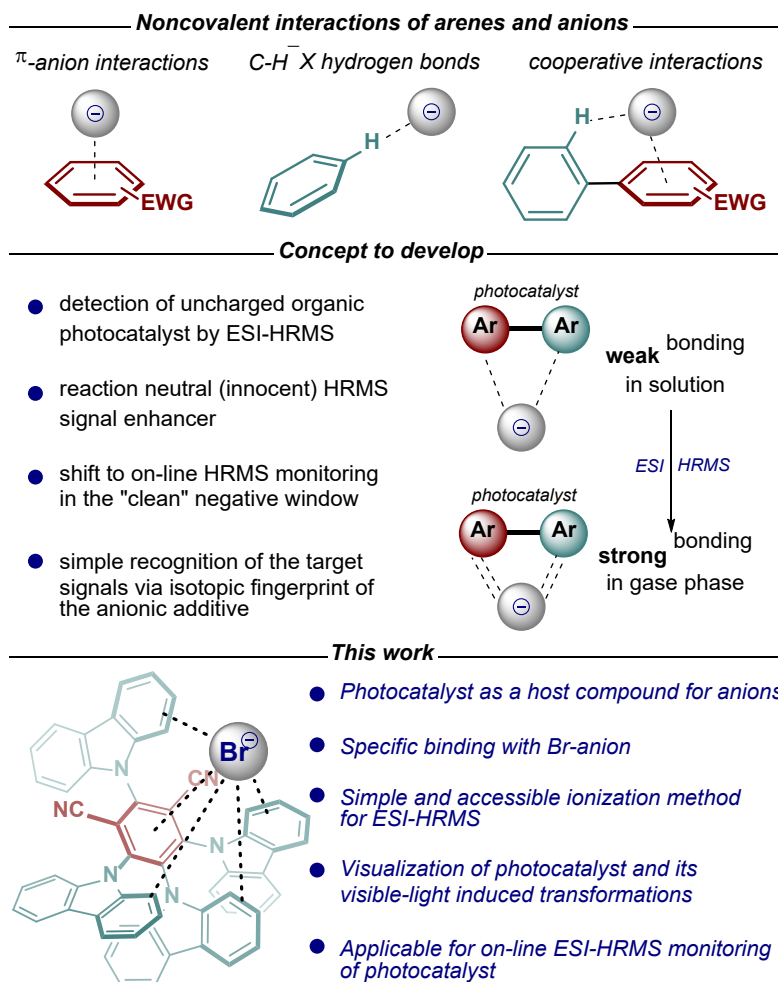


Рисунок 1. Кооперация слабых нековалентных взаимодействий позволяет усиливать сигнал фотокатализатора и продуктов его преобразования в условиях ESI-HRMS.

Представлен новый аналитический подход к исследованию органических фотокатализаторов на основе цианоаренов с использованием масс-спектрометрии с электроспрей-ионизацией (ESI-MS). Метод основан на специфическом супрамолекулярном взаимодействии между нейтральными молекулами фотокатализаторов и галогенид-анионами, что позволяет значительно повысить эффективность их ионизации и детектирования.

Ключевая проблема, решаемая в исследовании, заключается в низкой ионизационной способности нейтральных органических фотокатализаторов в условиях ESI-MS, что затрудняет изучение их превращений в каталитических циклах. Традиционные подходы требуют ковалентного введения ионизируемых меток, что может влиять на свойства соединений. В качестве альтернативы предложено использовать нековалентные супрамолекулярные взаимодействия с анионами, которые стабилизируют заряженные комплексы в газовой фазе масс-спектрометра.

В ходе скрининга различных анионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $CF_3SO_2^-$, $CH_3SO_2^-$, $ToISO_2^-$, PhS^- , RCO_2^-) было установлено, что бромид-анион (Br^-) обеспечивает наиболее интенсивные сигналы аддуктов с моделью-фотокатализатором 4CzIPN (2,4,5,6-тетраakis(9H-карбазол-9-ил)изофталонитрилом). Аддукт $[4CzIPN+Br]^-$ доминирует в масс-спектрах даже в присутствии пятикратного избытка других анионов, например, трифлината, который выступает в роли прекурсора радикалов в реакциях. Бромид выбран благодаря высокой интенсивности сигнала, инертности в растворе, отчетливому изотопному распределению и способности образовывать стабильные газофазные комплексы.

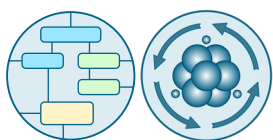
Метод получил название AED-ESI-MS (анион-усиленная детекция). Он был успешно применен для мониторинга превращений 4CzIPN в модельной фотокаталитической реакции стирола с трифлинатом натрия. Добавление субстехиометрических количеств бромида калия позволило в режимах offline и online детектировать не только исходный фотокатализатор, но и ряд его трудноуловимых интермедиатов и продуктов трансформации: продукты атаки CF_3 -радикала по карбазольному фрагменту, продукты присоединения бензильного радикала с выделением цианида или деароматизацией центрального кольца, а также продукты двойного замещения. Важно, что добавка бромида не влияла на выход целевых продуктов реакции, что подтверждено ЯМР-спектроскопией.

Механизм взаимодействия исследован комплексом методов. Рентгеноструктурный анализ (XRD) кристалла $[(4\text{CzIPN})\cdot[\text{Et}_4\text{N}]^+\text{Br}^-\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ подтвердил наличие множественных нековалентных контактов $\text{Br}\cdots\text{H}-\text{C}$ между анионом и атомами водорода карбазольных заместителей. Квантово-химические расчеты (DFT) показали, что в газовой фазе анион брома располагается над плоскостью центрального электронодефицитного бензольного кольца (π -анионное взаимодействие) и одновременно образует четыре коротких контакта с атомами водорода карбазолов ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ водородные связи). Именно синергия этих двух типов взаимодействий обеспечивает высокую стабильность комплекса в условиях масс-спектрометрии. Расчетные энергии диссоциации для $[(4\text{CzIPN}+\text{Br})]^-$ достаточно высоки (31.6 ккал/моль в вакууме), чтобы комплекс не разрушался при детектировании, тогда как в растворе эти взаимодействия слабы и не меняют фотофизических свойств, что подтверждено УФ- и флуоресцентной спектроскопией.

Проверка применимости метода на панели из 11 распространенных фотокатализаторов показала, что он эффективен не для всех систем. Значительное усиление сигнала наблюдалось только для цианоаренов с четырьмя донорными ариламиновыми заместителями (4CzIPN, 4DPAIPN). Для полиароматических углеводородов (пирен, перилен), простых электронодефицитных соединений (дицианоантрацен, антрахинон) или тризамещенных цианоаренов эффект отсутствовал. Таким образом, необходимым условием является сочетание акцепторного цианоаренового ядра, обеспечивающего π -анионное взаимодействие, и нескольких донорных фрагментов, создающих полость для $\text{C}-\text{H}\cdots$ анион контактов.

Разработанный подход AED-ESI-MS представляет собой мощный инструмент для изучения механизмов фотокатализа, позволяя в реальном времени отслеживать судьбу катализатора в условиях облучения и идентифицировать ключевые интермедиаты его дезактивации.

Ссылка:



Shlapakov N.S., Burykina J.V., Kobelev A.D., Kostyukovich A.Yu., Minyaev M.E., Ananikov V. P., "ESI-MS-Visualization of Cyanoarene Photocatalysts by Specific Supramolecular Interaction with Br-Anion", *Chem. Methods*, **2025**, 5 (7), e202400087.

DOI: [10.1002/cmt.202400087](https://doi.org/10.1002/cmt.202400087)

3D-ПЕЧАТЬ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СМЕШАННОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ/ГАЗОФАЗНОЙ ХИМИИ

В статье рассматривается применение технологии 3D-печати (метод послойного наплавления термопластичного материала, FFF – Fused Filament Fabrication) для изготовления химических реакторов, предназначенных для безопасной работы с газообразными реагентами в условиях повышенного давления (до 10–15 атм.). Основная цель – создание доступной и безопасной альтернативы традиционному стеклянному и металлическому лабораторному оборудованию, которое либо не рассчитано на избыточное давление (стекло), либо требует сложного и дорогостоящего изготовления (металл). Особое внимание уделяется процессам с генерацией газа внутри реактора, таким как реакции с ацетиленом, диоксидом углерода и водородом, которые представляют значительную взрыво- и пожароопасность.

Ключевым преимуществом FFF-реакторов является возможность интеграции в их конструкцию элементов пассивной безопасности, а именно разрывных мембран. Такие мембраны могут быть напечатаны как единое целое с крышкой реактора или выполнены в виде сменного модуля, устанавливаемого в любую точку корпуса. Геометрические параметры мембраны (диаметр, толщина) легко варьируются для точной настройки давления срабатывания (от 3 до 7.5 бар). Эксперименты подтвердили надежность этих элементов при работе с различными газами — как генерируемыми *in situ* (ацетилен из карбида кальция, CO₂ из карбоната натрия), так и подаваемыми из баллонов (аргон, водород, гелий). При достижении критического давления мембрана разрушается, давление в реакторе уменьшается, что предотвращает его разрушение.

Испытания физических свойств напечатанных реакторов из различных материалов – PETG (полиэтилентерефталат-гликоль), PP-GF30 (полипропилен, наполненный стекловолокном), PA-CF (полиамид с углеродным наполнителем) – показали достаточную для лабораторных нужд газонепроницаемость реакторов. Исследование теплопроводности продемонстрировало, что нагревание реакционной смеси до необходимых 100-130 °C возможен, хотя и требует более высоких температур термостата и большего времени по сравнению со стеклом из-за низкой теплопроводности полимеров. Наилучшие результаты по теплопередаче показали реакторы из PA-CF. Испытания на термостойкость также показали ограничения материалов: PETG подвержен деформации при температурах выше 100 °C, особенно в контакте с растворителем (ДМСО). В реакторах из полиамида также произошло размягчение внутренних стенок при совместном воздействии температуры и растворителя. Наиболее устойчивым материалом в условиях высокотемпературного синтеза (до 150 °C) в контакте с органическими веществами оказался PP-GF30.

Практическая применимость технологии FFF в производстве химических реакторов подтверждена в серии реакций. В одно- и двухкамерных реакторах (I-, Y- и H-образной конструкции) успешно проведены реакции винилирования S-, O- и N-нуклеофилов ацетиленом, генерируемым *in situ*. Выходы S-винильных производных (тиоэфиров) достигли 90–98%, O-винильных эфиров — 40–76%. В двухкамерных реакторах выполнена каталитическая реакция азид-алкинового циклоприсоединения (клик-реакция) для синтеза 1,2,3-триазолов, где в одной камере генерировался ацетилен, а в другой протекал основной синтез. Конверсия исходных азидов в ряде случаев достигала 100%, а выходы триазолов были сопоставимы с результатами, полученными в стеклянных реакторах. Также продемонстрирована возможность синтеза виниловых производных стероидов.

Таким образом, данная работа показывает, что FFF-технология позволяет быстро и с минимальными затратами изготавливать лабораторное оборудование сложной конфигурации. Ключевой вывод заключается в том, что такие реакторы не только функциональны, но и значительно более безопасны, чем стеклянные: благодаря слоистой структуре их разрушение при превышении давления носит характер контролируемого расслоения стенки, а не взрывного разлета осколков. Это открывает перспективы гибкого и безопасного конструирования химических реакторов для работы с газами.

