

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.
А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЛАПШИН ИВАН ВАДИМОВИЧ

**АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sm(II), Yb(II), Ca(II) С N-
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СУБСТРАТОВ**

1.4.8 – химия элементоорганических соединений
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

Научный **Трифонов Александр Анатольевич**

руководитель: доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Официальные **Нифантьев Илья Эдуардович**

оппоненты: доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", профессор кафедры органической химии

Грачёв Михаил Константинович

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Московский педагогический государственный университет", Институт биологии и химии, заведующий кафедрой органической химии

Ведущая Федеральное государственное автономное
организация: образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Защита диссертации состоится 27 октября 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.161.01, кандидат химических наук

В. А. Ольшевская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Производные лантаноидов (II) и их структурных аналогов – щелочноземельных металлов, содержащие реакционноспособные связи M-N и M-C, способны легко подвергаться метатезису σ -связи при действии фосфинов, аминов, H_2 , а также претерпевать внедрение кратных связей C-C по связям M-P, M-N, что обуславливает перспективу их использования в качестве катализаторов реакций гидрофункционализации ненасыщенных субстратов.

К преимуществам редко- и щелочноземельных металлов относятся их нетоксичность, распространенность в земной коре, относительно невысокие цены, наличие больших запасов на территории России, а также, невозможность протекания побочных процессов, связанных с окислительным присоединением или восстановительным элиминированием.

В силу попарно близких величин ионных радиусов (Yb-Ca 1.02-1.00 Å, Eu-Sr 1.14-1.18 Å, Sm-Ba 1.15-1.35 Å), органические производные этих металлов зачастую изоструктурны. Кроме того, данные металлы характеризуются высокой электроположительностью и преимущественно ионным характером связывания металл-лиганд, благодаря чему демонстрируют схожую реакционную способность. Изоструктурные комплексы этих металлов представляют чрезвычайно интересные объекты исследования, позволяющие сделать вывод о влиянии на каталитическую активность комплексов как ионного радиуса, так и электронного строения иона металла.

Известно, что одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на каталитическую активность металлокомплексов, а также селективность металл-промотируемых реакций, являются электронные и стерические свойства лигандов, связанных с металлоцентром. Поэтому конструирование лигандного окружения каталитического центра имеет ключевое значение.

В металлокомплексном катализе важное место занимают N-гетероциклические карбены (NHC), интерес к которым вызван их высокой донорностью и уникальной каталитической активностью как самих NHC, так и их комплексов на их основе. Объединение преимуществ комплексов редко- и щелочноземельных металлов и карбеновых лигандов (высокая σ -донорность, простота синтеза, лёгкая модификация стерических и электронных свойств в широких пределах) может дать новый мощный импульс применению соединений этих элементов в катализе. К настоящему моменту комплексы редкоземельных и щелочноземельных металлов с NHC лигандами и перспективы их применения в катализе остаются малоизученными.

Фосфорорганические соединения являются продуктами крупнотоннажного органического синтеза, ежегодное производство которых исчисляется миллионами тонн, а сфера их практического применения чрезвычайно широка. Однако промышленные методы получения этих соединений основаны на стехиометрических реакциях, что приводит к удорожанию целевых продуктов, а также образованию большого количества отходов. Поиск каталитических методов получения этих соединений является несомненно актуальным, поскольку может привести к решению этих проблем. Одним из привлекательных каталитических методов является реакция гидрофосфинирования, заключающаяся в присоединении связи Р-Н к кратным связям С-С олефинов и ацетиленов и приводящая к образованию связи С-Р. Реакции гидрофосфинирования являются экологичными и «атом-экономными», поскольку при их использовании все атомы исходных соединений входят в состав образующихся продуктов, не приводя к образованию отходов.

Особый интерес представляет реакция присоединения PH_3 к кратным связям непредельных углеводородов. Невысокая стоимость, доступность и технологичность применения PH_3 делают перспективным его использование в коммерческих целях, а данный синтетический подход может лечь в основу новой бесхлорной, природосберегающей технологии производства первичных, вторичных и третичных органофосфинов.

В этой связи синтез, изучение строения и каталитической активности амидных производных двухвалентных лантаноидов и тяжелых щелочноземельных металлов с карбеновыми лигандами в межмолекулярной реакции гидрофосфинирования является актуальной задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение.

Степень разработанности темы. За последние 30 лет в литературе накоплен значительный объем информации о синтезе, строении и реакционной способности карбеновых производных редко- и щелочноземельных металлов. В то же время, комплексы двухвалентных лантаноидов и кальция с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами остаются малоизученными по сравнению с производными d-переходных металлов. Применение карбеновых производных двухвалентных лантаноидов и кальция в различных каталитических превращениях ограничено лишь несколькими примерами. Реакции гидрофосфинирования активированных олефинов и ацетиленов, катализируемые комплексами на основе редко- и щелочноземельных металлов, известны уже более 20 лет, однако, неактивированные или слабоактивированные субстраты в них практически не представлены. Реакция присоединения PH_3 к кратным связям непредельных углеводородов,

катализируемая редко- и щелочноземельными металлами, оставалась неизученной до настоящего времени.

Цель работы:

Разработка эффективных катализаторов реакций межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов на основе комплексов Yb(II), Sm(II), Ca(II) с NHC-лигандами, позволяющих вводить в эту реакцию, как обычно неактивные субстраты (α -олефины, непредельные субстраты с интернальными кратными связями C-C), так и PH_3 . Особое значение имеет разработка селективного каталитического процесса постадийного алкилирования PH_3 , как нового природосберегающего бесхлорного метода синтеза первичных, вторичных и третичных органофосфинов.

Исходя из поставленной цели, в работе решались следующие задачи:

1. Синтез серии бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих различные монодентатные N-гетероциклические карбеновые лиганды \mathbf{L}^1 - \mathbf{L}^7 , а также полидентатный карбеновый лиганд \mathbf{L}^8 на базе 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)имидазол-2-илидена, и изучение их строения;
2. Изучение каталитической активности полученных амидных комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных соединений фосфинами различного строения;
3. Изучение влияния координационного окружения металла на скорость и селективность реакций каталитического образования связей фосфор-углерод и синтетических возможностей метода каталитического гидрофосфинирования при использовании фосфинов различного строения, в том числе PH_3 .

Объекты исследования. 1,3-Бис(2,6-диметилфенил)имидазол-2-илиден (\mathbf{L}^1), 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден (\mathbf{L}^2), 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^3), 1,3-ди-трет-бутилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^4), 1,3-димезитил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-илиден (\mathbf{L}^5), 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^6), 1,3-диизопропил-4,5-диметилимидазол-2-илиден (\mathbf{L}^7); хлорид 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)имидазолия ($\mathbf{L}^8\text{H}\cdot\text{HCl}$); 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазол); $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^{1-5})$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}$); $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\mathbf{L}^{6-7})_2$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$); $[\mathbf{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}$);

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- Синтезирована серия новых трёх-, и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($\text{M} = \text{Sm(II)}, \text{Yb(II)}$, $\text{NHC} = \mathbf{L}^{1-5}$) и $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($\text{M} = \text{Sm(II)}, \text{Yb(II)}, \text{Ca(II)}$, $\text{NHC} = \mathbf{L}^{6-7}$); строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.

