

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

Научный доклад об основных результатах подготовки
научно-квалификационной работы (диссертации) по теме
**«Ключевое значение лабильности связи металл-лиганд
в формировании активных центров в каталитических системах
на основе палладия»**

02.00.03 – Органическая химия

Квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь.»

Исполнитель:
Еремин Дмитрий Борисович

Научный руководитель:
член-корр. РАН, д.х.н.
Анаников В.П.



Заведующий лабораторией:
член-корр. РАН, д.х.н.
Анаников В.П.

Москва – 2018



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

**Ключевое значение лабильности связи металл-лиганд
в формировании активных центров
в каталитических системах
на основе палладия**

02.00.03 – Органическая химия

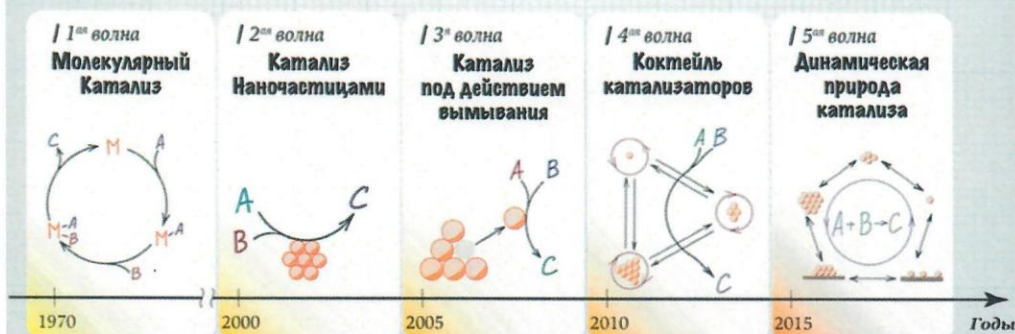
Еремин Дмитрий Борисович

Научный руководитель:
член-корр. РАН, д.х.н., Анаников В.П.

Москва – 2018



Динамическая природа каталитических систем



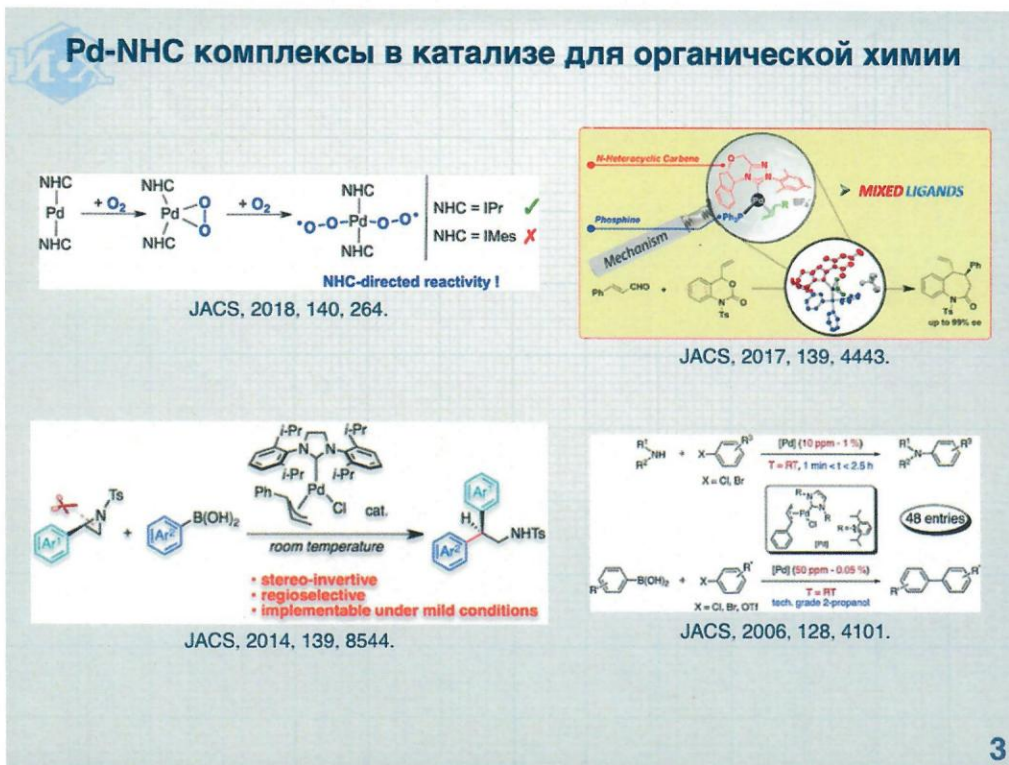
Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 346, Pp. 2-19.