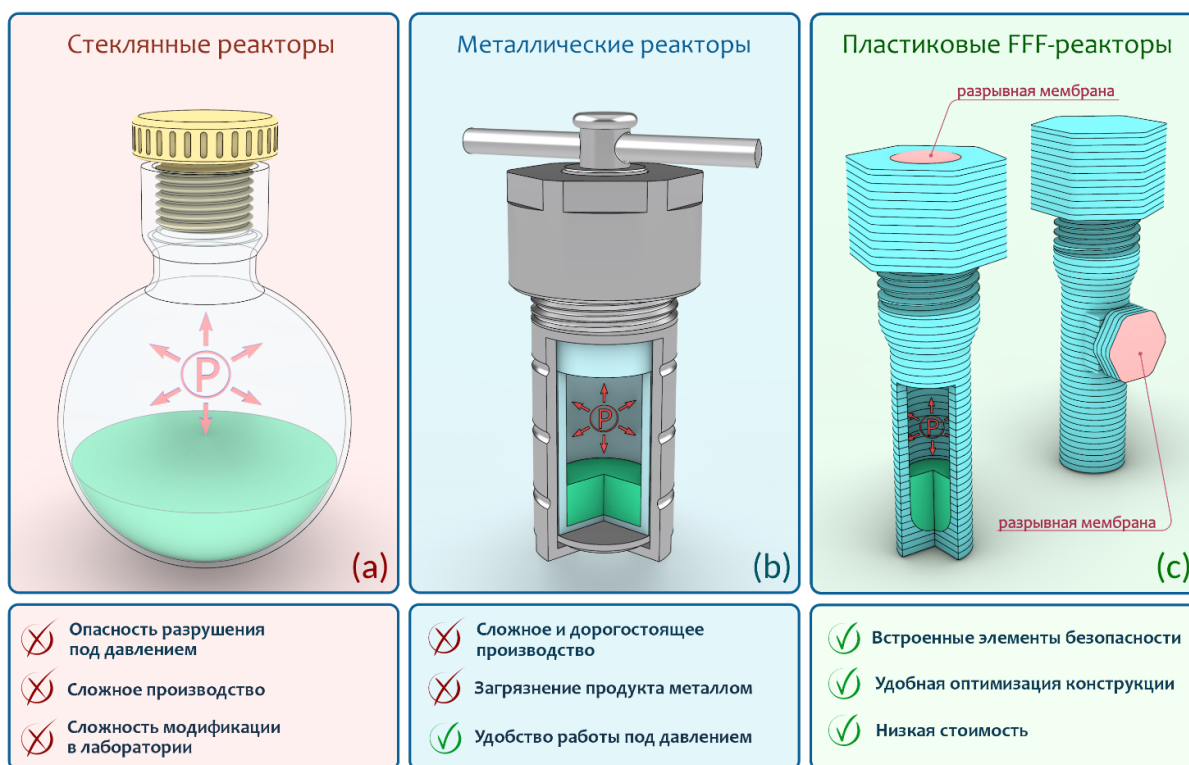
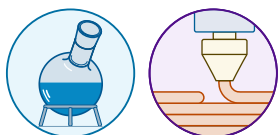


Рисунок 1. Достоинства и недостатки различного лабораторного оборудования в органическом синтезе под давлением: (a) – стеклянное лабораторное оборудование; (b) – металлические реакторы; (c) – пластиковые реакторы, изготовленные в данной работе методом FFF.

Ссылка:



Korabelnikova V.A., Gyrdymova Yu.V., Gordeev E.G., Potorochenko A.N., Rodygin K.S., Ananikov V.P. "3D printing for safe organic synthesis in mixed liquid/gas-phase chemistry", *React. Chem. Eng.*, **2025**, 10, 2474-2489. DOI: [10.1039/D4RE00249K](https://doi.org/10.1039/D4RE00249K)

ПОТЕРЯННЫЕ ДАННЫЕ В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Основными целями работы являлись количественная оценка объема неиспользованных экспериментальных данных, полученных методом электронной микроскопии, и определение степени использования микрофотографий в рецензируемых научных публикациях. Статистический анализ показал крайне низкую эффективность использования полученных изображений.

В ходе исследования было обработано более 152 000 микрофотографий, полученных с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) за более чем десятилетний период работы Центра коллективного пользования. Выявлено, что лишь 3577 изображений было включено в 292 научные публикации, что составляет чуть более 2% от общего объема данных (рисунок 1). Доля опубликованных СЭМ-изображений составила всего 2,55%, а ПЭМ-изображений — 1,61%. Таким образом, объем потерянных данных, то есть зарегистрированной, но не опубликованной в научной литературе информации, оценивается более чем в 97%. Даже с учетом того, что в некоторых проектах с уникальными образцами уровень потерь может снижаться до 50%, общий массив невостребованной информации остается значительным.

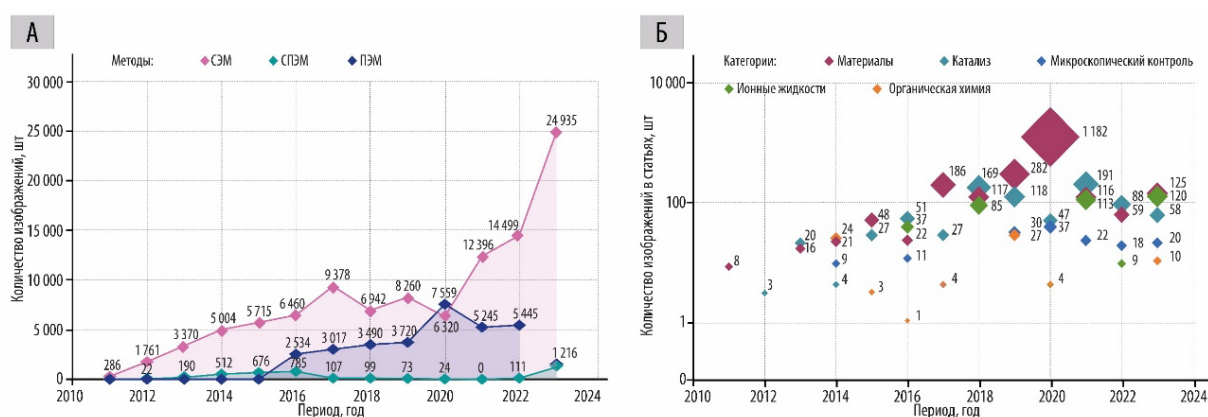


Рисунок 1. Статистический анализ массива электронно-микроскопических изображений. (А) Годовое распределение накопленных изображений, полученных методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. (Б) Распределение количества опубликованных изображений по тематикам исследований и годам публикации.

Следует подчеркнуть, что неопубликованные микрофотографии, включенные в анализ, не являлись техническим браком и не имели существенных артефактов. Все они содержали потенциально ценную научную информацию о структуре и морфологии широкого спектра образцов – от отдельных наночастиц до субмиллиметровых объектов, из чего следует, что причина потери данных не связана с их низким качеством, а обусловлена сложившейся практикой использования микрофотографий в статьях преимущественно в качестве иллюстративного материала, подтверждающего сформулированные гипотезы, а не как самостоятельного источника исчерпывающей структурной информации. Кроме того, все большая доступность для исследователей микроскопического оборудования способствует получению большого количества изображений, многие из которых носят поисковый или избыточный характер. Временные затраты на обработку, каталогизацию и подготовку к публикации всех полученных данных часто превышают ресурсы научных групп, что также усугубляет проблему потери данных.

На основании проведенного исследования был сформулирован ряд рекомендаций, направленных на рациональное использование микрофотографий в научной практике (рисунок 2). Так, на этапе получения изображений рекомендуется стандартизация условий съемки и тщательное протоколирование параметров эксперимента, что позволит в дальнейшем создавать универсальные базы данных. Хранение информации должно быть организовано в открытых общедоступных репозиториях с использованием единых форматов, что подтверждается успешной практикой исследователей из области биовизуализации. Ключевую роль может сыграть внедрение автоматизированных систем анализа на основе машинного обучения и искусственного интеллекта,

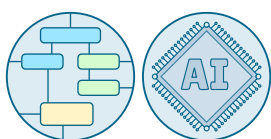
которые способны извлекать скрытую структурную информацию из больших массивов необработанных микрофотографий и значительно ускорять их обработку. В публикационной сфере необходимо полнее использовать возможности дополнительных материалов (Supplementary materials), публикуя все значимые микрофотографии вместе с подробными параметрами съемки, включая результаты так называемых «неудачных» экспериментов, которые также несут ценную информацию.



Рисунок 2. Схематическое представление предложенных рекомендаций, направленных на снижение риска потери данных электронной микроскопии.

Таким образом, в исследовании впервые проведена количественная оценка масштабов потери данных электронной микроскопии, и продемонстрирована системная неэффективность использования дорогостоящего оборудования и полученной информации. Выявленный массив неопубликованных, но качественных микрофотографий представляет собой огромный неосвоенный ресурс для развития методов искусственного интеллекта, проведения масштабного анализа данных и углубления научных знаний. Решение проблемы требует пересмотра политики управления данными, изменения стандартов публикации и внедрения новых подходов к анализу, что в конечном итоге повысит эффективность научных исследований и отдачу от инвестиций в научное оборудование.

Ссылка:



Ivanova N.M., Kashin A.S., Ananikov V.P. "Lost Data in Electron Microscopy", *Chemistry*, **2025**, 7(5), 160.

DOI: [10.3390/chemistry7050160](https://doi.org/10.3390/chemistry7050160)

ОРГАНИЗАЦИЯ КОНФЕРЕНЦИЙ



**НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА
«НОВЫЕ ГОРИЗОНТЫ КАТАЛИЗА И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»
(«NEW HORIZONS IN CATALYSIS AND ORGANIC CHEMISTRY»)**

28-30 апреля 2025 г., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



28–30 апреля 2025 года в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН состоялась научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии». Мероприятие было проведено в рамках Научной школы академика В.П. Ананикова.

Исследования, представленные на конференции, охватывали широкий спектр актуальных направлений в области катализа и органической химии, распределенных по двенадцати тематическим секциям:

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

Конференция стала площадкой для обсуждения прорывных исследований в области металлокомплексного и фотокатализа, механизмов химических реакций и цифровизации химической науки, способствуя укреплению научного сотрудничества и профессиональному росту молодых учёных.

II НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ»

17-21 ноября 2025 г., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва



С 17 по 21 ноября 2025 года в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва) состоялась II Научная конференция "Искусственный интеллект в химии и материаловедении"

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 соорганизатора 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. *Международная научно-практическая конференция «Миссия современного университета в условиях вызовов трансформаций в многополярном мире»*, Москва, 06 февраля 2025 г.;
2. *Петербургский семинар по когнитивным исследованиям*, Санкт-Петербург, 04 марта 2025 г.;
3. *XXIX Симпозиум "Нанозифика и нанозлектроника"*, Нижний Новгород, 10-14 марта 2025 г.;
4. *XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)*, Нижний Новгород, 15-17 апреля 2025 г.;
5. *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2025"*, Москва, 11-25 апреля 2025 г.;
6. *X Междисциплинарная конференция «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии»*, Санкт-Петербург, 22-24 апреля 2025 г.;
7. *VI Научно-практическая конференция «Водородная маёвка»*, п. Мезмай, Краснодарский край, 27-28 апреля 2025 г.;
8. *IV Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии»*, Москва, ИОХ РАН, 28-30 апреля 2025 г.;
9. *XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке"*, Томский политехнический университет, г. Томск, 19-23 мая 2025 г.;
10. *XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, Казань, 23-27 июня 2025 г.;
11. *AI 4 X Conference*, Singapore, 8-11 July 2025;
12. *53rd IUPAC General Assembly (53GA)*, Kuala Lumpur, Malaysia, 12-19 July 2025;
13. *50th World Chemistry Congress (50WCC)*, Kuala Lumpur, Malaysia, 12-19 July 2025;
14. *Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии-2025»*, посвященная 100-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР Владимира Петровича Мамаева, Новосибирск, Академгородок, 18-22 августа 2025 г.;
15. *VII Всероссийская школа-конференция по катализу с международным участием "Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации"*, Новосибирск, 18-24 августа 2025 г.;
16. *IX Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2025)*, Россия, Пермь, 6-10 сентября 2025 г.;
17. *VIII Разуваевские Чтения. Все грани свободнорадикальной, элементоорганической и координационной химии*, Нижний Новгород – Елабуга – Нижний Новгород, 14-19 сентября 2025 года.;
18. *New Emergency Trends in Chemistry Conference (NewTrendsChem-2025)*, Yerevan, Armenia, 21-25 September 2025.;
19. *The Seventh International Scientific Conference "Advances in Synthesis and Complexing"*, Moscow, September 29 - October 03, 2025.;
20. *XI Молодежная конференция ИОХ РАН*, Россия, Москва, 8-10 октября 2025 г.;
21. *2025 International Conference on Photochemistry and Industry*, Wuhan, China, 10-13 October 2025.;
22. *XI Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»*, ИФХЭ РАН, Москва, 13-17 октября 2025 г.;
23. *II Сибирский химический симпозиум*, Россия, Томск, 20-24 октября 2025 г.;
24. *Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты"*, Москва, ИОХ РАН, 12-14 ноября 2025.