- Разработан метод синтеза гетеролептических амидных комплексов $[L^8MN(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Yb, Ca$) с новым пинцерным карбеновым лигандом L^8 и исследовано их строение методами мультядерной ЯМР спектроскопии и РСА.
- Продемонстрировано, что комплексы $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)$ ($M = Sm(II), Yb(II), NHC = L^{1-5}$) и $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$ ($M = Sm(II), Yb(II), Ca(II), NHC = L^{6-7}$) и $[L^8MN(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Ca, Yb$) являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, α -метилстирола, стильбена, норборнена. Комплекс самария $Sm[N(SiMe_3)_2]_2(L^5)$, содержащий карбеновый лиганд с расширенным циклом, позволил осуществить гидрофосфинирование α -олефинов, интернальных двойных связей норборнена и циклогексена, в то время как гетеролептический амидный комплекс кальция $[L^8CaN(SiMe_3)_2]_2$ показал высокую эффективность и селективность в гидрофосфинировании 1,4-дивинилбензола.
- Разработаны эффективные катализаторы межмолекулярного гидрофосфинирования стиролов RH_3 . Продемонстрировано, что данный подход позволяет селективно получать первичные, вторичные и третичные фосфины.
- Исследованы кинетические закономерности реакции присоединения стирола к RH_3 , определён порядок реакции по субстратам, катализатору, установлены факторы, влияющие на скорость и определяющие высокую хемоселективность протекания реакций последовательного алкилирования RH_3 .
- Разработан новый метод синтеза вторичных алкилфосфинов R^1R^2PH , содержащих два различных заместителя при атоме фосфора.

Методология и методы диссертационного исследования

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Выход продуктов реакций гидрофункционализации ненасыщенных субстратов и реакций гидробензилирования замещенных метилпиридинов определялся по 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР спектрам.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез, исследование строения и каталитической активности комплексов $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)$ ($M = Sm(II), Yb(II), NHC = L^{1-5}$) и $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$ ($M = Sm(II), Yb(II), Ca(II), NHC = L^{6-7}$), содержащих координированные карбеновые лиганды (NHC).
- Синтез, исследование строения и реакционной способности гетеролептических амидных комплексов $[L^8MN(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Yb, Ca$).
- Исследование каталитической активности комплексов $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)$ ($M = Sm(II), Yb(II), NHC = L^{1-5}$) и $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$ (M

= Sm(II), Yb(II), Ca(II), NHC = L⁶⁻⁷) в реакциях гидрофосфинирования алкенов с первичными и вторичными фосфинами.

- Исследование каталитической активности бис(амидных)комплексов M[N(SiMe₃)₂]₂(NHC) (M = Sm(II), Yb(II), NHC = L¹⁻⁵) и M[N(SiMe₃)₂]₂(NHC)₂ (M = Sm(II), Yb(II), Ca(II), NHC = L⁶⁻⁷) в реакциях присоединения PH₃ к пара-замещенным стиrolам, изучение кинетических закономерностей данных превращений.

- Исследование каталитической активности гетеролептических амидных комплексов [L⁸MN(SiMe₃)₂]₂ (M = Yb, Ca), содержащих пинцерный карбеновый лиганд, в реакциях гидрофосфинирования и гидроаминирования стиrolа и 1,4-дивинилбензола

- Разработка нового метода хемоселективного синтеза первичных, вторичных и третичных органофосфинов, основанного на реакции присоединения PH₃ к ненасыщенным субстратам.

- Разработка нового подхода к синтезу вторичных фосфинов, содержащих два различных заместителя при атоме фосфора, за счёт хемоселективного присоединения пара-замещённых стиrolов к PH₃.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Спектры ЯМР записаны лично автором, а также к.х.н. Шавыриным А.С. (ИМХ РАН), ИК-спектры записаны Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А.В. (ИМХ РАН), масс-спектры записаны к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН).

Достоверность полученных результатов подтверждается однозначным установлением строения представленных в работе соединений совокупностью современных физико-химических методов исследования, а также воспроизводимостью полученных результатов; экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Апробация результатов. По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 18 тезисов докладов. Материалы диссертации докладывались на XXIII, XXIV, XXV Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород 2018, 2019, 2020), открытых конкурсах-конференциях научно-исследовательских

работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва 2017, 2018), международных молодежных научных форумах «ЛОМОНОСОВ-2020» и «ЛОМОНОСОВ-2021» (Москва 2020, Москва 2021), всероссийских конференциях «IV Российский день редких земель» (Москва 2018) и «V Российский день редких земель» (Нижний Новгород 2019), XXI, XXIV Всероссийских конференциях молодых учёных-химиков с международным участием (Нижний Новгород 2018, 2021), всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем ChemSci-2019» (Москва 2019), международной конференции «5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference EICC-5» (Москва 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва 2019), международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (Нижний Новгород 2019), юбилейной международной конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров (Москва 2019), II научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А. Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань 2019), XII Международная конференция молодых ученых по химии «MENDELEEV 2021» (Санкт-Петербург 2021).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 258 наименований. Работа изложена на 201 странице машинописного текста и включает 18 таблиц, 47 схем и 30 рисунков.

Конкурсная поддержка работы. Отдельные части работы выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований грант № 19-33-90273 «Аспиранты», Российского Научного Фонда грант № 17-73-20262.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы.

Глава 1. Литературный обзор

Обзор посвящен анализу данных по синтезу, строению, реакционной способности комплексов тяжёлых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и лантаноидов (Yb, Eu, Sm) в степени окисления +2 с карбеновыми лигандами различного строения.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

В работе были использованы нейтральные N-гетероциклические карбены, различающиеся строением и электрондонорными свойствами: L^{1-7} (Схема 1).

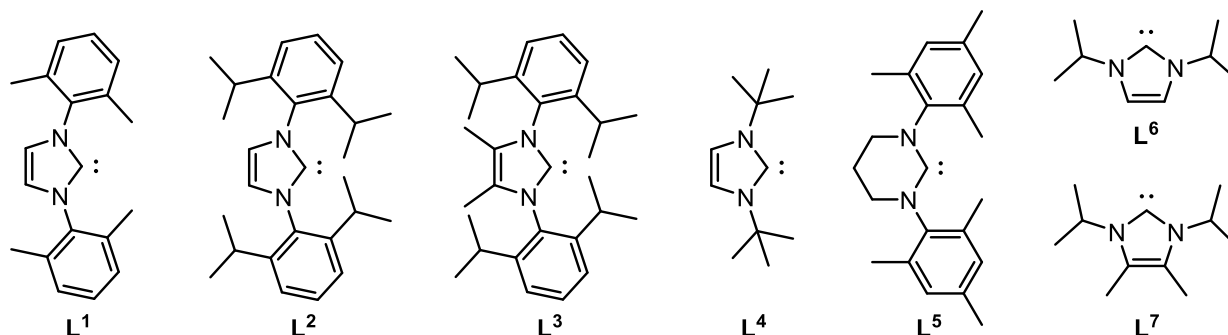


Схема 1.

2.1. Синтез и исследование строения бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих координированные карбеновые лиганды

По реакциям $M[N(SiMe_3)_2]_2(TGF)_2$ ($M = Sm, Yb$) с карбенами L^{1-5} и L^{6-7} , различающимися строением и σ -донорной способностью, в соотношении 1:1 и 1:2 в толуоле были получены две серии трёх- и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)$ ($M = Sm, Yb$; $NHC = L^{1-5}$) и $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_2$ ($M = Sm, Yb, Ca$; $NHC = L^{6-7}$), содержащих один или два координированных карбена, соответственно (Схема 2). При использовании двух эквивалентов L^{1-3} , L^4 или L^5 происходило образование производных $Ln(II)$, содержащих лишь один координированный карбеновый лиганд. В случае менее объемных лигандов L^{6-7} , образуются соединения, содержащие два координированных карбеновых лиганда. Кристаллические образцы комплексов $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) были получены кристаллизацией из их насыщенных растворов в толуоле при $-30^\circ C$.