2

За последние несколько десятилетий металлокомплексный катализ оказал существенное влияние на органическую химию. Применение комплексов переходных металлов позволило открыть множество новых реакций, что способствует непрерывному развитию промышленных технологий, тонкого органического синтеза и химической науки в целом. На пути к созданию идеального катализатора одним из основных шагов является изучение механизма химического превращения.

На начальном этапе, явлению катализа приписывали относительно простую последовательность взаимопревращений в координационной сфере металла. Однако примерно с 2000-ых годов мощными толчками в развитии механистических представлений стали катализ наночастицами и катализ под действием вымывания, известного в литературе, как личинг.

Некоторые реакции протекают за счет существования нескольких типов активных центров одновременно, что было представлено в виде концепции «коктейля» катализаторов. Однако в последние годы все большее число научных исследований демонстрирует важность принятия в расчет большего числа факторов: эффект растворителя, гетерогенность процесса, побочные равновесия в растворе и многое другое. Данный факт можно по праву считать становлением новой эры, заключающейся в динамической природе катализа.



Многообразие существующих катализаторов на основе переходных металлов велико. В данной работе мы остановили свое внимание на комплексах палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Они очень активно применяются в последние годы и на их основе было разработано множество новых реакций, а также усовершенствованы методики проведения практически значимых превращений.



Pd-NHC комплексы в катализе для органической химии

- Стабильные комплексы
- Прочное связывание с NHC лигандом
- Молекулярные гомогенные катализаторы
- Нейтрально заряженные интермедиаты реакций

4

Ключевыми особенностями NHC комплексов является образование стабильных комплексов за счет прочного связывания с NHC лигандом. Эти комплексы считаются истинно гомогенными катализаторами, а интермедиаты реакций обычно изображаются в виде нейтрально заряженных частиц.

Что мы наблюдаем на практике?

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{I} + \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{n-Bu} \xrightarrow[\text{DMФА, 100 }^\circ\text{C}]{\text{Et}_3\text{N, Pd/NHC}} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{n-Bu}$$

3 %	1 %	0.5 %	0.1 %	0.01 %	0.001 %

5

В качестве отправной точки мы взяли реакцию Мизороки-Хека при использовании в качестве катализатора диметилбензимидазольного комплекса йодида палладия с пиридиновым солигандом. Во всех случаях реакция прошла с хорошими выходами, однако даже невооруженным глазом видно, что каталитическая система ведет себя неодинаково.



Цель работы

Доказать динамическую природу каталитической системы в реакции Мизороки-Хека при использовании комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.

6

Таким образом целью данной работы является доказательство динамической природы каталитической системы в реакции Мизороки-Хека при использовании комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.



Возможности изучения низких концентраций



Чувствительность: $10^{-5} - 10^{-18}$ М

Точность определения: 0.5 ppm

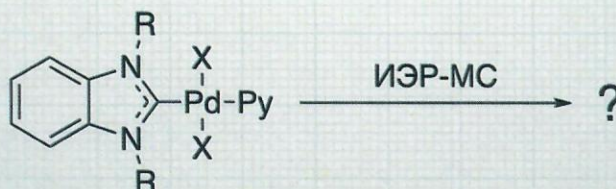
Mendelev. Commun. 2015. V. 25, Pp. 454-456.

