

УТВЕРЖДАЮ

директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук,



академик РАН, профессор Федюшкин И.Л.

« 06 » июля 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук

Диссертация «Амидные комплексы Sm(II), Yb(II), Ca(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов» выполнена в лаборатории Металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Лапшин Иван Вадимович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук в Металлокомплексного катализа в должности стажера-исследователя и младшего научного сотрудника.

К настоящему моменту соискатель закончил обучение в очной аспирантуре (срок обучения с 01.10.2017 по 30.09.2021 г) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук по специальности 1.4.8 (02.00.08) – Химия элементоорганических соединений.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2021 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научный руководитель – д.х.н. Трифонов Александр Анатольевич, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

По итогам обсуждения сделано следующее заключение:

Выполненную соискателем квалификационную работу оценить как законченную и отражающую высокий уровень постановки соискателем задач и проведения им исследований.

Личное участие соискателя состоит в получении преобладающей части представленных результатов, а также их осмыслении и анализе.

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований не вызывает сомнений. В ходе выполнения диссертационной работы Лапшина И.В. были использованы современные методологические приёмы и методики международного уровня. Объектом исследования являются металлорганические соединения, которые обладают высокой реакционной способностью, чувствительны к кислороду и влаге, поэтому манипуляции,

связанные с их синтезом и выделением выполнялись с использованием техники Шленка и главбокса. Состав и строение новых соединений были установлены с использованием спектральных (ИК, ЯМР), рентгеноструктурных (РСА) методов и были подтверждены элементным анализом. Эксперименты поставлены и выполнены методически грамотно, результаты строго обоснованы.

Новизна и ценность научной работы соискателем, заключается в следующем:

- Синтезирована серия новых трёх-, и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($M = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{1-5}$) и $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($M = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{6-7}$); строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.
- Разработан метод синтеза гетеролептических амидных комплексов $[\text{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Yb}, \text{Ca}$) с новым пинцерным карбеновым лигандом L^8 и исследовано их строение методами мультядерной ЯМР спектроскопии и РСА.
- Продемонстрировано, что комплексы $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})$ ($M = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{1-5}$) и $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_2$ ($M = \text{Sm}(\text{II}), \text{Yb}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{NHC} = \text{L}^{6-7}$) и $[\text{L}^8\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Yb}$) являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования стирола, α -метилстирола, стильбена, норборнена. Комплекс самария $\text{Sm}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{L}^5)$, 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 $[\text{L}^8\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ показал высокую эффективность и селективность в гидрофосфинировании 1,4-дивинилбензола.

- Разработаны эффективные катализаторы межмолекулярного гидрофосфинирования стиролов RN_3 . Продемонстрировано, что данный подход позволяет селективно получать первичные, вторичные и третичные фосфины.
- Исследованы кинетические закономерности реакции присоединения стирола к RN_3 , определён порядок реакции по субстратам, катализатору, установлены факторы, влияющие на скорость и определяющие высокую хемоселективность протекания реакций последовательного алкилирования RN_3 .
- Разработан новый метод синтеза вторичных алкилфосфинов $\text{R}^1\text{R}^2\text{PN}$, содержащих два различных заместителя при атоме фосфора.

На основании вышесказанного можно заключить, что тема диссертационной работы соответствует заявленной специальности 1.4.8 (02.00.08) – Химия элементоорганических соединений, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений (химические науки) и полностью отражают их специфику.

Основная составляющая результатов диссертационной работы изложена в открытой печати в виде 4 статей в ведущих рецензируемых журналах:

- 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 // *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 9147–9161
- 2) Lapshin I. V., Cherkasov A. V., Trifonov A. A. Synthesis and structures of 4,5-dimethyl-1,3-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1H-imidazolium chloride and 1,1'-bis(pyridin-2-ylmethyl)-2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) // *Russ. Chem. Bull.* **2021**, *70*, 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 // *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 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 PH₃ // *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 459

Материалы диссертации докладывались на XXIII, XXIV, XXV Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, Россия, 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, 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» (Москва 2019), 5-й Европейской конференции по неорганической химии (Москва 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва 2019.), Международной конференции «Металлоорганическая химия со всего мира (7-е Разуваевские чтения)» (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).

Заключение принято на заседании научного семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук. Присутствовало на заседании 40 чел. из них членов ученого совета 10 чел., докторов наук – 11 чел., кандидатов наук – 10 чел. Результаты открытого голосования: «за» – 40 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет; протокол заседания № 1 от «05» июля 2022 г.

Председатель научного семинара, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории Металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

«05» июля 2022 г.



Любов Д.М.

Контактная информация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН 603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49, Любов Дмитрий Михайлович. Тел. +7 920 2994927. E-mail: luboffdm@rambler.ru

Подпись Любова Д.М. заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН

к.х.н.



Шальнова К.Г.