

**Отзыв научного руководителя на диссертационную работу Лапшина  
Ивана Вадимовича «Амидные комплексы Sm(II), Yb(II), Ca(II) с N-  
гетероциклическими карбеновыми лигандами. Синтез, строение и  
каталитическая активность в реакциях межмолекулярного  
гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов»**

Лапшин Иван Вадимович, 1994 года рождения, поступил в очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук в 2017 г., после окончания химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского. Во время обучения в аспирантуре Лапшин И. В. на «отлично» сдал экзамены кандидатского минимума по металлоорганической химии, истории и философии науки и английскому языку, а под его руководством были защищены две квалификационные бакалаврские работы.

Диссертационная работа И. В. Лапшина является продолжением систематических исследований в области синтеза координационных соединений двухвалентных лантаноидов и кальция, изучения их строения, реакционной способности и каталитической активности, проводимых в Лаборатории металлокомплексного катализа ИМХ РАН на протяжении десятилетий. Работа направлена на решение важной фундаментальной проблемы – разработку методов управления каталитической активностью металлокомплексов, а также селективностью металл-промотируемых реакций путем конструирования координационной сферы иона металла и молекулярного дизайна новых лигандных систем, способных задавать необходимые для осуществления каталитических превращений параметры координационного окружения металлоцентра.

Среди важных задач, стоявших перед И. В. Лапшиным, были исследование влияния строения N-гетероциклических карбеновых лигандов различного строения и дентатности на стабильность и реакционную способность бис(триметилсилил)амидных комплексов Sm(II), Yb(II) и Ca(II); исследование каталитической активности полученных соединений в



межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования алкенов и алкинов. Основные задачи, стоявшие в работе И. В. Лапшина, связаны с разработкой эффективных катализаторов реакций межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов, позволяющих вводить в эту реакцию, как неактивные субстраты ( $\alpha$ -олефины, непредельные субстраты с интернальными кратными связями С-С), так и  $\text{RN}_3$ . Особое значение имела задача разработки селективного каталитического процесса постадийного алкилирования  $\text{RN}_3$ , как нового природосберегающего бесхлорного метода синтеза первичных, вторичных и третичных фосфинов. Важной задачей являлось установление влияния природы и электрондонорных свойств нейтральных лигандов (в частности,  $\text{NHC}$ -карбенов), координированных на металлический центр на каталитическую активность и селективность металлокомплексов в реакции гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов.

В ходе выполнения диссертационной работы И. В. Лапшин освоил экспериментальную технику органического и металлоорганического синтеза. И. В. Лапшиным была синтезирована большая серия амидных комплексов  $\text{Sm}(\text{II})$ ,  $\text{Yb}(\text{II})$  и  $\text{Ca}(\text{II})$ , содержащих координированные карбеновые лиганды. Разработан новый подход к синтезу нового пинцерного  $\text{N}$ -гетероциклического карбенового лиганда и гетеролептических амидных комплексов кальция и двухвалентного иттербия на его основе. Все полученные координационные соединения были охарактеризованы методами мультаядерной ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

И. В. Лапшин также прекрасно освоил методы и приемы гомогенного катализа и химии фосфорорганических соединений. В результате проведенного им исследования было установлено, что амидные комплексы кальция, двухвалентных иттербия и самария являются эффективными предкатализаторами реакций гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов, способные обеспечивать высокие скорости, хемо- и региоселективность процесса. В ходе исследований каталитической активности полученных комплексов и проведения каталитических тестов был получен ряд первичных, вторичных и третичных фосфинов, содержащих



различные заместителей при атомах фосфора. Разработан новый подход к селективному синтезу фосфорорганических соединений, заключающийся в использовании  $\text{PH}_3$  в качестве исходного реагента. Были детально исследованы кинетические закономерности постадийного алкилирования  $\text{PH}_3$  стиrolами, а также установлены факторы, определяющие исключительную хемоселективность этой реакции. И. В. Лапшин освоил методы работы в инертной атмосфере, синтез органических производных кальция и двухвалентных лантаноидов, а также очистки продуктов гомогенного катализа – фосфорорганических соединений, определения их строения методом мультитядерной ЯМР-спектроскопии, ГХ-МС и рентгеноструктурного анализа.

Основное содержание работы И. В. Лапшина отражено в 5 статьях, опубликованных в ведущих российских и международных журналах, также результаты неоднократно представлялись на конференциях различного уровня, включая международные, что нашло отражение в 18 тезисах докладов.

За время учебы в аспирантуре ИМХ РАН И. В. Лапшин зарекомендовал себя грамотным, высококвалифицированным химиком, обладающим широким кругозором в области металлоорганической химии, гомогенного катализа, а также в сопредельных областях. И. В. Лапшин с большим успехом освоил экспериментальные приемы работы с высокочувствительными и реакционноспособными соединениями, методологию сложного органического и металлоорганического синтеза, а также исследований в области гомогенного катализа. При решении поставленных в диссертационной работе задач И. В. Лапшин эффективно использовал весь богатый арсенал физических методов: рентгеноструктурного анализа, мультитядерной ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии, элементного анализа, ГХ-МС. За время выполнения научной работы Лапшин И. В. продемонстрировал глубокие теоретические знания и зарекомендовал себя ответственным и дисциплинированным сотрудником.

Считаю, что как по полученным научным результатам, так и по уровню квалификации диссертационная работа И. В. Лапшина соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а И. В. Лапшин заслуживает искомой степени.

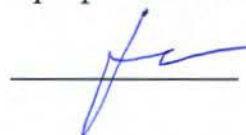
Научный руководитель:

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН,

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,

Заведующий Лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,

Трифонов Александр Анатольевич

 « 01 » августа 2022 г.

Контактная информация:

603950, ГСП-445, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

E-mail: [trif@iomc.ras.ru](mailto:trif@iomc.ras.ru)

+7 (499) 135 61 66

Подпись Трифонова А. А. заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН

к.х.н. Шальнова К. Г.