7

Так как концентрационный диапазон катализатора, интермедиатов реакций, а также прочих минорных компонент, участвующих в равновесиях, достаточно низки, одним из наиболее подходящих методов исследования является масс-спектрометрия. В случае применения масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением и времяпролетным детектированием чувствительность метода может достигать 10^{-18} М, при точности определения точной массы на уровне 0.5 ppm.



Чего ожидать в масс-спектре?



1a: X = I; R = Me

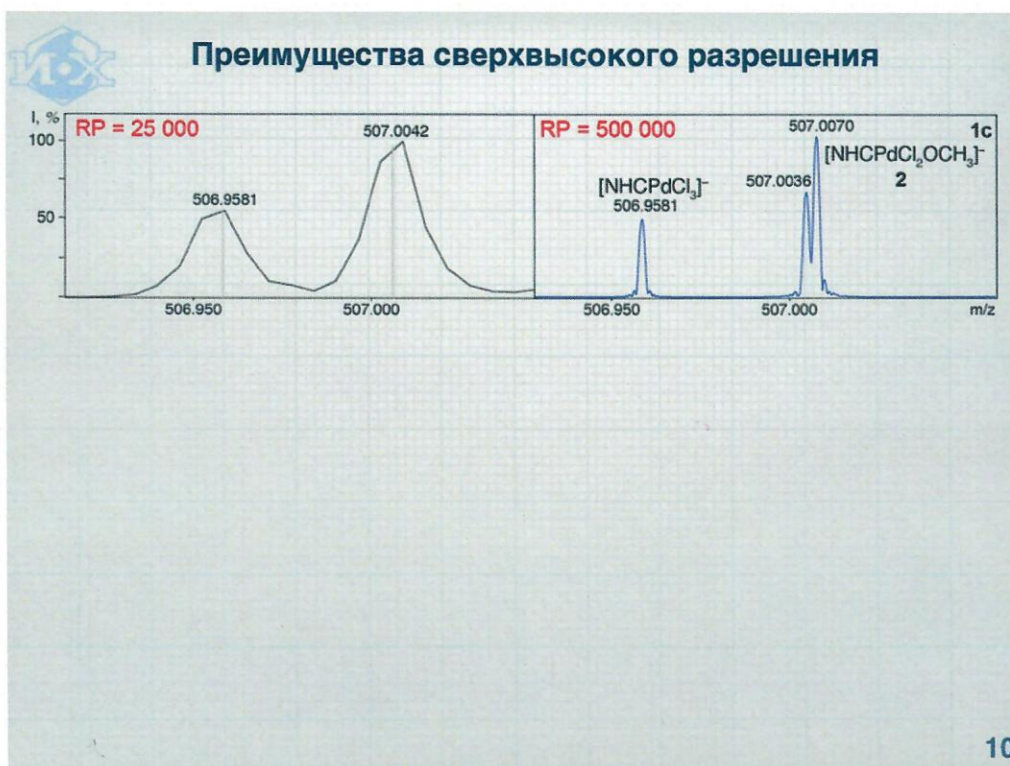
1b: X = Br; R = Bn

1c: X = Cl; R = Bn

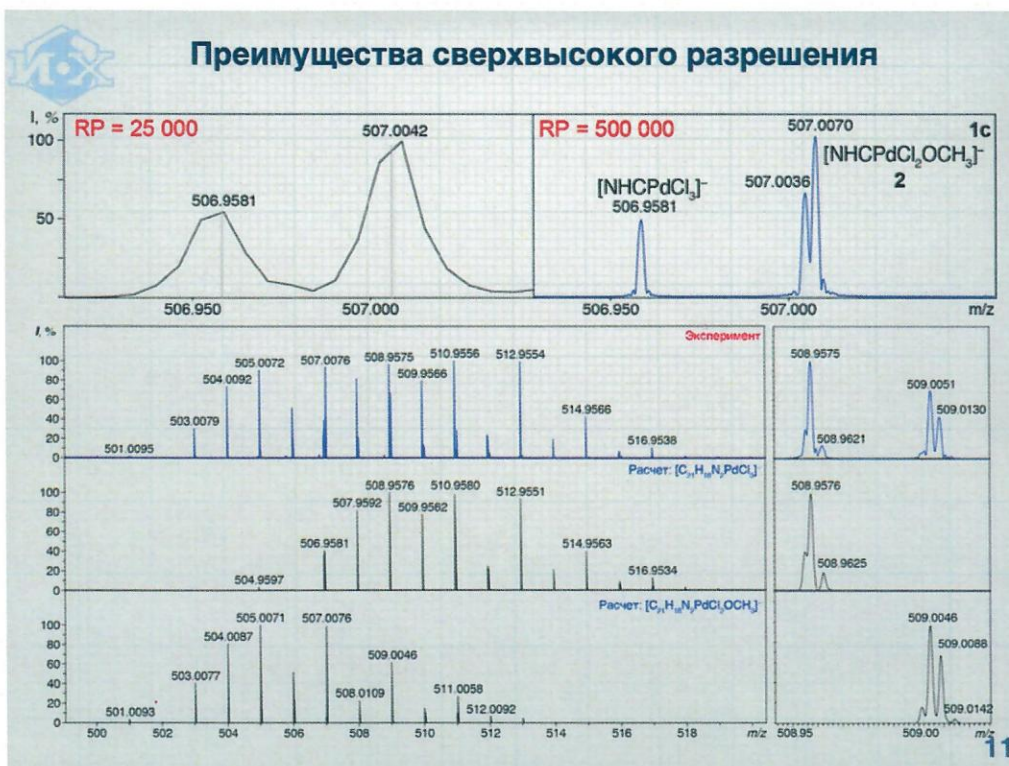
Исследование мы начали с изучения процесса восстановления и активации модельных комплексов. Обычно, при описании соединения приводятся данные масс-спектрометрии, однако многие соединения дают множество сигналов в масс-спектре, которые зачастую могут приоткрывать завесу тайны важных химических процессов. И так, чего же ожидать в масс-спектре модельных комплексов.