НАГРАДЫ



НАГРАДЫ И БЛАГОДАРНОСТИ

1. *Бурькина Ю.В.*, 2025 г., ТОП-10 научных открытий года РФ.
2. *Карлинский Б.Я.*, 2025 г., нагрудный знак Министерства науки и высшего образования РФ «Молодой учёный».
3. *Карлинский Б.Я.*, 2025 г., благодарственный сертификат за выдающийся вклад и достижения в области Зеленой химии в качестве грантополучателя международной конкурсной программы ФосАгро/ЮНЕСКО/ИЮПАК "Green Chemistry for Life".
4. *Шлапаков Н.С., Галушко А.С. Кобелев А.Д.*, 2025 г., премия Правительства Москвы молодым учёным.

СТИПЕНДИИ

1. *Гуревич П.Е.*, 2025 г., победа в конкурсе на стипендию за Academic Excellence (Сколковский Институт Науки и Технологий).
2. *Кобелев А.Д.*, 2025 г., победитель конкурсного отбора 2025 года на назначение стипендии Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов, проводящих научные исследования в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации.
3. *Гребенников Н.О.*, 2025 г., победа в конкурсе научных работ студентов ИОХ РАН.
4. *Гуревич П.Е.*, 2025 г., победа в конкурсе научных работ студентов ИОХ РАН.

ЛУЧШИЕ ДОКЛАДЫ

1. *Бубнов М.А.*, 2025 г., Лучший стендовый доклад на Международной научной конференции студентов "Ломоносов". Диплом 1-й степени.
2. *Гребенников Н.О.*, 2025 г., Сибирский химический симпозиум (СХС-2025), приз зрительских симпатий.
3. *Грудова М.В.*, 2025 г., Лучший устный доклад на международной научной конференции New Emerging Trends in Chemistry 2025, ИОХ РАН.
4. *Гуревич П.Е.*, 2025 г., Лучший стендовый доклад на II Научной конференции-школе «Искусственный интеллект в химии и материаловедении».
5. *Карташян М.А.*, 2025 г., Лучший устный доклад на Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2025.
6. *Самороднова А.П.*, 2025 г., Лучший стендовый доклад на XVI Андриановской конференции "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение" к 120-летию академика К.А.Андрианова.
7. *Самороднова А.П.*, 2025 г., Лучший стендовый доклад на VI Всероссийской конференции по органической химии.
8. *Ханипова А.М.*, 2025 г., Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», Диплом 2-й степени.
9. *Ханипова А.М.*, 2025 г., Лучший стендовый доклад на Научной конференции-школе «Новые горизонты катализа и органической химии».
10. *Хоружик С.А.*, 2025 г., Лучший стендовый доклад на Научной конференции-школе «Новые горизонты катализа и органической химии».

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИЙ



ЧЕРЕПАНОВА ВЕРА АЛЕКСАНДРОВНА

«Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания»



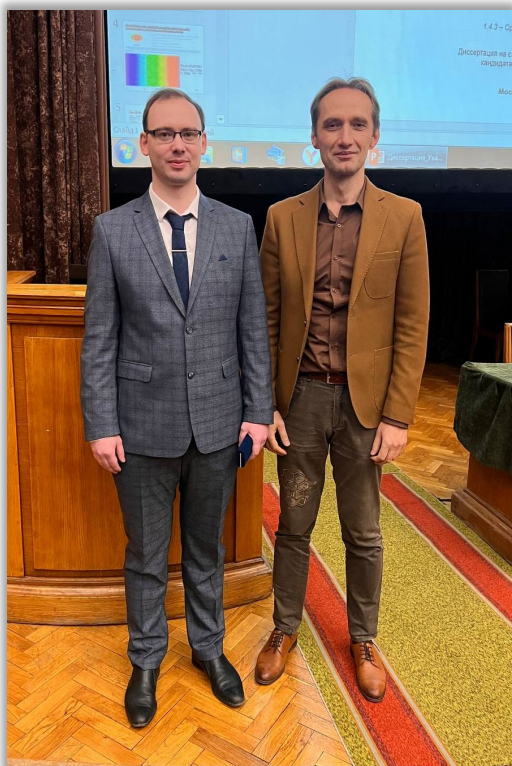
30 декабря 2026 года защитила диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

В диссертации Черепановой В.А. изучено формирование и динамика металлических (Pd, Cu) наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания (Сузуки – Мияуры, Мизороки – Хека). В работе впервые систематически исследована временная нестабильность растворов палладиевых прекурсоров и выявлена критическая роль положения реакционного сосуда на платформе магнитной мешалки, изменение которого приводит к невоспроизводимости морфологии и активности катализаторов. Разработаны методы синтеза эффективных катализаторов на основе углеродных материалов, допированных гетероатомами (P, N, S), из доступного сырья. Показано, что каталитическая

активность определяется синергией морфологии носителя и его химической модификации. Создан новый подход к диагностике углеродных подложек с использованием наночастиц Pd в качестве маркеров дефектов. С применением методов машинного обучения и автоматизированного анализа изображений электронной микроскопии разработаны алгоритмы для количественной оценки распределения, упорядоченности и динамики наночастиц, что позволило установить корреляции между структурой поверхности и каталитическими свойствами.

ПАНЬКОВ РОМАН ОЛЕГОВИЧ

«Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями»



24 декабря 2026 года защитил диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

Диссертационная работа Панькова Р.О. посвящена разработке и систематическому изучению комплексов переходных металлов (Pd, Ni, Au) с N-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами, содержащими электроноакцепторные заместители (F, Cl, Br, CF₃) в различных положениях арильного кольца. Цель работы — установление закономерностей влияния природы и положения заместителей на электронные, структурные и каталитические свойства комплексов. Синтезировано 40 новых соединений, для 23 из них методом РСА определены структуры. С использованием ЯМР-спектроскопии (включая ⁷⁷Se-производные), электрохимии, DFT-расчетов и каталитических тестов показано, что акцепторные заместители систематически изменяют σ-донорные и π-акцепторные характеристики NHC-лигандов,

причем для о-изомеров ключевую роль играет стерический фактор (увеличение двугранного угла), усиливающий связь металл–лиганд. Установлено, что наибольшую эффективность в реакциях Мизороки–Хека, гидротииолирования и гидроаминирования проявляют катализаторы с *m*- и *p*-заместителями (особенно Br и CF₃), а также *o*-CF₃-производные для Pd. Работа вносит вклад в рациональный дизайн катализаторов с прогнозируемыми свойствами.

АЛЕКСЕЕВА ВИКТОРИЯ АНДРЕЕВНА

«Дизайн химических реакторов и каталитических систем для органического синтеза с применением 3D-печати»



23 декабря 2026 года защитила диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

Диссертация Алексеевой В.А. посвящена разработке научно-обоснованной методологии применения аддитивных технологий (3D-печати) для создания химических реакторов и каталитических систем нового поколения. В работе систематически исследованы две ключевые технологии: экструзионное наплавление (FFF) термопластов и селективное лазерное плавление (SLM) металлических порошков. Проведен комплексный анализ эксплуатационных характеристик материалов — от PLA до суперконструкционных полимеров (PEEK, PPS) и нержавеющей стали 316L, включая химическую стойкость, термостабильность, механическую прочность и герметичность. Разработаны и оптимизированы конструкции реакторов периодического и проточного типа, в том числе для

безопасной работы с газами под давлением, оснащенные интегрированными разрывными мембранами. Продемонстрирована эффективность FFF-реакторов в реакциях трансферного гидрирования, винилирования и синтеза триазолов. Впервые реализован проточный каталитический процесс гидрирования в FFF-реакторах. Разработаны методики создания каталитических картриджей с иммобилизованными наночастицами палладия на полимерных и металлических SLM-подложках, изучена их активность и стабильность. Работа вносит вклад в цифровизацию химического синтеза и развитие концепции «умной лаборатории».

КУЛИКОВСКАЯ НАТАЛИЯ СЕРГЕЕВНА

«Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃»



17 декабря 2026 года защитила диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

В диссертации Куликовской Н.С. исследуется динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pt₂dba₃ и Pd/NHC с использованием комплекса современных методов ЯМР-спектроскопии. В работе впервые детально установлена структура Pt₂dba₃ в растворе и выявлены обменные процессы, характерные для этого комплекса, и его палладиевого аналога, что свидетельствует об их склонности к динамическим трансформациям. Проведено систематическое исследование эволюции комплексов Pd/NHC в реакции Мизороки–Хека, идентифицированы ключевые спектральные маркеры продуктов превращения. Разработан оригинальный подход на основе спектроскопии ЯМР твердого тела для прямого детектирования NHC-функционализированных

наночастиц палладия; наличие ковалентной связи C(NHC)–Pd впервые подтверждено наблюдением Найтовского сдвига в замороженных реакционных смесях. Впервые предложено использование электрофоретической ЯМР-спектроскопии для изучения каталитических систем, что позволило идентифицировать ионные продукты R-NHC сочетания. Работа вносит фундаментальный вклад в понимание механизмов формирования каталитических систем «коктейльного» типа.

ПАТИЛЬ ЕКАТЕРИНА ДМИТРИЕВНА

«Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах»



02 декабря 2026 года защитила диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

Диссертация Патиль Е.Д. посвящена количественному анализу и механистическому исследованию процессов R-NHC-сочетания — ключевых путей трансформации палладиевых N-гетероциклических карбеновых (Pd/NHC) комплексов в условиях каталитических реакций. В работе впервые разработан комплексный подход, сочетающий масс-спектрометрию высокого разрешения (ИЭР-МС) с использованием дейтерированных внутренних стандартов, спектроскопию ЯМР, электронную микроскопию и квантово-химическое моделирование. Показано, что образование продуктов Ph-NHC-сочетания является закономерным процессом для широкого круга NHC-лигандов, не имеющим кинетических и термодинамических запретов. Впервые проведен количественный анализ

продуктов H-NHC-, Ph-NHC- и O-NHC-сочетания в реальных каталитических условиях реакций Мизороки–Хека, Соногаширы и трансферного гидрирования алкинов. Установлено, что основной путь трансформации зависит от типа реакции: для реакции Мизороки–Хека это Ph-NHC-сочетание, для реакции Соногаширы — H-NHC- и Ph-NHC-сочетание, для трансферного гидрирования — O-NHC-сочетание. Метод ИЭР-МС позволил проводить анализ даже при сверхнизких загрузках катализатора (до 0,005 мол.%). Квантово-химическое моделирование подтвердило конкуренцию процессов Ph-NHC-сочетания с целевой реакцией на ключевых стадиях каталитического цикла. Работа вносит фундаментальный вклад в понимание динамической природы Pd/NHC-катализаторов и открывает пути для рационального дизайна каталитических систем.