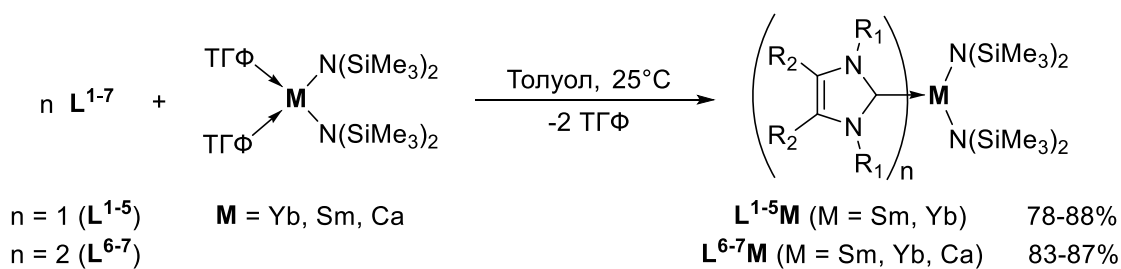


Схема 2.

В L^{1-5}M координационное окружение металлов образовано двумя амидными лигандами $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ и атомом углерода карбенового лиганда. Катионы металлов в комплексах L^{1-5}M находятся в тригонально-планарном координационном окружении, аналогичном наблюдаемому в ранее описанных трёхкоординационных комплексах (Рис. 1).

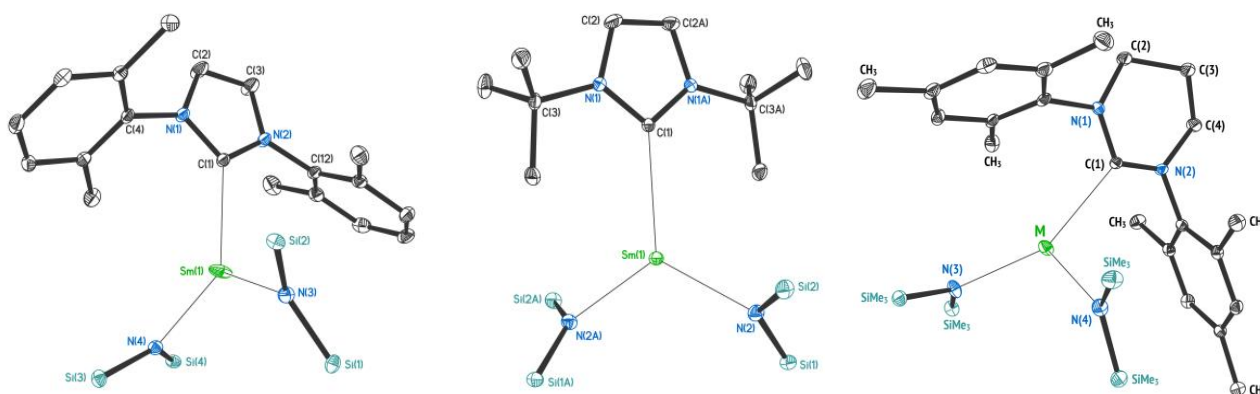


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^{1-5})$ ($\text{M} = \text{Sm, Yb}$).

В четырехкоординационных комплексах L^{6-7}M ($\text{M} = \text{Sm, Yb, Ca}$) катионы металлов находятся в искаженном тетраэдрическом координационном окружении, образованном двумя атомами азота амидных лигандов $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ и двумя атомами углерода координированных карбенов (Рис. 2).

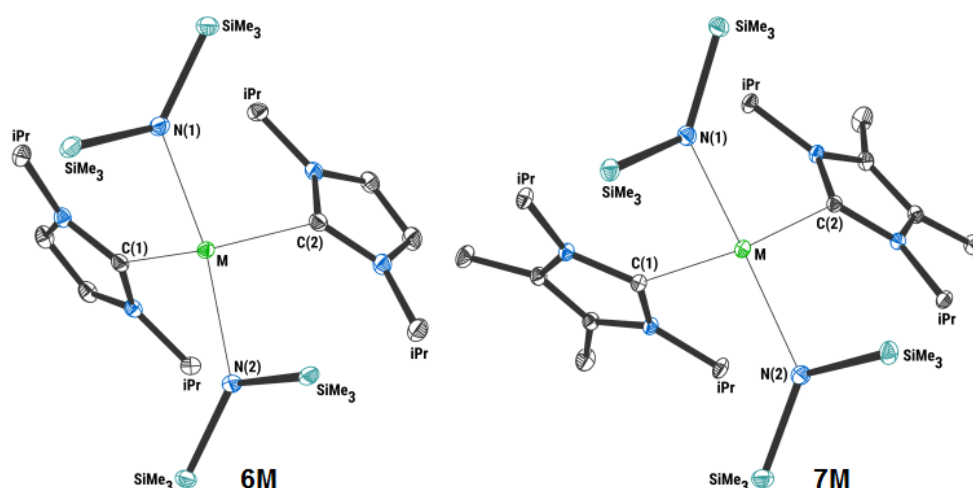


Рис 2. Молекулярные структуры комплексов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^{6-7})_2$ ($\text{M} = \text{Sm, Yb; Ca}$).

2.2. Исследование каталитической активности комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Yb, Sm$) и $L^{6-7}M$ ($M = Ca, Yb, Sm$) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования непредельных соединений

Комплексы $L^{1-5}M$ ($M = Yb, Sm$) и $L^{6-7}M$ ($M = Ca, Yb, Sm$) продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакциях гидрофосфинирования стирола $PhPH_2$, позволяя достичь количественных конверсий за 5 минут при $25^\circ C$. Все реакции исключительно региоселективны и приводят к образованию исключительно продукта присоединения против правила Марковникова. Хемоселективность реакции превосходит 95% в случае использования комплексов $L^{6-7}Ca$ и $L^{6-7}Sm$. (Схема 3). Результаты сравнительных каталитических тестов комплексов однозначно свидетельствовали о значительном влиянии ионного радиуса металла и координированного основания Льюиса на скорость реакции присоединения стирола к $PhPH_2$. Сравнение каталитической активности ряда близких по строению комплексов $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) продемонстрировало тенденцию к увеличению скорости реакции при переходе от $Yb(II)$ к обладающему большим ионным радиусом $Sm(II)$.

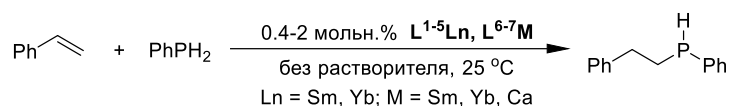


Схема 3.

Комплексы L^5Sm и L^6Sm позволили осуществить двукратное присоединение стирола к фенил- и мезитилфосфину при температурах $25-40^\circ C$ с конверсиями, близкими к количественным (82-98%), за 2 часа в случае $PhPH_2$ и 12-16 часов в случае $MesPH_2$ (Схема 4). Реакция однократного присоединения стирола к $MesPH_2$, катализируемая L^6Sm , приводила к хемоселективному образованию $MesP(H)CH_2CH_2Ph$ с конверсией 98% за 6 часов. Реакции присоединения стирола к дифенил- и дициклогексилфосфинам, катализируемые L^6Sm , протекали при комнатной температуре с исключительным образованием продуктов присоединения против правила Марковникова – $Ph_2PCH_2CH_2Ph$ и $Cy_2PCH_2CH_2Ph$ в конверсиями 97 и 95% за 1 и 24 часа соответственно.