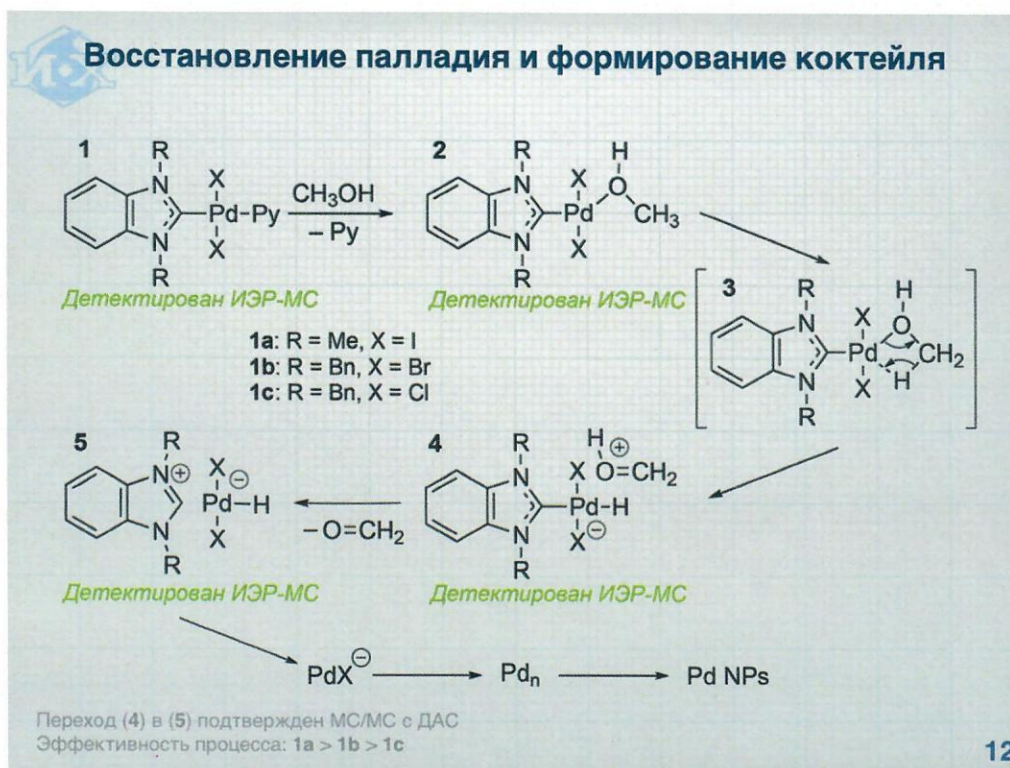
В качестве растворителя был выбран метанол. С одной стороны он нередко применяется в качестве реакционной среды за счет своих хороших восстановительных свойств, а с другой это распространенный и удобный растворитель для масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. При регистрации спектра комплекса **1a** в положительном режиме интенсивные сигналы действительно соответствуют непосредственно комплексу и образуются либо за счет потери йодид аниона, либо за счет ассоциации с катионом натрия. Однако наибольший интерес вызвали прочие сигналы, как в положительном, так и отрицательном режимах. Ко всему прочему, падение интенсивности сигналов по прошествии 90 минут с момента пробоподготовки и регистрации первого спектра, а так же наличие сигналов ионов, не содержащих NHC лиганда потребовали более детального анализа полученных данных.