ВАВИНА АННА ВИКТОРОВНА

«Синтез ионных жидкостей из возобновляемого сырья, исследование их физико-химических свойств и биологической активности»



26 ноября 2026 года защитила диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

В диссертационной работе Вавиной А.В. изучается актуальная проблема создания ионных жидкостей (ИЖ) из возобновляемого растительного сырья — жирных кислот и 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ). Разработаны методы синтеза новых протонных и апротонных ИЖ, изучены их физико-химические свойства, антимикробная активность и цитотоксичность. Предложены подходы к модификации структуры ИЖ для придания им свойств «мягких» антимикробных агентов, способных к биodeградации. Впервые были синтезированы ИЖ на основе 5-ГМФ и разработаны способы функционализации его гидроксильной группы. Создан ряд ИЖ с фрагментами жирных кислот, включая соединения с нечетноатомными цепями из стеарина.

На примере коричной кислоты изучено влияние типа связи активного фармацевтического ингредиента (АФИ) с катионом на свойства АФИ-ИЖ. Полученные соединения проявляют высокую антимикробную активность, сопоставимую с промышленными антисептиками, но обладают значительно меньшей цитотоксичностью, что подтверждает перспективность их использования в качестве экологически безопасных биоцидов.

КОЛЕСНИКОВ АНДРЕЙ ЭДУАРДОВИЧ

«Визуализация и оптимизация токсикологических профилей каталитических процессов на примере реакций кросс-сочетания»



26 ноября 2026 года защитил диссертацию кандидата химических наук по специальности 1.4.9. – биоорганическая химия (научный руководитель – акад. В.П. Анаников)

Диссертация Колесникова А.Э. посвящена разработке методологии визуализации и оптимизации токсикологических профилей каталитических процессов на примере реакций кросс-сочетания (Соногаширы, Мизороки–Хека, Бахвальда–Хартвига). Впервые получены количественные данные по цитотоксичности (24-ч CC_{50}) для 88 компонентов этих реакций (исходные вещества, катализаторы, основания, растворители, продукты) на трех линиях клеток человека различного происхождения. Предложены новые способы визуализации вклада компонентов в общую токсичность процесса – биострипы и токсикограммы, позволяющие проводить экспресс-оценку безопасности реакционных смесей и выбирать наиболее экологичные комбинации реагентов для проведения

синтезов. На примере реакции Мизороки–Хека впервые проведен анализ цитотоксичности реальных многокомпонентных реакционных смесей, выявлены синергетические эффекты, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями, и показана применимость модели аддитивности концентраций для предварительной оценки. Обоснована перспективность использования хлораренов для снижения совокупной токсичности. Работа вносит вклад в развитие принципов «зеленой» химии и безопасного дизайна синтетических процессов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ



Enantioselective Synthesis of Cyclobutane-fused Heterocycles via Lewis Acid-Catalyzed Dearomative [2+2] Photocycloaddition of Indoles, Benzofurans, and Benzothiophenes with Alkenes

Muzi Li, Andrey D. Kobelev, Zhiping Wang, Yuan-Jun Gao, Yuan-Zheng Cheng, Valentine P. Ananikov, Shu-Li You

Angew. Chem. Int. Ed., **2025**, 64, e202513342.

doi: 10.1002/anie.202513342

Cyclobutane-fused heterocycles are important motifs in biologically active molecules, yet their enantioselective synthesis remains a significant challenge. We report a broadly applicable and modular strategy for constructing these strained architectures through a visible-light-mediated, Lewis acid-catalyzed dearomative [2+2] photocycloaddition of indoles, benzofurans, and benzothiophenes with alkenes. The method employs a simple catalytic system based on commercially available rare-earth Lewis acids and chiral pyridine-2,6-bis(oxazoline) (PyBox) ligands. A wide array of heteroarenes and styrenes bearing diverse functional groups participate efficiently, delivering cyclobutane-fused products in up to 96% yield, >20:1 dr, and >99% ee. The synthetic utility is further demonstrated by gram-scale synthesis and facile removal of the directing group to access functionalized amino acid derivatives. Mechanistic investigations, including ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy, nonlinear effect studies, kinetic isotope effects, and density functional theory (DFT) calculations, reveal that a triplet-state heteroarene engages in regio- and enantio-selective C–C bond formation under mild photochemical conditions. This study highlights the potential of excited-state Lewis acid catalysis in unlocking enantioselective dearomatization pathways for complex molecular architectures.

Keywords

Asymmetric catalysis, cyclobutane, dearomatization, heterocycle, photocycloaddition

<https://doi.org/10.1002/anie.202513342>



Discovering organic reactions with a machine-learning-powered deciphering of tera-scale mass spectrometry data

Konstantin S. Kozlov, Daniil A. Boiko, Julia V. Burykina, Valentina V. Ilyushenkova, Alexander Yu. Kostyukovich, Ekaterina D. Patil, Valentine P. Ananikov

Nat. Commun., **2025**, 16, 2587.

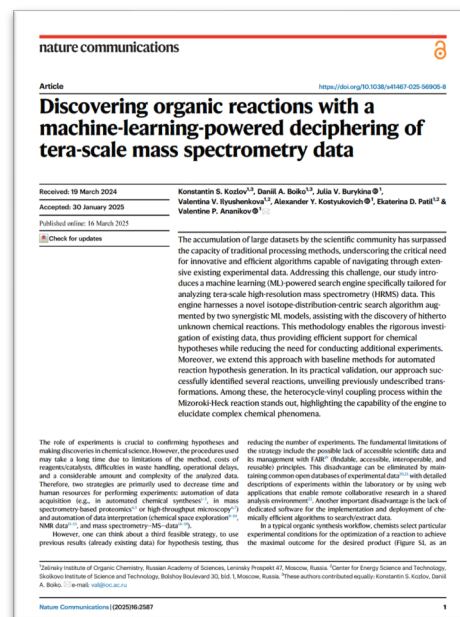
doi: 10.1038/s41467-025-56905-8

The accumulation of large datasets by the scientific community has surpassed the capacity of traditional processing methods, underscoring the critical need for innovative and efficient algorithms capable of navigating through extensive existing experimental data. Addressing this challenge, our study introduces a machine learning (ML)-powered search engine specifically tailored for analyzing tera-scale high-resolution mass spectrometry (HRMS) data. This engine harnesses a novel isotope-distribution-centric search algorithm augmented by two synergistic ML models, assisting with the discovery of hitherto unknown chemical reactions. This methodology enables the rigorous investigation of existing data, thus providing efficient support for chemical hypotheses while reducing the need for conducting additional experiments. Moreover, we extend this approach with baseline methods for automated reaction hypothesis generation. In its practical validation, our approach successfully identified several reactions, unveiling previously undescribed transformations. Among these, the heterocycle-vinyl coupling process within the Mizoroki-Heck reaction stands out, highlighting the capability of the engine to elucidate complex chemical phenomena.

Keywords

Homogeneous catalysis, mass spectrometry

<https://doi.org/10.1038/s41467-025-56905-8>



- статья открытого доступа

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago

Импакт-фактор = 15.7 (>15)

Reconfiguration of Active Species under Light for Enhanced Photocatalysis

Julia V. Burykina, Iana I. Surzhikova, Ruslan R. Shaydullin, Andrey D. Kobelev, Artem N. Fakhrutdinov, Kirill S. Kozlov, Valentine P. Ananikov

J. Am. Chem. Soc., **2025**, *147*, 26, 22796–22805.

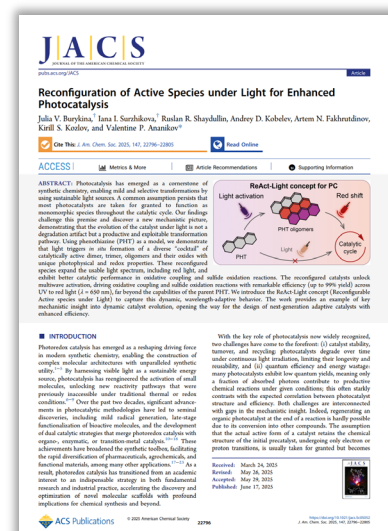
doi: 10.1021/jacs.5c05052


Photocatalysis has emerged as a cornerstone of synthetic chemistry, enabling mild and selective transformations by using sustainable light sources. A common assumption persists that most photocatalysts are taken for granted to function as monomorphic species throughout the catalytic cycle. Our findings challenge this premise and discover a new mechanistic picture, demonstrating that the evolution of the catalyst under light is not a degradation artifact but a productive and exploitable transformation pathway. Using phenothiazine (PHT) as a model, we demonstrate that light triggers in situ formation of a diverse “cocktail” of catalytically active dimer, trimer, oligomers and their oxides with unique photophysical and redox properties. These reconfigured species expand the usable light spectrum, including red light, and exhibit better catalytic performance in oxidative coupling and sulfide oxidation reactions. The reconfigured catalysts unlock multiwave activation, driving oxidative coupling and sulfide oxidation reactions with remarkable efficiency (up to 99% yield) across UV to red light ($\lambda = 650$ nm), far beyond the capabilities of the parent PHT. We introduce the ReAct-Light concept (Reconfigurable Active species under Light) to capture this dynamic, wavelength-adaptive behavior. The work provides an example of key mechanistic insight into dynamic catalyst evolution, opening the way for the design of next-generation adaptive catalysts with enhanced efficiency.

Keywords

Catalysts, electromagnetic radiation, light, oligomers, photocatalysts

<https://doi.org/10.1021/jacs.5c05052>



 статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 15.6

 (>15)

Integrated toxicity assessment of complex chemical mixtures in catalytic reactions

Andrey E. Kolesnikov, Ksenia S. Egorova, Valentine P. Ananikov

J. Hazard. Mater., **2025**, 490, 137784.

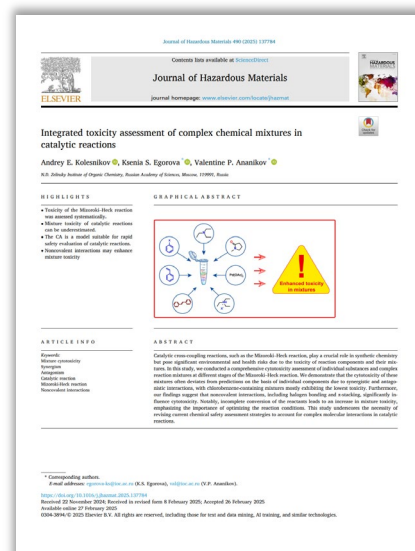
doi: 10.1016/j.jhazmat.2025.137784


Catalytic cross-coupling reactions, such as the Mizoroki–Heck reaction, play a crucial role in synthetic chemistry but pose significant environmental and health risks due to the toxicity of reaction components and their mixtures. In this study, we conducted a comprehensive cytotoxicity assessment of individual substances and complex reaction mixtures at different stages of the Mizoroki–Heck reaction. We demonstrate that the cytotoxicity of these mixtures often deviates from predictions on the basis of individual components due to synergistic and antagonistic interactions, with chlorobenzene-containing mixtures mostly exhibiting the lowest toxicity. Furthermore, our findings suggest that noncovalent interactions, including halogen bonding and π -stacking, significantly influence cytotoxicity. Notably, incomplete conversion of the reactants leads to an increase in mixture toxicity, emphasizing the importance of optimizing the reaction conditions. This study underscores the necessity of revising current chemical safety assessment strategies to account for complex molecular interactions in catalytic reactions.