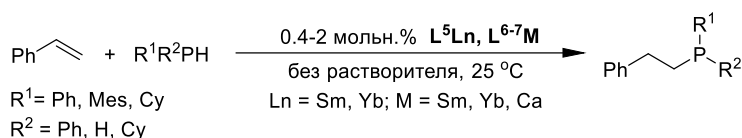


Схема 4.

Комплекс L^6Sm продемонстрировал способность промотировать присоединение $PhPH_2$ к 1,2-дизамещённой двойной связи α -метилстирола с конверсией 98% за 30 минут при температуре $60^\circ C$, а также к интернальной двойной связи цис- и транс-стильбена с конверсией до 91% за 72 часа при

температуре 90°C, с образованием соответствующих продуктов продукта присоединения против правила Марковникова и идеальной хемоселективностью (Схема 5). Комплекс **L⁶Sm** также позволил осуществить гидрофосфинирование интернальной двойной связи норборнена PhPH₂ при температуре 90°C с образованием 2-фенилфосфинонорборнана с конверсией 81% за 24 часа.

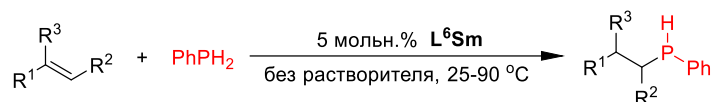


Схема 5.

Было установлено, что комплексы **L⁵Sm**, **L⁵Yb** позволяют осуществлять гидрофосфинирование 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена с PhPH₂ и Ph₂PH при температуре 80°C с образованием соответствующих продуктов присоединения против правила Марковникова с умеренными конверсиями при эквимольном соотношении субстратов (35-50%) и конверсией до 81% при избытке α-олефина и использовании **L⁵Sm**. (Схема 6)

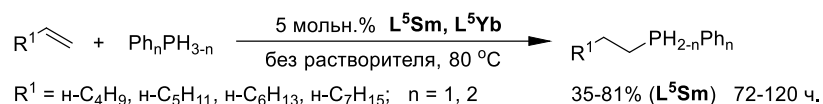


Схема 6.

Использование комплекса **L⁵Sm** в реакции присоединения PhPH₂ и Ph₂PH к циклогексену при эквимольном соотношении субстратов позволило достичь конверсий 53% и 69%, соответственно, за 96 ч при температуре 70°C. Гидрофосфинирование норборнена с PhPH₂ и Ph₂PH протекало заметно быстрее (при 70 °C за 48 ч), приводя к хемоселективному образованию эндо- и экзо-изомеров: 2-фенилфосфинонорборнана и 2-дифенилфосфинонорборнана с конверсиями 84 и 89 %, соответственно (Схема 7).

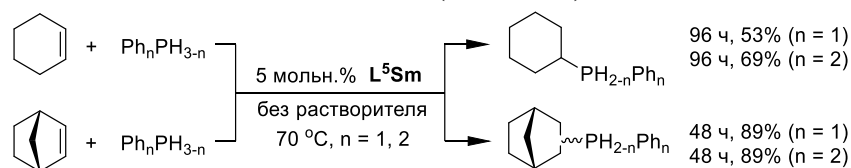


Схема 7.

2.3. Каталитическое гидрофосфинирование ненасыщенных углеводородов с PH₃.

Комплексы **L¹⁻⁴M** (M = Sm, Yb) и **L⁶⁻⁷M** (M = Sm, Yb, Ca) оказались эффективными катализаторами реакций присоединения PH₃ к стиrolу, тогда как **L⁵M** были совершенно инертны. Присоединение стиrolа к PH₃ в присутствии комплексов **L⁴M** (M = Sm, Yb) и **L⁶⁻⁷M** (M = Sm, Yb, Ca) проходит при комнатной температуре, однако при 60 °C конверсии до 98% за 1.5 ч, хемоселективность при этом составляет до 97% и (Схема 8).

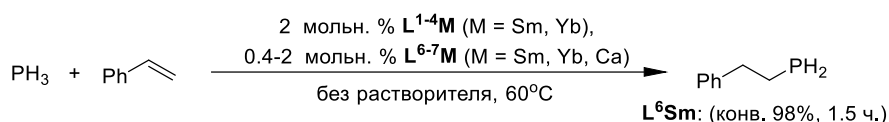


Схема 8.

Были определены константы скорости $k_{1\text{obs}}$ реакций присоединения одного эквивалента стирола к RN_3 , катализируемых $\mathbf{L}^{1-4}\mathbf{M}$ (M = Sm, Yb), $\mathbf{L}^{6-7}\mathbf{M}$ (M = Sm, Yb, Ca). Была установлена взаимосвязь между скоростью реакции, составом лигандного окружения иона металла, а также с σ -донорными свойствами координированных карбеновых лигандов. Оказалось, что $\mathbf{L}^{6-7}\mathbf{M}$ (M = Sm, Yb, Ca), содержащие два координированных карбена, позволяют достигать скоростей присоединения стирола к RN_3 . Комплексы $\mathbf{L}^6\text{Sm}$ и $\mathbf{L}^7\text{Sm}$ обладают наибольшей каталитической активностью ($k_{1\text{obs}}(\mathbf{L}^6\text{Sm}) = 3.32 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$, $k_{1\text{obs}}(\mathbf{L}^7\text{Sm}) = 3.53 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$). В случае серии комплексов $\mathbf{L}^{1-4}\mathbf{M}$ (M = Sm, Yb) наблюдается заметная тенденция к увеличению каталитической активности комплексов ($k_{1\text{obs}}(\mathbf{L}^1\text{Sm}) = 0.43 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ против $k_{1\text{obs}}(\mathbf{L}^4\text{Sm}) = 1.02 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$) с ростом σ -донорности координированного карбенового лиганда от в ряду \mathbf{L}^{1-4} .

Для реакции стирола с RN_3 , катализируемой \mathbf{L}^6 , было установлено уравнение скорости реакции: $v = k[\text{стирол}]^1[\mathbf{L}^6\text{Sm}]^1$. Кроме того было показано, что стадия внедрения двойной связи по связи металл-фосфор является лимитирующей.

С целью исследования возможности селективного многократного присоединения стирола к RN_3 и причин высокой хемоселективности данного превращения был проведён ЯМР-мониторинг кинетики реакции 8-ми эквивалентов стирола с 1 эквивалентом RN_3 , катализируемой $\mathbf{L}^6\text{Sm}$ в C_6D_6 при 25°C . После обработки экспериментальных данных был установлен кинетический профиль реакции, представленный на рис. 3, демонстрирующий хемоселективное образование первичного, вторичного и третичного фосфинов на трёх стадиях реакции.

