

В предыдущем выпуске «Органикума» мы писали, что искусственный интеллект на запрос «The most striking discoveries in organic chemistry in 2025» обозначил несколько открытий и важных тенденций развития органической химии, среди которых был

Катализ «коктейльного» типа

Катализ играет центральную роль в современной химии, позволяя реакциям протекать быстрее, чище и эффективнее. Катализаторы лежат в основе многочисленных процессов, которые определяют нашу повседневную жизнь - от производства лекарств и удобрений до производства пластика и топлива. Традиционно химики рассматривали катализ в двух основных формах: гомогенной, где катализатор находится в той же фазе, что и реагенты, и гетерогенной, где катализатор представляет собой отдельную фазу, например, твёрдое вещество на носителе, которое воздействует на реагенты в жидкой или газообразной форме. Десятилетиями эти два типа катализа рассматривались как отдельные миры. Но в последние годы учёные открыли гораздо более динамичную и увлекательную картину. Катализаторы не фиксированы в одной форме, а могут меняться в ходе реакции - они могут эволюционировать и адаптироваться, превращаясь в совершенно новые виды. Эта идея привела к появлению новой концепции, называемой **катализом «коктейльного» типа** (рис. 1 и 2). Подобно тому, как коктейль объединяет различные ингредиенты в ароматную смесь, каталитические системы могут содержать смесь различных активных форм: молекулярных комплексов, металлических кластеров и наночастиц. Эти формы не просто сосуществуют, но и могут активно переходить друг в друга в зависимости от температуры, растворителя или других условий реакции.

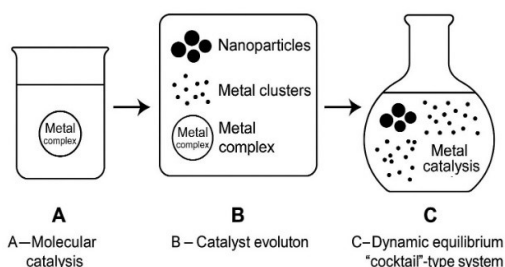


Рис. 1. Путь «снизу вверх» к концепции катализа «коктейльного» типа через три обозначенные стадии:

A - Молекулярный катализ: прекурсор содержит один металлокомплекс, представляющий собой традиционный гомогенный катализатор;

B - Эволюция катализатора: стадия превращения, на которой металлокомплекс даёт начало различным частицам, включая металлические наночастицы, металлические кластеры и комплексы;

C - Динамическое равновесие системы «коктейльного» типа: реальная система содержит смесь всех частиц (комплексов, наночастиц, кластеров), иллюстрирующая динамическую, равновесную реакционную среду с множеством сосуществующих каталитически активных форм.

Представьте себе, что вы начинаете реакцию с, казалось бы, хорошо изученным комплексом палладия (рис. 1). По мере протекания реакции некоторые молекулы могут распадаться, образуя крошечные кластеры атомов или превращаясь в наночастицы. Некоторые из этих форм могут катализировать определённые этапы интересующей реакции, в то время как другие берут на себя остальные. Например, в некоторых случаях наночастицы высвобождают атомы металла в раствор, которые сами становятся активными. Позже эти атомы могут снова перегруппироваться в частицы. Это движущаяся химическая система, которая также может возникнуть с использованием наночастиц на подложке в качестве предшественника катализатора (рис. 2). Эта концепция помогает объяснить, почему некоторые реакции протекают эффективнее, чем ожидалось, или почему даже мельчайшие следы металла могут привести к полной конверсии субстратов. Системы типа «коктейль» часто более устойчивы и адаптивны, чем однокомпонентные катализаторы. Если одна форма

дезактивируется, другая может взять на себя её функции. Некоторые виды действуют как резервуары, высвобождая или вновь захватывая атомы металла по мере необходимости. Такая адаптивность делает такие системы особенно полезными для зеленой химии, где главными приоритетами являются минимизация отходов и использование меньшего количества драгоценных металлов.

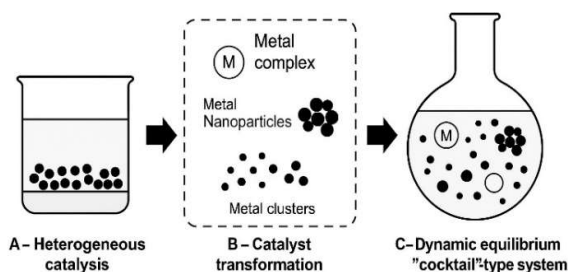


Рис. 2. Путь «сверху вниз» к катализу типа «коктейль»:

А – гетерогенный катализ начинается с нанесенного металлического катализатора;
В – превращение катализатора включает выщелачивание, образование наночастиц, рост кластеров и появление растворимых металлокомплексов;
С – устанавливается динамическое равновесие системы типа «коктейль», в которой различные металлсодержащие частицы сосуществуют и способствуют катализу.