Keywords

Mixture cytotoxicity, synergism, antagonism, catalytic reaction, Mizoroki-Heck reaction, noncovalent interactions

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137784>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 11.3

Tox-Scapes: A visual and quantitative tool for selecting safer chemical reactions by means of cytotoxicity assessment

Andrey E. Kolesnikov, Nikolay O. Grebennikov, Kristina A. Romanenko, Ksenia S. Egorova, Valentine P. Ananikov

J. Clean. Prod., **2025**, *519*, 145970.

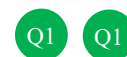
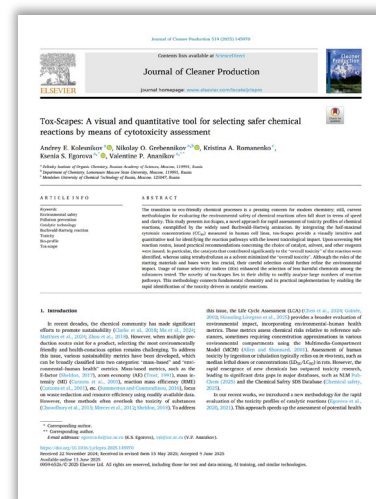
doi: 10.1016/j.jclepro.2025.145970

The transition to eco-friendly chemical processes is a pressing concern for modern chemistry; still, current methodologies for evaluating the environmental safety of chemical reactions often fall short in terms of speed and clarity. This study presents *tox-Scapes*, a novel approach for rapid assessment of toxicity profiles of chemical reactions, exemplified by the widely used Buchwald–Hartwig amination. By integrating the half-maximal cytotoxic concentrations (CC₅₀) measured in human cell lines, *tox-Scapes* provide a visually intuitive and quantitative tool for identifying the reaction pathways with the lowest toxicological impact. Upon screening 864 reaction routes, issued practical recommendations concerning the choice of catalyst, solvent, and other reagents were issued. In particular, the catalysts that contributed significantly to the “overall toxicity” of the reaction were identified, whereas using tetrahydrofuran as a solvent minimized the “overall toxicity”. Although the roles of the starting materials and bases were less crucial, their careful selection could further refine the environmental impact. Usage of tumor selectivity indices (tSIs) enhanced the selection of less harmful chemicals among the substances tested. The novelty of *tox-Scapes* lies in their ability to swiftly analyze large numbers of reaction pathways. This methodology connects fundamental chemistry and its practical implementation by enabling the rapid identification of the toxicity drivers in catalytic reactions.

Keywords

Environmental safety, pollution prevention, catalytic technology, Buchwald-Hartwig reaction, toxicity, bio-profile, tox-scape

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145970>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

What do we learn when we study cytotoxicity? Critical shortcomings in the green chemistry context using imidazolium ionic liquids as an example case

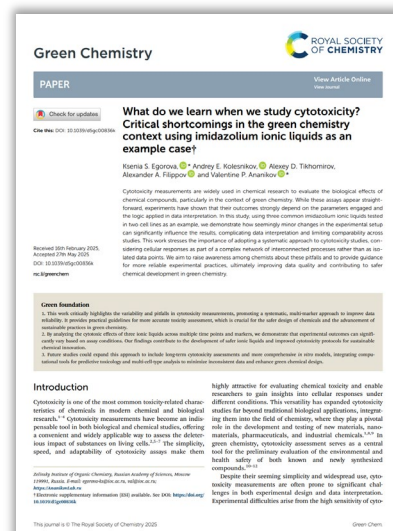
Ksenia S. Egorova, Andrey E. Kolesnikov, Alexey D. Tikhomirov, Alexander A. Filippov, Valentine P. Ananikov


Green Chem., 2025, 27 (26), 7863-7877.

doi: 10.1016/10.1039/D5GC00836K

Cytotoxicity measurements are widely used in chemical research to evaluate the biological effects of chemical compounds, particularly in the context of green chemistry. While these assays appear straightforward, experiments have shown that their outcomes strongly depend on the parameters engaged and the logic applied in data interpretation. In this study, using three common imidazolium ionic liquids tested in two cell lines as an example, we demonstrate how seemingly minor changes in the experimental setup can significantly influence the results, complicating data interpretation and limiting comparability across studies. This work stresses the importance of adopting a systematic approach to cytotoxicity studies, considering cellular responses as part of a complex network of interconnected processes rather than as isolated data points. We aim to raise awareness among chemists about these pitfalls and to provide guidance for more reliable experimental practices, ultimately improving data quality and contributing to safer chemical development in green chemistry.

<https://doi.org/10.1039/D5GC00836K>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 9.2

Deep generative modeling of annotated bacterial biofilm images

Angelina A. Holicheva, Konstantin S. Kozlov, Daniil A. Boiko, Maxim S. Kamanin, Daria V. Provotorova, Nikita I. Kolomoets, and Valentine P. Ananikov.

npj Biofilms Microbiomes, 2025, 11, 16.

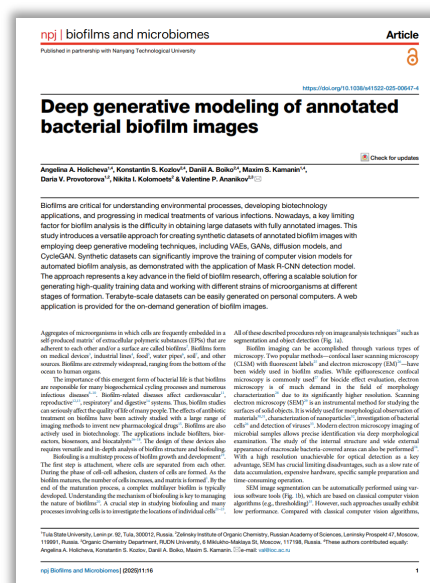
doi: 10.1038/s41522-025-00647-4

Biofilms are critical for understanding environmental processes, developing biotechnology applications, and progressing in medical treatments of various infections. Nowadays, a key limiting factor for biofilm analysis is the difficulty in obtaining large datasets with fully annotated images. This study introduces a versatile approach for creating synthetic datasets of annotated biofilm images with employing deep generative modeling techniques, including VAEs, GANs, diffusion models, and CycleGAN. Synthetic datasets can significantly improve the training of computer vision models for automated biofilm analysis, as demonstrated with the application of Mask R-CNN detection model. The approach represents a key advance in the field of biofilm research, offering a scalable solution for generating high-quality training data and working with different strains of microorganisms at different stages of formation. Terabyte-scale datasets can be easily generated on personal computers. A web application is provided for the on-demand generation of biofilm images.

Keywords

Bacteriology, biofilms

<https://doi.org/10.1038/s41522-025-00647-4>



ILToxDB: A Database on Cytotoxicity of Ionic Liquids

Philip V. Toukach, Liana A. Arakelyan, Ksenia S. Egorova, Valentine P. Ananikov

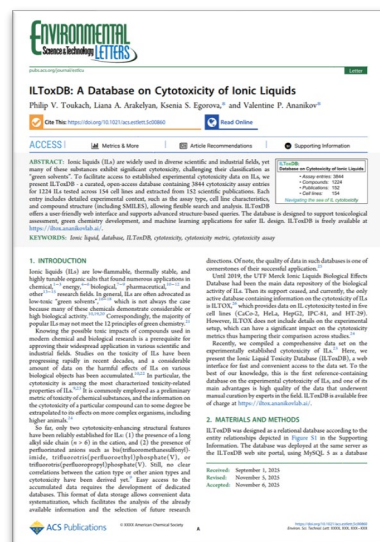
Environ. Sci. Technol. Lett., **2025**, 12, 12, 1631–1635.
doi: 10.1021/acs.estlett.5c00860

Ionic liquids (ILs) are widely used in diverse scientific and industrial fields, yet many of these substances exhibit significant cytotoxicity, challenging their classification as “green solvents”. To facilitate access to established experimental cytotoxicity data on ILs, we present ILToxDB - a curated, open-access database containing 3844 cytotoxicity assay entries for 1224 ILs tested across 154 cell lines and extracted from 152 scientific publications. Each entry includes detailed experimental context, such as the assay type, cell line characteristics, and compound structure (including SMILES), allowing flexible search and analysis. ILToxDB offers a user-friendly web interface and supports advanced structure-based queries. The database is designed to support toxicological assessment, green chemistry development, and machine learning applications for safer IL design. ILToxDB is freely available at <https://iltox.ananikovlab.ai/>.

Keywords

Ionic liquid, database, ILToxDB, cytotoxicity, cytotoxicity metric, cytotoxicity assay

<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5c00860>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Magnetic Stirring May Cause Irreproducible Results in Chemical Reactions

Vera A. Cherepanova, Evgeniy G. Gordeev and Valentine P. Ananikov

JACS Au, 2025, 5, 8, 3789–3798.

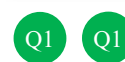
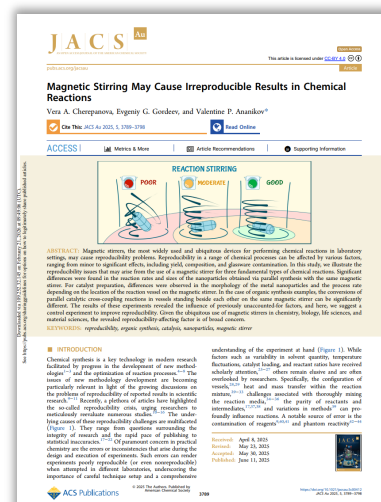
doi: 10.1021/jacsau.5c00412

Magnetic stirrers, the most widely used and ubiquitous devices for performing chemical reactions in laboratory settings, may cause reproducibility problems. Reproducibility in a range of chemical processes can be affected by various factors, ranging from minor to significant effects, including yield, composition, and glassware contamination. In this study, we illustrate the reproducibility issues that may arise from the use of a magnetic stirrer for three fundamental types of chemical reactions. Significant differences were found in the reaction rates and sizes of the nanoparticles obtained via parallel synthesis with the same magnetic stirrer. For catalyst preparation, differences were observed in the morphology of the metal nanoparticles and the process rate depending on the location of the reaction vessel on the magnetic stirrer. In the case of organic synthesis examples, the conversions of parallel catalytic cross-coupling reactions in vessels standing beside each other on the same magnetic stirrer can be significantly different. The results of these experiments revealed the influence of previously unaccounted-for factors, and here, we suggest a control experiment to improve reproducibility. Given the ubiquitous use of magnetic stirrers in chemistry, biology, life sciences, and material sciences, the revealed reproducibility-affecting factor is of broad concern.

Keywords

reproducibility, organic synthesis, catalysis, nanoparticles, magnetic stirrer

<https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00412>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 8.7

Digitization of molecular complexity with machine learning

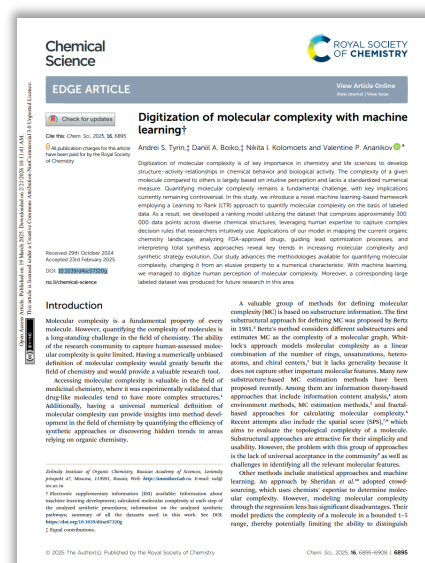
Andrei S. Tyrin, Daniil A. Boiko, Nikita I. Kolomoets and Valentine P. Ananikov

Chem. Sci., 2025, 16, 6895.

doi: 10.1039/d4sc07320g

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

<https://doi.org/10.1039/d4sc07320g>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 7.5

Are activation barriers of 50–70 kcal mol⁻¹ accessible for transformations in organic synthesis in solution?