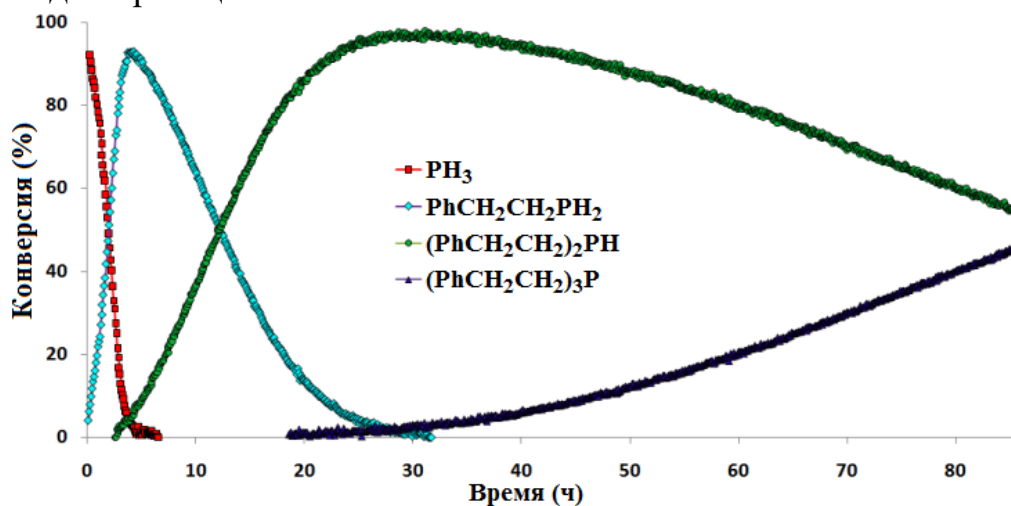


Рис 3. Кинетический профиль реакции алкилирования RN_3 избытком стирола, катализируемой $\mathbf{L}^6\text{Sm}$.

Накопление вторичного фосфина начинается только после полного израсходования RN_3 , а третичного – после полного израсходования первичного, что указывает на влияние состава реакционной смеси не только на скорость, но и на направление реакции, и обуславливает её высокую хемоселективность. Была продемонстрирована возможность хемоселективного каталитического синтеза первичных, вторичных и третичных фосфинов, контролируемого исходным соотношением субстратов.

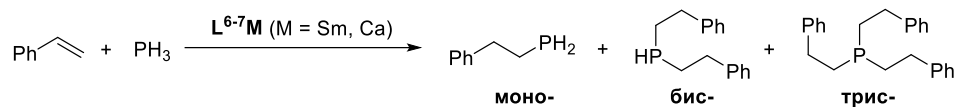


Схема 9.

Установлено, что комплекс L^6Sm позволяет осуществлять присоединение RN_3 к пара-замещённым стирилам, содержащим различные электронодонорные- (Me , tBu , MeO) и электроноакцепторные (F , Cl , Br) заместители в пара-положении фенильного кольца. (Схема 10).

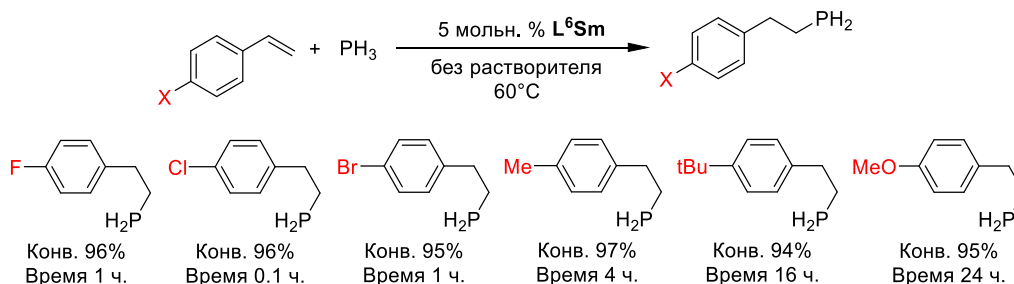


Схема 10.

Влияние природы заместителя в пара-положении ароматического кольца стирила было дополнительно исследовано при помощи ЯМР-мониторинга скоростей реакций RN_3 с пара-замещёнными стирилами (4- X -стирол, $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , H , tBu , Me , OMe). Величины наблюдаемых констант скоростей реакции (k_{obs}) сильно варьируются (от $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ (4- MeO -стирол) до 0.9269 ч^{-1} (4- Cl -стирол)) в зависимости от заместителя в пара-положении ароматического кольца стирила, достигая наибольших значений в случае Cl -, Br - заместителей и наименьших – для MeO -заместителя.

Комплекс L^6Sm позволяет осуществлять последовательное хемоселективное присоединение стирила и пара-замещённых 4- X -стиролов ($\text{X} = \text{Br}$, Cl , F) к RN_3 , которое приводит к образованию соответствующих фосфинов (4- X - $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$)(PhCH_2CH_2) PN за 8-24 часа с выходами 89–93%. Присоединение бром-, хлор-, фторзамещённых стиролов к 2-фенилэтилфосфину происходило за 16–24 ч позволяя достигать выходов целевых продуктов 81–90%, в то время как присоединение метил-, трет-бутил-, метоксизамещённых стиролов происходило значительно медленнее (48–72 ч) с выходами 60–75%. Таким образом в ходе работы был разработан новый подход

к синтезу вторичных фосфинов, содержащих различные заместители при атоме фосфора формулой $(R^1CH_2CH_2)(R^2CH_2CH_2)PH$ (Схема 11).

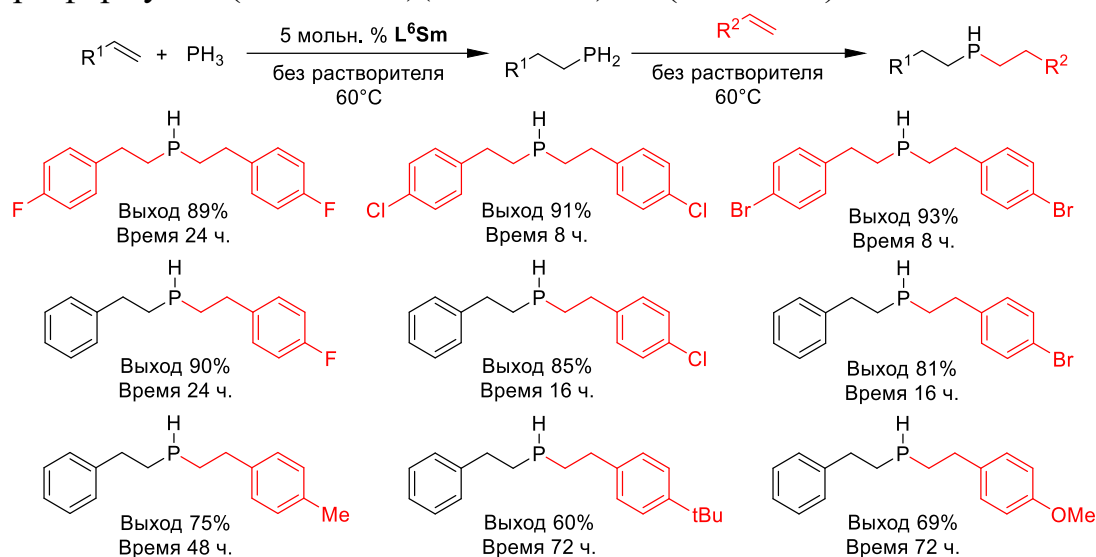


Схема 11.