Катализ типа «коктейль» был впервые описан в 2012 году академиком Валентином Ананиковым и его коллегами (<http://AnanikovLab.ru>):

Zaleskiy S.S., Ananikov V.P., "Pd₂(dba)₃ as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis", *Organometallics*, **2012**, 31, 2302-2309.

<http://dx.doi.org/10.1021/om201217r>

Они обнаружили, что широко используемый палладиевый катализатор, долгое время считавшийся чисто молекулярным, на самом деле содержал наночастицы палладия, которые играли ключевую роль в реакции. С тех пор было показано, что многие другие системы на основе различных металлов – платины, родия, никеля, меди и других – демонстрируют аналогичное поведение. Эта идея переросла в более широкое понимание того, что реальные каталитические системы редко бывают статическими; часто они представляют собой динамическую смесь различных форм, взаимодействующих в своего рода химическом равновесии.

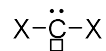
Для студентов и исследователей эта концепция одновременно увлекательна и познавательна. Она показывает, что реальная химия не всегда следует очевидным моделям из учебников. Вместо одного идеально стабильного катализатора мы, возможно, имеем дело с группой катализаторов, которые адаптируются и развиваются по мере развития реакции. Она стирает разрыв между гомогенным и гетерогенным катализом и открывает новый взгляд на то, как молекулярная структура, размер частиц и поверхностные взаимодействия совместно управляют химическими превращениями. «Коктейльный» катализ порождает новый способ мышления. Вместо того чтобы бороться со сложностью, он её принимает. Этот подход помогает химикам разрабатывать более совершенные, более гибкие каталитические системы - те, которые работают в сложных условиях, требуют меньше металла и обеспечивают больший контроль над реакционной способностью и селективностью. Это динамичный, кооперативный взгляд на катализ, открывающий путь к технологиям нового поколения в области устойчивой химии и промышленного применения.

По материалам:

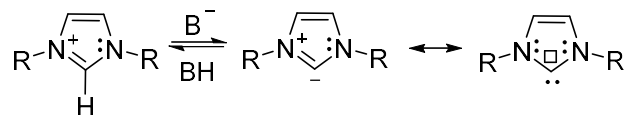
<https://ispm.ru/en/institute/news/archive/354>

Водорастворимый карбен

Карбены представляют собой органические вещества с двухвалентным (двухкоординированным) атомом углерода в своей структуре:



Этот атом углерода имеет неподелённую электронную пару и свободную орбиталь, из-за чего карбены очень реакционноспособны. N-Гетероциклические карбены (NHC), которые получают путем депротонирования азолиевых солей, устойчивее других за счёт донирования неподелённых пар атомов азота, находящихся рядом с карбеновым центром, на вакантную орбиталь:



Подобные карбены широко используют в органическом синтезе в качестве лигандов, альтернативных фосфиновым лигандам, в реакциях сочетания, катализируемых комплексами переходных металлов, например, реакциях Сузуки. Между лигандами этих двух типов существует множество стерических и электронных различий. С точки зрения электронных эффектов, NHC часто демонстрируют более сильное сигма-донорное взаимодействие с металлом. Присутствие лиганда внутри координационной сферы металла влияет на реакционную способность металла. К важнейшим преимуществам NHC-лигандов по сравнению с фосфинами относятся существенно меньшая токсичность, высокая стабильность предшественников NHC – азолиевых солей – на воздухе, относительная простота синтеза, широкая вариативность пространственных и электронных параметров и, без сомнения, более высокая стабильность комплексов M/NHC по сравнению с фосфиновыми аналогами вследствие, как правило, более прочной связи M-NHC по сравнению с M-PR₃.

Одной из проблем использования фосфиновых лигандов является их склонность к окислению (поэтому каталитические реакции с их участием проводят в инертной атмосфере). Но и многие NHC-лиганды разлагаются на воздухе. Американские химики из Калифорнийского университета недавно показали, что N-гетероциклические карбены могут быть устойчивы не только на воздухе, но даже в водном растворе (*Science Advances*, **2025**, *11*, eadr9681). В какой-то мере результаты работы исследовательской группы в области слабокоординирующих, но всё ещё активных лигандов для изучения ионных пар на основе металлических центров, можно назвать курьёзными, поскольку учёные явно «перестарались» с экранированием карбенового центра, создав слишком инертный карбен!

Чтобы получить такой карбен, химики ввели к атомам азота имидазольного прекурсора два объёмных кластерных заместителя на основе бора и углерода (карборана; коричневые и красные многогранники на рис. 3). Однако после СН-депротонирования карбеноид **6'** всё ещё способен координироваться с катионом лития (рис. 3А). Далее, чтобы повысить устойчивость и автономность будущего карбена **7'**, карборановые заместители, а также и сам имидазольный фрагмент в соединении **6** прохлорировали. Теперь каждый атом бора был связан с атомом хлора, что значительно увеличило объём кластеров-«ёжиков».