Ruslan R. Shaydullin, Alexey S. Galushko, Valentina V. Ilyushenkova, Yulia S. Vlasova and Valentine P. Ananikov

Chem. Sci., 2025, 16, 5289.

doi: 10.1039/d4sc08243e

High-temperature organic chemistry represents a transformative approach for accessing reaction pathways previously considered unattainable under conventional conditions. This study focuses on a high-temperature synthesis as a powerful method for performing solution-phase organic reactions at temperatures up to 500 °C. Using the isomerization of N-substituted pyrazoles as a model reaction, we demonstrate the ability to overcome activation energy barriers of 50–70 kcal mol⁻¹, achieving product yields up to 50% within reaction times as short as five minutes. The methodology is environmentally friendly, leveraging standard glass capillaries and p-xylene as a solvent. The significance of high-temperature synthesis lies in its simplicity, efficiency, and ability to address the limitations of traditional methods in solution chemistry. Kinetic studies and DFT calculations validate the experimental findings and provide insights into the reaction mechanism. The method holds broad appeal due to its potential to access diverse compounds relevant to pharmaceuticals, agrochemicals, and materials science. By expanding the scope of accessible reactions, this exploration of experimental possibilities opens a new frontier in synthetic chemistry, enabling the exploration of previously inaccessible transformations. This study establishes a new direction for further innovations in organic synthesis, fostering advancements in both fundamental research and practical applications.

<https://doi.org/10.1039/d4sc08243e>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 7.5

Designing Effective Antimicrobial Agents: Structural Insights into the Antibiofilm Activity of Ionic Liquids

Alexey D. Tikhomirov, Ksenia S. Egorova, and Valentine P. Ananikov

J. Med. Chem., **2025**, 68, 3, 2105–2123.

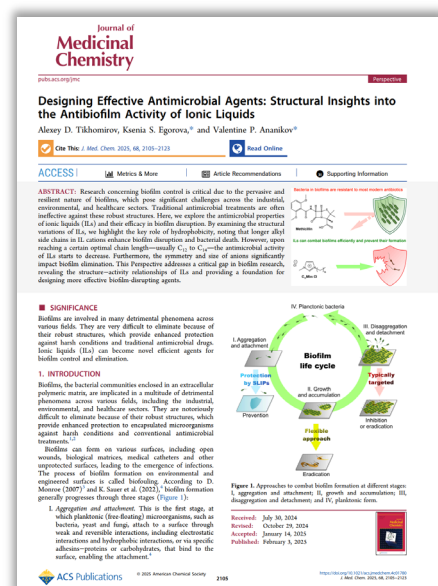
doi: 10.1021/acs.jmedchem.4c01780


Research concerning biofilm control is critical due to the pervasive and resilient nature of biofilms, which pose significant challenges across the industrial, environmental, and healthcare sectors. Traditional antimicrobial treatments are often ineffective against these robust structures. Here, we explore the antimicrobial properties of ionic liquids (ILs) and their efficacy in biofilm disruption. By examining the structural variations of ILs, we highlight the key role of hydrophobicity, noting that longer alkyl side chains in IL cations enhance biofilm disruption and bacterial death. However, upon reaching a certain optimal chain length—usually C₁₂ to C₁₄—the antimicrobial activity of ILs starts to decrease. Furthermore, the symmetry and size of anions significantly impact biofilm elimination. This Perspective addresses a critical gap in biofilm research, revealing the structure–activity relationships of ILs and providing a foundation for designing more effective biofilm-disrupting agents.

Keywords

Anions, biofilms, cations, salts, solvents

<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.4c01780>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Liquid Humins – a Sustainable Carbonaceous Feedstock for Pd/C Catalysts Design with a Reduced “Dead” Metal Effect

Daria V. Chernysheva, Dmitry V. Pasyukov, Vadim V. Kutyrev, Victor A. Klushin, Vasily V. Kaichev, Evgeny A. Kolesnikov, Mikhail V. Gorshenkov, Alexey S. Kashin, Nina V. Smirnova, Artem M. Abakumov, Victor M. Chernyshev, Valentine P. Ananikov

ChemSusChem, **2025**, 18 (15), e202500736.
doi: 10.1002/cssc.202500736


Humins, a by-product of biomass-to-furanics processing, are sustainable and underutilized carbonaceous feedstock. This study introduces liquid humins as precursors for synthesizing innovative carbon materials tailored for Pd/C catalysts. These materials mitigate the “dead” metal issue, where inaccessible Pd particles hinder catalytic efficiency. By exploring methods to convert liquid humins into carbon materials with optimized porous structures and nitrogen doping, Pd/C catalysts with significantly enhanced performance are developed. A novel carbon support derived from a composite of thermally cured humins and melamine exhibits low microporosity and high nitrogen content, thereby minimizing Pd encapsulation. Catalytic applications of these Pd/C materials in Suzuki–Miyaura, Mizoroki–Heck, and nitroarene hydrogenation reactions demonstrate superior activity, surpassing many existing biomass-derived Pd/C catalysts. The work highlights humins as a renewable resource for high-performance catalyst development, addressing critical sustainability and efficiency challenges in catalysis. This approach opens new avenues in green chemistry and valorization of industrial by-products, paving the way for cost-effective and scalable applications in organic synthesis.

Keywords

Carbon support, cross-coupling, “dead” metal, humin by-products, Pd/C catalysts

<https://doi.org/10.1002/cssc.202500736>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Bio-Based Cationic Surfactants from 5-(Hydroxymethyl)furfural for Antimicrobial Applications: The Role of Cationic Substituents, Alkyl Chains, and Ester Linkages

Marina M. Seitkalieva, Anna V. Vavina, Elena N. Strukova, Aida I. Samigullina, Maxim R. Sokolov, Maria A. Kalinina, Valentine P. Ananikov

ChemSusChem, 2025, 18 (11), e202402586

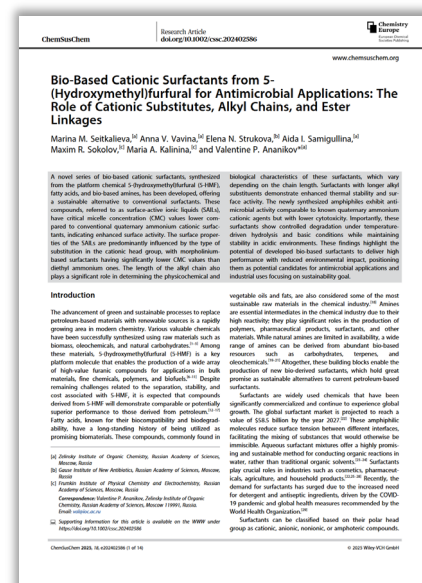
doi: 10.1002/cssc.202402586


A novel series of bio-based cationic surfactants, synthesized from the platform chemical 5-(hydroxymethyl)furfural (5-HMF), fatty acids, and bio-based amines, has been developed, offering a sustainable alternative to conventional surfactants. These compounds, referred to as surface-active ionic liquids (SAILs), have critical micelle concentration (CMC) values lower compared to conventional quaternary ammonium cationic surfactants, indicating enhanced surface activity. The surface properties of the SAILs are predominantly influenced by the type of substitution in the cationic head group, with morpholinium-based surfactants having significantly lower CMC values than diethyl ammonium ones. The length of the alkyl chain also plays a significant role in determining the physicochemical and biological characteristics of these surfactants, which vary depending on the chain length. Surfactants with longer alkyl substituents demonstrate enhanced thermal stability and surface activity. The newly synthesized amphiphiles exhibit antimicrobial activity comparable to known quaternary ammonium cationic agents but with lower cytotoxicity. Importantly, these surfactants show controlled degradation under temperature-driven hydrolysis and basic conditions while maintaining stability in acidic environments. These findings highlight the potential of developed bio-based surfactants to deliver high performance with reduced environmental impact, positioning them as potential candidates for antimicrobial applications and industrial uses focusing on sustainability goal.

Keywords

5-HMF, antimicrobial activity, antifungal activity, bio-based amines, bio-based surfactants, cationic surfactants, cytotoxicity, fatty acid, surface-active ionic liquids

<https://doi.org/10.1002/cssc.202402586>



 статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 6.6

The Stability Challenge of Furanic Platform Chemicals in Acidic and Basic Conditions

Kolykhalov D.A., Golyshева A.N., Erokhin K.S., Karlinskiy B.Ya., Ananikov V.P.

ChemSusChem, 2025, 18 (2), e202401849

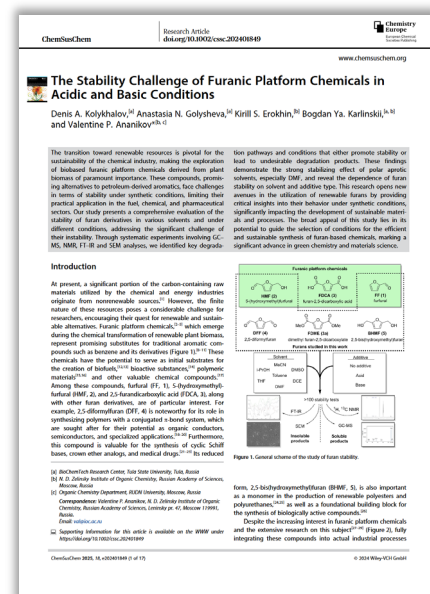
doi: 10.1002/cssc.202401849

The transition toward renewable resources is pivotal for the sustainability of the chemical industry, making the exploration of biobased furanic platform chemicals derived from plant biomass of paramount importance. These compounds, promising alternatives to petroleum-derived aromatics, face challenges in terms of stability under synthetic conditions, limiting their practical application in the fuel, chemical, and pharmaceutical sectors. Our study presents a comprehensive evaluation of the stability of furan derivatives in various solvents and under different conditions, addressing the significant challenge of their instability. Through systematic experiments involving GC–MS, NMR, FT–IR and SEM analyses, we identified key degradation pathways and conditions that either promote stability or lead to undesirable degradation products. These findings demonstrate the strong stabilizing effect of polar aprotic solvents, especially DMF, and reveal the dependence of furan stability on solvent and additive type. This research opens new avenues in the utilization of renewable furans by providing critical insights into their behavior under synthetic conditions, significantly impacting the development of sustainable materials and processes. The broad appeal of this study lies in its potential to guide the selection of conditions for the efficient and sustainable synthesis of furan-based chemicals, marking a significant advance in green chemistry and materials science.

Keywords

Furfural, 5-(hydroxymethyl)furfural, 2,5-diformylfuran, dimethyl furan-2,5-dicarboxylate, 2,5-bis(hydroxymethyl)furan, platform chemicals, sustainable development

<https://doi.org/10.1002/cssc.202401849>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Ni/NHC-catalyzed C5-H alkylation and alkenylation of challenging furan(thiophene)-2-carboxaldehydes enabled by recyclable imine protecting group

Khazipova O.V., Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Kashin A.S., Zhang Y., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.

Commun. Chem., 2025, 8, 253.