Было установлено, что при проведении реакции 1,4-дивинилбензола с PH_3 при температуре $25^\circ C$ в соотношении 1:4 и присутствии 1 мольного процента L^6Sm за 2 часа происходит преимущественное образование продукта присоединения двух молекул фосфина – 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензола с хемоселективностью 70%. (Схема 12) Благодаря относительно низкой реакционной способности продукта двойного присоединения 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензола удалось выделить из реакционной смеси с выходом 61%. Проведение данной реакции в аналогичных условиях, но при эквимольном соотношении PH_3 и 1,4-дивинилбензола, приводит к образованию смеси продуктов присоединения: 1,4-бис(2-фосфиноэтил)бензол, 2-(4-винилфенил)этилфосфин, бис(2-(4-винилфенил)этил)фосфин в соотношении 3:69:28. При дальнейшем увеличении соотношения дивинилбензол:фосфин наблюдалось преимущественное образование бис(2-(4-винилфенил)этил)фосфина с умеренной хемоселективностью.

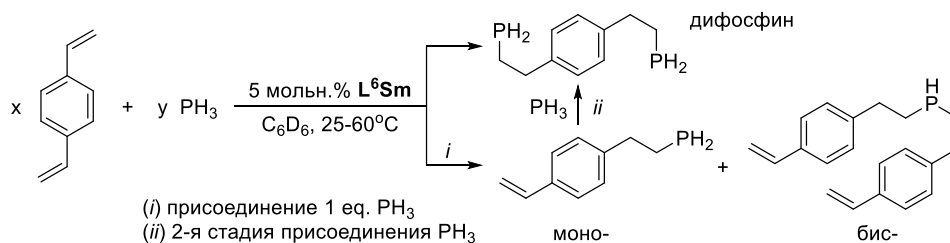


Схема 12.

Было установлено, что реакция присоединения 2-винилпиридина к PH_3 , катализируемая L^6Sm при температуре $25^\circ C$ без использования растворителя, приводит к образованию смеси продуктов гидрофосфинирования 2-винилпиридина в различных соотношениях. Продемонстрировано, что при исходных соотношениях субстратов $[2\text{-винилпиридин}]_0 : [PH_3]_0 = 1:2$ и $1:1$

возможно селективное образование первичного 2-(2-пиридилэтил)фосфина с конверсией до 91% и хемоселективностью 90%. При увеличении соотношения [2-винилпиридин]₀: [PH₃]₀ наблюдалось снижение хемоселективности и конверсий реакций. Однако в оптимизированных условиях реакции при соотношении исходных субстратов [2-винилпиридин]₀: [PH₃]₀ = 6:1 и температуре 60°C удалось достичь конверсии 89% и хемоселективности реакции 81% с преимущественным образованием трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина (Схема 13).

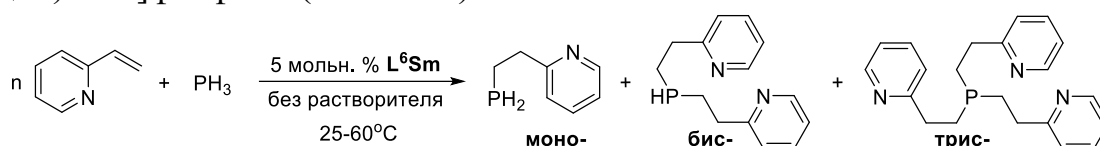


Схема 13.

Кроме того, была исследована каталитическая активность комплекса **L⁶Sm** в реакции присоединения терминальной тройной связи (C≡C) фенилацетилена к PH₃. Как оказалось, вне зависимости от начального соотношения субстратов (от [PhC≡CH]₀: [PH₃]₀ = 4:1 до 1:4), в реакции фенилацетилена с фосфином происходило исключительное образование третичного трис(*Z*-стирил)фосфина.

2.4. Гетеролептические амидные комплексы Yb(II) и Ca(II) с пинцерным карбеновым лигандом.

С целью получения свободного карбена на базе хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия **L⁸H·HCl**, изучения его стабильности и возможности его использования в синтезе металлокомплексных соединений была проведена реакция депротонирования соли имидазолия **L⁸H·HCl** в растворе ТГФ при -78°C с использованием KN(SiMe₃)₂ в качестве основания. Установлено, что образующийся свободный карбен подвергается димеризации и перегруппировке с образованием 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазола) (Схема 14).

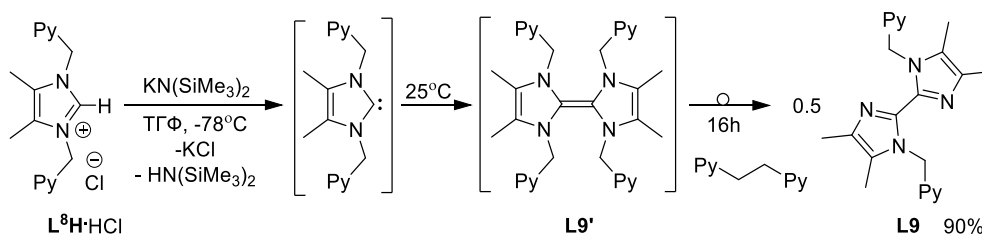


Схема 14. Образование соединения **L9**.

Продукт реакции депротонирования **L⁸H·HCl** – 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазол) **L9** был выделен в виде желтых кристаллов из насыщенного раствора в толуоле с выходом 90%. Молекулярное строение **9** было подтверждено методом РСА.

Гетеролептические амидные комплексы L^8Yb и L^8Ca были получены по реакции 1.5 эквивалентов бисамидов $(TGF)_2M[N(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Ca, Yb$) с $L^8H \cdot HCl$. Было установлено, что при образовании комплексов L^8Yb и L^8Ca происходили реакции депротонирования соли имидазолия и деароматизации пиридина с выделением $HN(SiMe_3)_2$ (Схема 15). Исследование комплексов L^8Yb и L^8Ca при помощи 1H , $^{13}C\{^1H\}$, HSQC, HMQC ЯМР спектроскопии показало наличие дигидропиридинового фрагмента в составе лиганда, ковалентно связанного с атомом металла, а также наличие диастереотопных протонов метиленовой группы, реализующей мостиковое связывание незатрунутого C-H активацией пиридинового и имидазольного фрагментов.

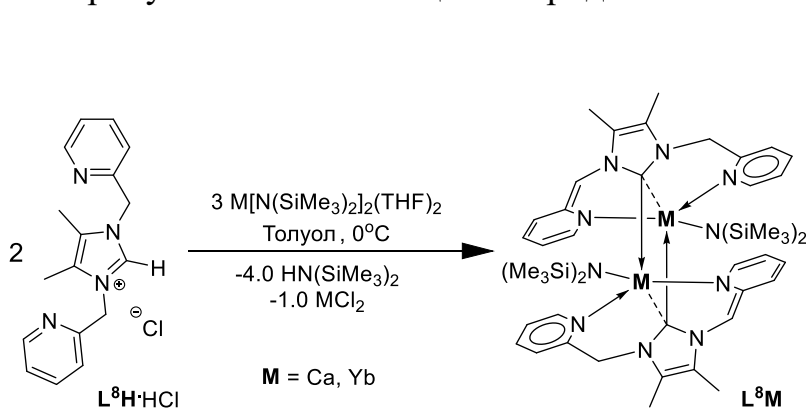


Схема 15.