Действительно, карбеновый углерод в карбене **7'** в спектре ЯМР ¹³C отличается очень большим химическим сдвигом (239 м.д.), а все катионы лития, как показывает литиевый ЯМР-спектр в ТГФ, координированы с растворителем Li⁺(ТГФ₄), но не с самим карбеном. Более того, добавление дистиллированной воды к ТГФ прямо в ЯМР-ампулу никак не меняет спектр! Таким образом, этот уникальный карбен не только оказался устойчивым к кислороду воздуха и воде (в статье проверены и другие реагенты), но и получить его можно прямо в водном растворе (рис. 3А, переход **7** → **7'**). Структурный анализ (рис. 3В,С) подтверждает сильную «изолированность»

двухвалентного углерода от других атомов и ионов в кристаллах, которые, впрочем, тоже могут быть выращены из водных растворов.

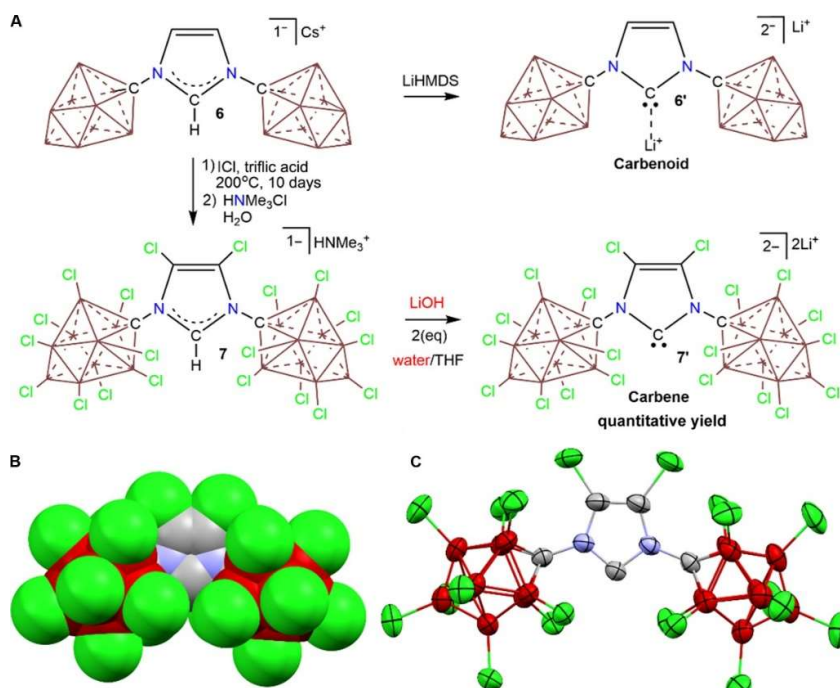
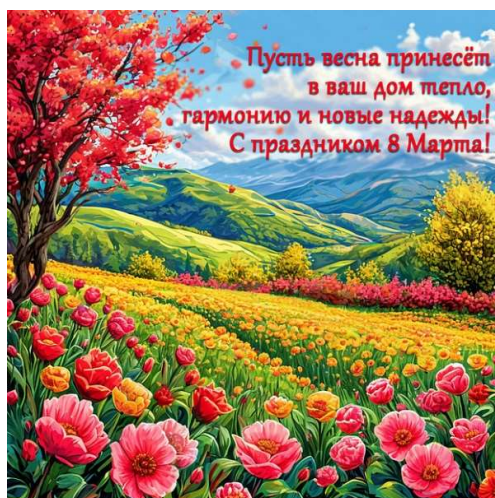


Рис. 3. Схема синтеза устойчивого в воде карбена. (А) Синтез карбеноида **6'** и карбена **7'**. Все стадии идут с количественным выходом, LiHMDS и LiOH используются как основания, THF (или его смеси с водой) как растворитель. (В) Объёмная пространственная модель карбена **7'**, показывающая, как сильно экранирован карбеновый центр. (С) Более «тонкая» рентгеновская структура карбена **7'** с атомами-эллипсоидами в стандартных цветах элементов (бор – красный, азот – синий, хлор – зелёный). (Varun Tej Raviprolu et al. / *Science Advances*, 2025)

Новости факультета и кафедры

- + 25 Декабря 2025 года министр просвещения и министр науки и высшего образования РФ подписали “Концепцию развития химического образования в Российской Федерации”. В ней отражены проблемы, проанализированы причины и намечены пути исправления недостатков химического образования на всех уровнях. Важный для всех нас документ.
- + 17 февраля 1935 года, произошло важное событие: приказом директора РГУ были назначены первые заведующие созданных кафедр органической и физической химии химического факультета.



+ В начале февраля Е.А. Распопова покинула пост декана химического факультета. Исполняющей обязанности декана до очередных выборов назначена выпускница нашей кафедры, с.н.с. НИИФОХ Коршунова Евгения Васильевна.

+ В штат кафедры на должность лаборанта зачислена Елизавета Сергеевна Лукьянова – выпускница нынешнего года. Работу лаборанта она будет совмещать с окончанием дипломных исследований.

Выпуск подготовили А.В. Гулевская и В.А. Озерянский
24.02.2026 г.



Привет

вечна!

239