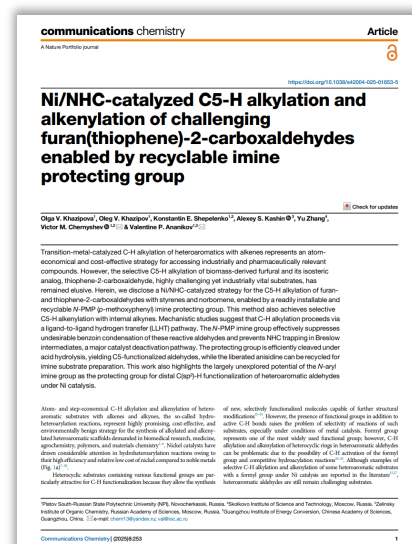
doi: 10.1038/s42004-025-01653-5

Transition-metal-catalyzed C-H alkylation of heteroaromatics with alkenes represents an atom-economical and cost-effective strategy for accessing industrially and pharmaceutically relevant compounds. However, the selective C5-H alkylation of biomass-derived furfural and its isosteric analog, thiophene-2-carboxaldehyde, highly challenging yet industrially vital substrates, has remained elusive. Herein, we disclose a Ni/NHC-catalyzed strategy for the C5-H alkylation of furan and thiophene-2-carboxaldehydes with styrenes and norbornene, enabled by a readily installable and recyclable N-PMP (*p*-methoxyphenyl) imine protecting group. This method also achieves selective C5-H alkenylation with internal alkynes. Mechanistic studies suggest that C-H alkylation proceeds via a ligand-to-ligand hydrogen transfer (LLHT) pathway. The N-PMP imine group effectively suppresses undesirable benzoin condensation of these reactive aldehydes and prevents NHC trapping in Breslow intermediates, a major catalyst deactivation pathway. The protecting group is efficiently cleaved under acid hydrolysis, yielding C5-functionalized aldehydes, while the liberated anisidine can be recycled for imine substrate preparation. This work also highlights the largely unexplored potential of the N-aryl imine group as the protecting group for distal C(sp²)-H functionalization of heteroaromatic aldehydes under Ni catalysis.

Keywords

Catalytic mechanisms, homogeneous catalysis, synthetic chemistry methodology

<https://doi.org/10.1038/s42004-025-01653-5>



 - статья открытого доступа

Additive manufacturing in agriculture

Kirill S. Erokhin, Aleksandra V. Erofeeva, Valentine P. Ananikov

Russ. Chem. Rev., **2025**, 94 (12), RCR5187.

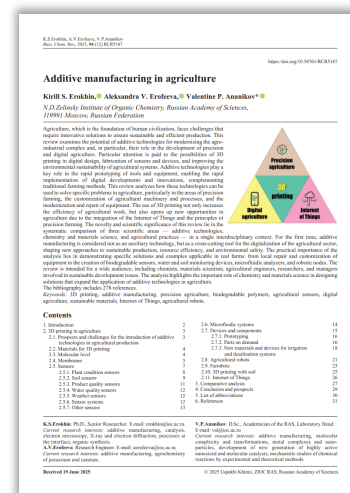
doi: 10.59761/RCR5187

Agriculture, which is the foundation of human civilization, faces challenges that require innovative solutions to ensure sustainable and efficient production. This review examines the potential of additive technologies for modernizing the agroindustrial complex and, in particular, their role in the development of precision and digital agriculture. Particular attention is paid to the possibilities of 3D printing in digital design, fabrication of sensors and devices, and improving the environmental sustainability of agricultural systems. Additive technologies play a key role in the rapid prototyping of tools and equipment, enabling the rapid implementation of digital developments and innovations, complementing traditional farming methods. This review analyzes how these technologies can be used to solve specific problems in agriculture, particularly in the areas of precision farming, the customization of agricultural machinery and processes, and the modernization and repair of equipment. The use of 3D printing not only increases the efficiency of agricultural work, but also opens up new opportunities in agriculture due to the integration of the Internet of Things and the principles of precision farming. The novelty and scientific significance of this review lie in the systematic comparison of three scientific areas — additive technologies, chemistry and materials science, and agricultural practices — in a single interdisciplinary context. For the first time, additive manufacturing is considered not as an auxiliary technology, but as a cross-cutting tool for the digitalization of the agricultural sector, shaping new approaches to sustainable production, resource efficiency, and environmental safety. The practical importance of the analysis lies in demonstrating specific solutions and examples applicable in real farms: from local repair and customization of equipment to the creation of biodegradable sensors, water and soil monitoring devices, microfluidic analyzers, and robotic nodes. The review is intended for a wide audience, including chemists, materials scientists, agricultural engineers, researchers, and managers involved in sustainable development issues. The analysis highlights the important role of chemistry and materials science in designing solutions that expand the application of additive technologies in agriculture. The bibliography includes 278 references.

Keywords

3D printing, additive manufacturing, precision agriculture, biodegradable polymers, agricultural sensors, digital agriculture, sustainable materials, Internet of Things, agricultural robots.

<https://doi.org/10.59761/RCR5187>



Antimicrobial activity / cytotoxicity trade-offs in ionic liquids: Optimizing the balance via structural variations

Andrey E. Kolesnikov, Alexey D. Tikhomirov, Elena N. Strukova, Ksenia S. Egorova, Valentine P. Ananikov

J. Mol. Liq., **2025**, 432, 127843.

doi: 10.1016/j.molliq.2025.127843


Ionic liquids (ILs) show promise for antimicrobial applications but raise concerns about their cytotoxicity. This study systematically evaluates 25 commercially available ILs, assessing their antimicrobial activity against clinically relevant pathogens and their cytotoxicity in nontumorous human embryonic kidney (HEK293T) cells. According to our findings, longer alkyl chains enhanced the antimicrobial potency but increased the cytotoxicity, highlighting a key trade-off. Notably, 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride (C16MIm Cl) demonstrated high selectivity against *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*, while ammonium and phosphonium ILs exhibited high cytotoxicity. By using the selectivity index, we addressed the balance between the efficacy and safety of ILs. In addition, we tentatively assessed the mechanism of cytotoxic effects of ILs and considered possible correlations between the observed cytotoxic and antimicrobial activities and IL lipophilicity. This study provides practical considerations for designing safer antimicrobials on the basis of ILs and calls for a shift toward selectivity-driven IL research.

Keywords

Ionic liquid, antimicrobial activity, cytotoxicity, selectivity index, structure–activity relationship

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127843>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Sustainable Catalysts in a Short Time: Harnessing Bacteria for Swift Palladium Nanoparticle Production

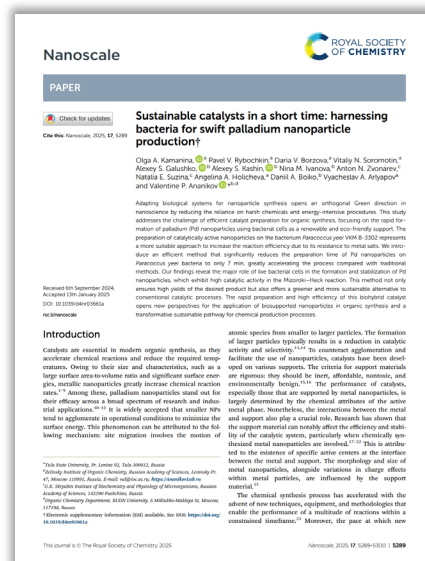
Olga A. Kamanina, Pavel V. Rybochkin, Daria V. Borzova, Vitaliy N. Soromotin, Alexey S. Galushko, Alexey S. Kashin, Nina M. Ivanova, Anton N. Zvonarev, Natalia E. Suzina, Angelina A. Holicheva, Daniil A. Boiko, Vyacheslav A. Arlyapov, and Valentine P. Ananikov


Nanoscale, 2025, 17 (9), 5289-5300.

doi: 10.1039/D4NR03661A

Adapting biological systems for nanoparticle synthesis opens an orthogonal Green direction in nanoscience by reducing the reliance on harsh chemicals and energy-intensive procedures. This study addresses the challenge of efficient catalyst preparation for organic synthesis, focusing on the rapid formation of palladium (Pd) nanoparticles using bacterial cells as a renewable and eco-friendly support. The preparation of catalytically active nanoparticles on the bacterium *Paracoccus yeei* VKM B-3302 represents a more suitable approach to increase the reaction efficiency due to its resistance to metal salts. We introduce an efficient method that significantly reduces the preparation time of Pd nanoparticles on *Paracoccus yeei* bacteria to only 7 min, greatly accelerating the process compared with traditional methods. Our findings reveal the major role of live bacterial cells in the formation and stabilization of Pd nanoparticles, which exhibit high catalytic activity in the Mizoroki–Heck reaction. This method not only ensures high yields of the desired product but also offers a greener and more sustainable alternative to conventional catalytic processes. The rapid preparation and high efficiency of this biohybrid catalyst opens new perspectives for the application of biosupported nanoparticles in organic synthesis and a transformative sustainable pathway for chemical production processes.

<https://doi.org/10.1039/D4NR03661A>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 5.1

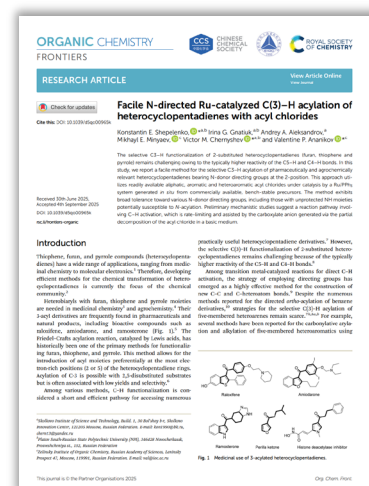
Facile N-directed Ru-catalyzed C(3)–H acylation of heterocyclopentadienes with acyl chlorides


Konstantin E. Shepelenko, Irina G. Gnatiuk, Andrey A. Aleksandrov, Mikhayl E. Minyaev, Victor M. Chernyshev, Valentine P. Ananikov

Org. Chem. Front., **2025**, *12*, 6864–6872.
doi: 10.1039/D5QO00965K

The selective C3–H functionalization of 2-substituted heterocyclopentadienes (furan, thiophene and pyrrole) remains challenging owing to the typically higher reactivity of the C5–H and C4–H bonds. In this study, we report a facile method for the selective C3–H acylation of pharmaceutically and agrochemically relevant heterocyclopentadienes bearing N-donor directing groups at the 2-position. This approach utilizes readily available aliphatic, aromatic and heteroaromatic acyl chlorides under catalysis by a Ru/PPh₃ system generated in situ from commercially available, bench-stable precursors. The method exhibits broad tolerance toward various N-donor directing groups, including those with unprotected NH moieties potentially susceptible to N-acylation. Preliminary mechanistic studies suggest a reaction pathway involving C–H activation, which is rate-limiting and assisted by the carboxylate anion generated via the partial decomposition of the acyl chloride in a basic medium.

<https://doi.org/10.1039/D5QO00965K>



 - статья по подписке,
доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 3.7

Rapid and Sustainable Electrochemical Pd Catalyst Generation from Bulk Metal

Dmitriy E. Samoilenko, Kristina A. Lotsman, Konstantin S. Rodygin, Valentine P. Ananikov

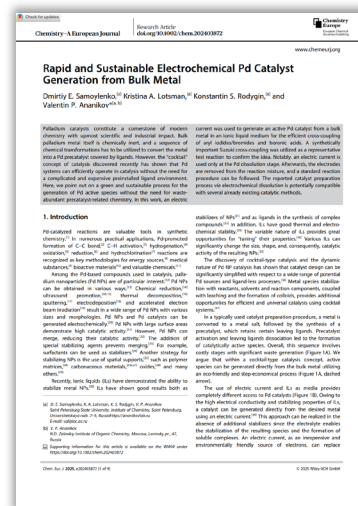
Chem. Eur. J., 2025, 31 (11), e202403872.
doi: 10.1002/chem.202403872

Palladium catalysts constitute a cornerstone of modern chemistry with upmost scientific and industrial impact. Bulk palladium metal itself is chemically inert, and a sequence of chemical transformations has to be utilized to convert the metal into a Pd precatalyst covered by ligands. However, the “cocktail” concept of catalysis discovered recently has shown that Pd systems can efficiently operate in catalysis without the need for a complicated and expensive preinstalled ligand environment. Here, we point out on a green and sustainable process for the generation of Pd active species without the need for waste-abundant precatalyst-related chemistry. In this work, an electric current was used to generate an active Pd catalyst from a bulk metal in an ionic liquid medium for the efficient cross-coupling of aryl iodides/bromides and boronic acids. A synthetically important Suzuki cross-coupling was utilized as a representative test reaction to confirm the idea. Notably, an electric current is used only at the Pd dissolution stage. Afterwards, the electrodes are removed from the reaction mixture, and a standard reaction procedure can be followed. The reported catalyst preparation process via electrochemical dissolution is potentially compatible with several already existing catalytic methods.