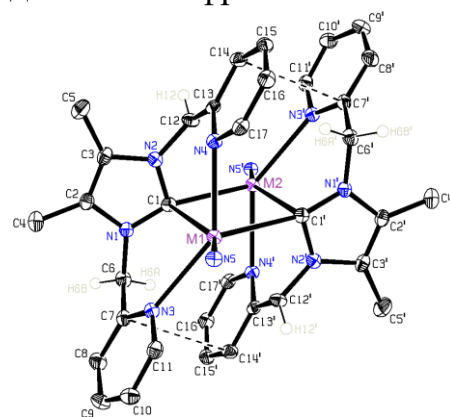


Рис. 4. Молекулярная структура комплексов L^8Yb и L^8Ca .

Монокристаллические образцы комплексов L^8Ca и L^8Yb , пригодные для РСА, были выделены из их насыщенных растворов в толуоле после хранения при температуре $-30^\circ C$. Комплексы L^8Ca и L^8Yb изоструктурны, каждый кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых молекул в асимметрической ячейке в пространственной группе $P1$. Соединения L^8Ca и L^8Yb являются центросимметричными димерами, образующимися за счёт μ^2 -мостиковой координации двух карбеновых углеродов на два катиона металла. Центральный фрагмент димера содержит плоский прямоугольный MCMC-металлоцикл с немного различающимися величинами расстояний M-C(NHC) (2.7320(18) и 2.6113(18) Å (L^8Ca); 2.753(3) и 2.614(3) Å (L^8Yb)). В молекулярных структурах L^8Ca и L^8Yb , каждый из двух карбеновых лигандов связан с металлоцентрами посредством двух M-N и одной M-C связей, образуя соответствующие димерные NCN-пинцерные комплексы (Рис. 4). Одна из пиколильных групп лиганда ($-CH_2-C_5H_5N$) подвергается депротонированию CH_2 -фрагмента анионом $N(SiMe_3)_2^-$ и перегруппировке в енамид-анион ($-CH=C_5H_4N^-$), приводя к различию расстояний M-N и увеличению длин связей C-C в одной из 2-пиколильных групп лиганда.

2.5. Исследование каталитической активности комплексов L^8Ca и L^8Yb в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования непредельных соединений.

Комплексы L^8Ca и L^8Yb впервые позволили осуществить селективное гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола фенил- и дифенилфосфином (Схема 16). Оказалось, что реакция каталитического присоединения фенилфосфина к кратным связям 1,4-дивинилбензола в присутствии 1 мольного % L^8Ca или L^8Yb при соотношении субстратов 1:1 и температуре $25^\circ C$ приводит к хемоселективному образованию макроцикла, содержащего 2 атома фосфора (4,10-дифенил-4,10-дифосфа-1,7(1,4)-добензолациклододекафан) в течение 1 часа с конверсией до 95%.

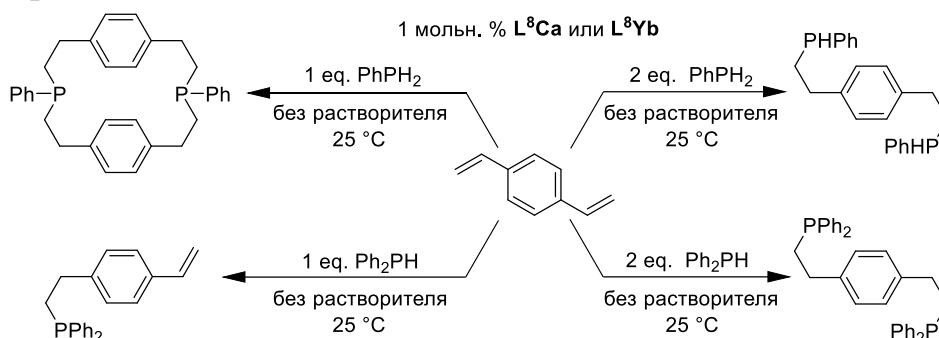


Схема 16.

Гидрофосфинирование 1,4-дивинилбензола фенилфосфином в соотношении 1:2, катализируемое L^8Ca или L^8Yb при $40^\circ C$ позволило получить продукт двойного присоединения – 1,4-бис[2-(фенилфосфино)этил]бензол за 30 минут с конверсией до 97%. В результате серии экспериментов при различных соотношениях субстратов и последующей оптимизации условий реакции было установлено, что присоединение дифенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу, катализируемое L^8Ca или L^8Yb , позволяет селективно синтезировать продукты однократного и двухкратного присоединения Ph_2PH по кратным связям. Как и в случае присоединения фенилфосфина, реакции протекают при низких загрузках предкатализатора (1 мольн. %), в мягких условиях ($40^\circ C$) и за умеренное время (1-2 ч). Строение одного из выделенных продуктов – 1,4-бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензола удалось исследовать методом рентгеноструктурного анализа полученных из $CDCl_3$ монокристаллов, который показал сходство молекулярного строения данного соединения с редкими типами бисфосфинов, применяемых в качестве лигандов для комплексов d-переходных металлов (Рис 5).

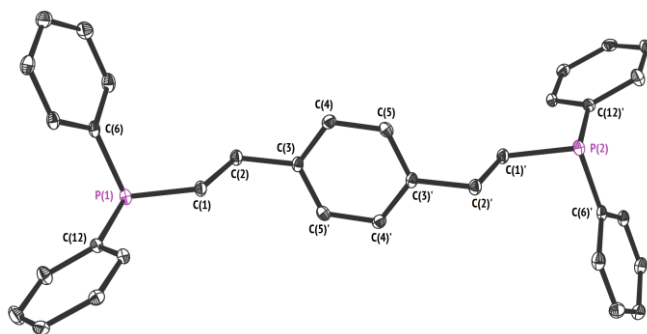


Рис. 5. Молекулярная структура бисфосфина.

Была осуществлена тандемная реакция присоединения пирролидина и дифенилфосфина к 1,4-дивинилбензолу. Реакция эквимольных количеств 1,4-дивинилбензола и пирролидина или пиперидина в присутствии 5 мольн. % L^8Ca при температуре 40 °С приводила к образованию продукта однократного присоединения за 6 часов, после чего к реакционным смесям добавляли 1 эквивалент дифенилфосфина. Через 16 часов нагревания реакционной смеси при температуре 60 °С были выделены продукты присоединения с выходами 67% в случае 1-(4-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилэтил)пирролидина и 65 % в случае 1-(4-(2-(дифенилфосфино)этил)фенилэтил)пиперидина (Схема 17).

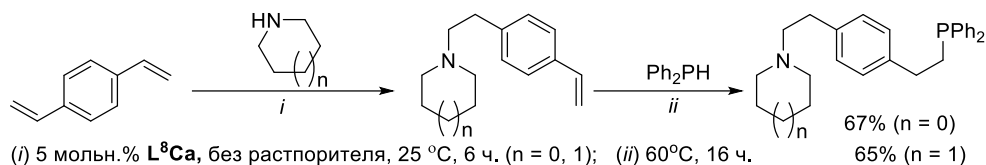


Схема 17.

Образование полученных соединений также было полностью подтверждено современными физико-химическими методами (ЯМР, ГХ-МС, элементный анализ). Осуществление тандемной реакции гидрофункционализации с использованием вторичных аминов и фосфинов продемонстрировало широкие синтетические возможности исследуемых реакций, катализируемых амидным комплексом L^8Ca , а также возможность селективного синтеза бифункциональных третичных фосфинов/аминов.

Глава 3. Экспериментальная часть

Данная глава посвящена описанию методик синтеза и методов исследования.