Keywords

Pd catalysis, ionic liquids, Suzuki cross-coupling, electrochemical metal dissolution, electrochemistry

<https://doi.org/10.1002/chem.202403872>



- статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала: – Web of Science – Scimago Импакт-фактор = 3.7

Hybrid Tuning in NHC Ligands: Synergistic Effects of BIAN π -Conjugation and Aryl σ -Modulation in Gold(I) Complexes

Roman O. Pankov, Aliya M. Khanipova, Alexandra G. Son, Darya O. Prima, Andrey E. Kolesnikov, Nina M. Ivanova, Artem N. Fakhрутдинov, Mikhail E. Minyaev, Valentine P. Ananikov

Chem. Eur. J., 2025, 31 (44), e202501647.

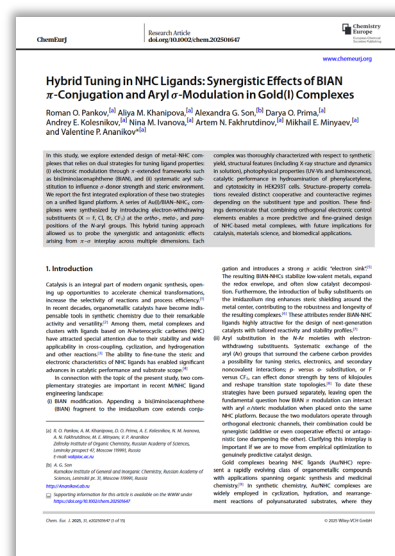
doi: 10.1002/chem.202501647

In this study, we explore extended design of metal–NHC complexes that relies on dual strategies for tuning ligand properties: (i) electronic modulation through π -extended frameworks such as bis(imino)acenaphthene (BIAN), and (ii) systematic aryl substitution to influence σ -donor strength and steric environment. We report the first integrated exploration of these two strategies on a unified ligand platform. A series of Au(I)/BIAN–NHCX complexes were synthesized by introducing electron-withdrawing substituents (X = F, Cl, Br, CF₃) at the ortho-, meta-, and para-positions of the N-aryl groups. This hybrid tuning approach allowed us to probe the synergistic and antagonistic effects arising from π – σ interplay across multiple dimensions. Each complex was thoroughly characterized with respect to synthetic yield, structural features (including X-ray structure and dynamics in solution), photophysical properties (UV-Vis and luminescence), catalytic performance in hydroamination of phenylacetylene, and cytotoxicity in HEK293T cells. Structure–property correlations revealed distinct cooperative and counteractive regimes depending on the substituent type and position. These findings demonstrate that combining orthogonal electronic control elements enables a more predictive and fine-grained design of NHC-based metal complexes, with future implications for catalysis, materials science, and biomedical applications.

Keywords

BIAN-NHC ligands, catalytic hydroamination, cytotoxicity screening, gold(i) complexes, hybrid electronic tuning, photophysical properties, π – σ interplay

<https://doi.org/10.1002/chem.202501647>



8 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

ESI-MS-Visualization of Cyanoarene Photocatalysts by Specific Supramolecular Interaction with Br-Anion

Nikita S. Shlapakov, Julia V. Burykina, Andrey D. Kobelev, Alexander Yu. Kostyukovich, Mikhail E. Minyaev, Valentine P. Ananikov

Chem. Methods, 2025, 5, e202400087.

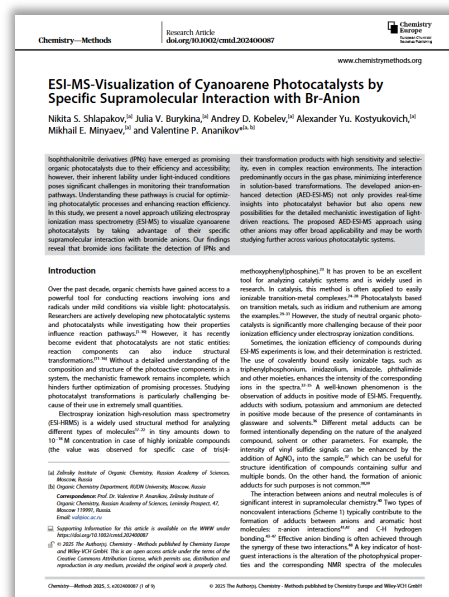
doi: 10.1002/cmt.202400087

Isophthalonitrile derivatives (IPNs) have emerged as promising organic photocatalysts due to their efficiency and accessibility; however, their inherent lability under light-induced conditions poses significant challenges in monitoring their transformation pathways. Understanding these pathways is crucial for optimizing photocatalytic processes and enhancing reaction efficiency. In this study, we present a novel approach utilizing electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) to visualize cyanoarene photocatalysts by taking advantage of their specific supramolecular interaction with bromide anions. Our findings reveal that bromide ions facilitate the detection of IPNs and their transformation products with high sensitivity and selectivity, even in complex reaction environments. The interaction predominantly occurs in the gas phase, minimizing interference in solution-based transformations. The developed anion-enhanced detection (AED-ESI-MS) not only provides real-time insights into photocatalyst behavior but also opens new possibilities for the detailed mechanistic investigation of light-driven reactions. The proposed AED-ESI-MS approach using other anions may offer broad applicability and may be worth studying further across various photocatalytic systems.

Keywords

photocatalytic mechanisms, enhanced detection, supramolecular interactions, cyanoarene photocatalysts, ESI-MS, bromide ionization

<https://doi.org/10.1002/cmt.202400087>



3D printing for safe organic synthesis in mixed liquid/gas-phase chemistry

Victoria A. Korabelnikova, Yulia V. Gyrdymova, Evgeniy G. Gordeev, Anton N. Potorochenko, Konstantin S. Rodygin and Valentine P. Ananikov


React. Chem. Eng., **2025**, *10*, 2474–2489.

doi: 10.1039/D4RE00249K

Working with liquid/gas-phase systems in chemical laboratories is a fundamentally important but difficult operation, mainly due to the explosion risk associated with conventional laboratory equipment. Such systems, in the case of improper operation or destruction, may pose a significant threat to researchers. To address this challenge, our work explores the potential of additive technologies, particularly fused filament fabrication (FFF), for improving laboratory safety. We have successfully utilized FFF to produce compact safety modules, including integrated bursting discs, which can be easily made on demand and adapted to various types of reaction setups. Compared with traditional glassware, these modules, when integrated with laboratory reactors, significantly enhance operational safety. Our research highlights that in the event of excessive internal pressure, 3D-printed reactor parts undergo delamination and cracking of the wall, a mechanism that notably avoids the creation of hazardous fragments from the whole reaction vessel. This study demonstrated the efficiency and safety of additively manufactured reactors in organic synthesis using a variety of gases, including acetylene, carbon dioxide, and hydrogen. We systematically tested these reactors in vinylation and azide–alkyne cycloaddition reactions. Our findings confirm that 3D-printed reactors not only provide increased safety during pressurized operations but also maintain operational efficiency. The discussed approach offers a transformative solution for safer and more effective handling of gaseous reagents in laboratory settings, marking a significant advancement in flexible reactor design and chemical laboratory safety practices.

<https://doi.org/10.1039/D4RE00249K>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Lost Data in Electron Microscopy

Nina M. Ivanova, Alexey S. Kashin and Valentine P. Ananikov

Chemistry, 2025, 7(5), 160.

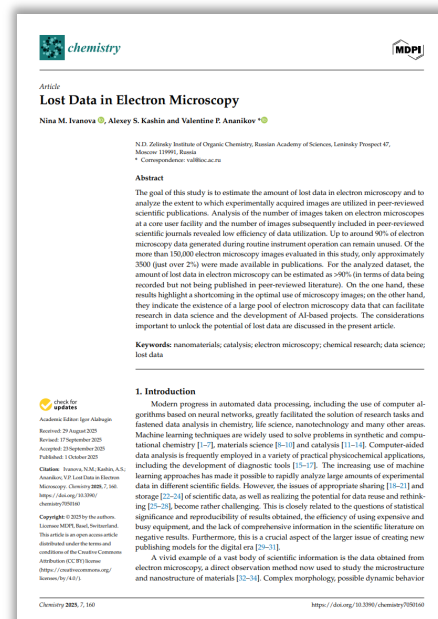
doi: 10.3390/chemistry7050160

The goal of this study is to estimate the amount of lost data in electron microscopy and to analyze the extent to which experimentally acquired images are utilized in peer-reviewed scientific publications. Analysis of the number of images taken on electron microscopes at a core user facility and the number of images subsequently included in peer-reviewed scientific journals revealed low efficiency of data utilization. Up to around 90% of electron microscopy data generated during routine instrument operation can remain unused. Of the more than 150,000 electron microscopy images evaluated in this study, only approximately 3500 (just over 2%) were made available in publications. For the analyzed dataset, the amount of lost data in electron microscopy can be estimated as >90% (in terms of data being recorded but not being published in peer-reviewed literature). On the one hand, these results highlight a shortcoming in the optimal use of microscopy images; on the other hand, they indicate the existence of a large pool of electron microscopy data that can facilitate research in data science and the development of AI-based projects. The considerations important to unlock the potential of lost data are discussed in the present article.

Keywords

Nanomaterials, catalysis, electron microscopy, chemical research, data science, lost data

<https://doi.org/10.3390/chemistry7050160>



 - статья открытого доступа

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 2.4

Цифровые технологии в химии и материаловедении

Анаников В.П.

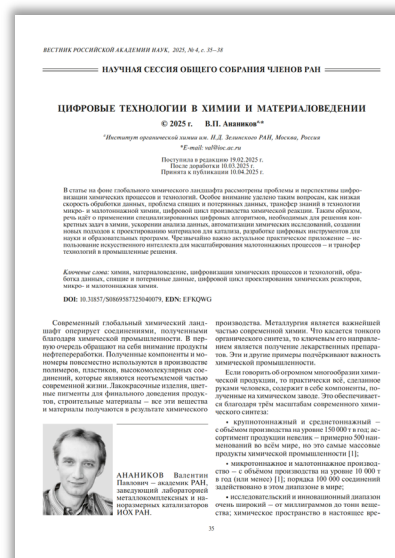
Вестник РАН, 2025, №4, С. 35-38.
doi: 10.7868/S3034520025040079


В статье на фоне глобального химического ландшафта рассмотрены проблемы и перспективы цифровизации химических процессов и технологий. Особое внимание уделено таким вопросам, как низкая скорость обработки данных, проблема спящих и потерянных данных, трансфер знаний в технологии микро- и малотоннажной химии, цифровой цикл производства химической реакции. Таким образом, речь идёт о применении специализированных цифровых алгоритмов, необходимых для решения конкретных задач в химии, ускорении анализа данных, автоматизации химических исследований, создании новых подходов к проектированию материалов для катализа, разработке цифровых инструментов для науки и образовательных программ. Чрезвычайно важно актуальное практическое приложение – использование искусственного интеллекта для масштабирования малотоннажных процессов – и трансфер технологий в промышленные решения.

Ключевые слова

химия, материаловедение, цифровизация химических процессов и технологий, обработка данных, спящие и потерянные данные, цифровой цикл проектирования химических реакторов, микро- и малотоннажная химия

<https://doi.org/10.7868/S3034520025040079>



 - статья по подписке, доступна по запросу авторам

Рейтинг журнала:  – Web of Science  – Scimago

Импакт-фактор = 0.4

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>