Выводы

1. Синтезирована серия трёх-, и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов $M[N(SiMe_3)_2]_2(L^{1-5})$ ($M = Sm, Yb$), и $M[N(SiMe_3)_2]_2(L^{6-7})_2$ ($M = Sm, Yb, Ca$), строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.
2. Синтезированы гетеролептические амидные комплексы $[L^8MN(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Yb, Ca$), на базе нового пинцерного N-функционализированного карбенового L^8 .
3. Продемонстрировано, что полученные комплексы $M[N(SiMe_3)_2]_2(NHC)_n$ ($M = Sm, Yb, Ca, n=1,2$) являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов. Комплексы $L^{1-5}M$ ($M = Sm, Yb$) и $L^{6-7}M$ ($M = Sm, Yb, Ca$) показали высокую каталитическую активность в реакциях присоединения фенил-, дифенил-, мезитил-, дициклогексилфосфинов к стиролу с исключительно высокой хемоселективностью, позволяя достигать количественных конверсий. Также

было показано, что комплекс L^6Sm) позволяет осуществлять гидрофосфинирование интернальных двойных связей стильбена и норборнена, а комплексы L^5Sm и L^5Yb позволили осуществить труднореализуемые реакции гидрофосфинирования неактивированных α -олефинов и циклогексена с достижением умеренных конверсий в мягких условиях.

4. Разработан бесхлорный атом-экономный каталитический метод синтеза первичных, вторичных и третичных фосфинов, основанный на селективной реакции гидрофосфинирования стиролов PH_3 .

5. Исследованы кинетические закономерности реакции присоединения PH_3 к стиролу, определён порядок реакции по субстратам, катализатору. Установлено, что стадией, определяющей скорость реакции, является внедрение двойной связи алкена по связи металл-фосфор. Установлено кинетическое уравнение реакции: $v = k[\text{стирол}]^1[L^6Sm]^1$.

6. Разработан новый метод синтеза вторичных алкилфосфинов R^1R^2PH , содержащих два различных заместителя при атоме фосфора.

Список публикаций по теме диссертации

1. Lapshin I.V., Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Fukin G. K., Trifonov A. A. N-Heterocyclic Carbene-Coordinated M(II) (M = Yb, Sm, Ca) Bisamides: Expanding the Limits of Intermolecular Alkene Hydrophosphination // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61. – P. 9147–9161.

2. Лапшин И. В., Черкасов А. В., Трифонов А. А. Синтез и строение хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(пиридин-2-илметил)-1H-имидазолия и 1,1'-бис(пиридин-2-илметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазола) // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2021. – Т. 10. – С. 1957–1963.

3. Lapshin I. V., Cherkasov A. V., Asachenko A. F., Trifonov A. A. Ln(II) amido complexes coordinated by ring-expanded N-heterocyclic carbenes – promising catalysts for olefin hydrophosphination // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – P. 12913–12916.

4. Lapshin I. V., Cherkasov A. V., Lyssenko K. A., Trifonov A. A. Ca^{II} , Yb^{II} and Sm^{II} Bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands: Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH_3 // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – Vol. 25. – P. 459-463.

5. Лапшин И. В., Трифонов А. А., Кисель А. А. Комплексы редко- и щелочноземельных элементов в катализе межмолекулярного гидрофосфинирования кратных связей C–C // *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. – 2019. – Т. 2, № 102. – С. 58–73.

6. Лапшин И. В., Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов, алкинов и диенов на комплексах двухвалентных лантаноидов и кальция // *Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP»*. – 20–23 ноября 2017. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 108.

7. Лапшин И. В., Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов на комплексах двухвалентных лантаноидов и кальция // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель». – 15–16 февраля 2018. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 71–72.
8. Лапшин И. В., Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов на комплексах двухвалентных лантаноидов и кальция // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – 15–17 мая 2018. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 137.
9. Лапшин И. В., Басалов И. В., Трифонов А. А. Межмолекулярное гидрофосфинирование алкенов и алкинов на комплексах кальция и двухвалентных лантаноидов // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки. – 22–23 мая 2018. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 75–76.
10. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Амидные комплексы кальция и двухвалентных лантаноидов в качестве катализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP». – 19–21 ноября 2018. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 250–251.
11. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Комплексы Ln(II) и Ca(II), содержащие карбеновые лиганды - эффективные катализаторы селективного гидрофосфинирования алкенов и алкинов фосфином (PH₃). // Всероссийская конференция "V Российский день редких земель" 14–15 февраля 2019. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 33–34.
12. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Комплексы Ln(II) и Ca, содержащие NHC лиганды – эффективные катализаторы селективного гидрофосфинирования алкенов и алкинов // Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (ChemSci-2019). – 13–17 мая 2019. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 122.
13. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Амидные комплексы Ca и Ln(II) с NHC-лигандами – эффективные катализаторы гидрофосфинирования алкенов и алкинов // XXIV Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные и математические науки). – 22-23 мая 2019. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 147–148.
14. Lapshin I. V., Trifonov A. A. Divalent lanthanides and alkaline-earth metal complexes coordinated by NHC ligands – efficient catalysts for highly regio- and chemoselective hydrophosphinations with PH₃ // 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference. – 24–28 June 2019. – Russia, Moscow. – Book of Abstracts. – P. 157.
15. Lapshin I. V., Trifonov A. A. Divalent lanthanides and alkaline-earth metal complexes coordinated by NHC ligands – efficient catalyst for highly region- and chemoselective hydrophosphinations with phosphine // ChemShip-2019/Topical Problems of Modern Chemistry International conference «Organometallic Chemistry

- Around the World» (7th Razuvaev Lectures). – 16–21 September 2019. – Russia, Nizhny Novgorod. – Book of Abstracts. – P. 111.
16. Lapshin I. V., Trifonov A. A. Divalent ytterbium, samarium and calcium complexes coordinated by NHC ligands – versatile catalysts for highly region- and chemoselective hydrophosphinations // International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019». – 18–22 November 2019. – Russia, Moscow. – Book of Abstracts. – P. 185.
17. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Амидные комплексы двухвалентных лантаноидов, содержащие координированные ННС-лиганды с расширенным циклом // Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020». – 10–27 ноября 2020. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 832.
18. Лапшин И. В., Селихов А. А. Трифонов А. А. Комплексы редкоземельных металлов и кальция в каталитическом образовании связей С-С и С-Р // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – 11–13 ноября 2020. – Россия, Казань. – Сборник тезисов. – С. 10.
19. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Изоструктурные комплексы кальция и двухвалентного иттербия с гемилабильными пинцерными ННС-лигандами // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – 11–13 ноября 2020. – Россия, Казань. – Сборник тезисов. – С. 125.
20. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Новые изоструктурные комплексы Са и Yb(II) с гемилабильным ННС-лигандом пинцерного типа // XXV Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки. – 10–13 ноября 2020. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 167–168.
21. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Комплексы кальция и иттербия(II) с гемилабильным пинцерным ННС-лигандом // Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021». – 12–23 апреля 2021. – Россия, Москва. – Сборник тезисов. – С. 629.
22. Лапшин И. В., Трифонов А. А. Комплексы кальция и иттербия(II) с пинцерным гемилабильным N-гетероциклическим карбеновым лигандом // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – 20–22 апреля 2021. – Россия, Нижний Новгород. – Сборник тезисов. – С. 87.
23. Lapshin I. V., Trifonov A. A. Calcium, ytterbium(II) and samarium(II) bis(amido) complexes coordinated by NHC ligands – versatile catalysts for hydrophosphinations with PH₃ // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». – 6–10 September 2021. – Russia, Saint Petersburg. – Book of Abstracts. – P. 261.