Одним из важных параметров масс-спектрометрии является разрешающая способность. Помимо точной массы, идентификация некоторых ионов проводилась благодаря их тонкой изотопной структуре. С одной стороны, если выбрать два отдельно взятых сигнала, то разрешающая способность 25000 может быть и достаточна, хотя при разрешающей способности 500000 характерное изотопное щепление более наглядно позволяет отличить два иона.



Но с другой стороны, при расшифровке сложных, не всегда хорошо разрешающихся сигналов масс-спектрометрии ион-циклотронного резонанса была более надежным методом идентификации ионов за счет дополнительного подтверждения состава по тонкой изотопной структуре.



12

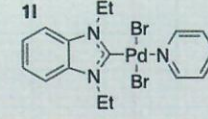
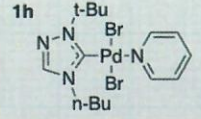
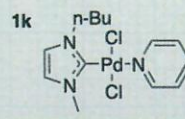
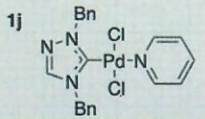
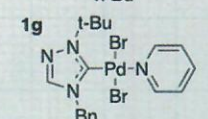
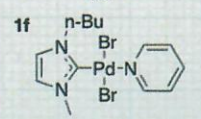
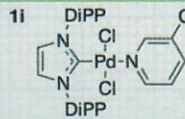
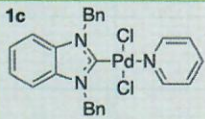
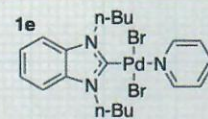
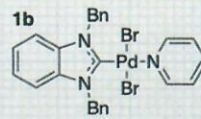
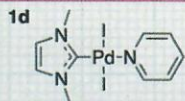
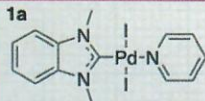
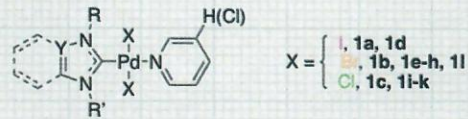
Таким образом, при изучении масс-спектров модельных соединений был выявлен механизм активации NHC комплексов палладия, который приводит к формированию коктейля Pd-содержащих частиц в растворе. На первом этапе происходит обмен лиганда (пиридина) на метанол с образованием комплекса **2**, после чего происходит перенос гидрида на атом палладия и образуется анионный комплекс **4**, который в последствии диссоциирует по связи NHC-Pd и образуется свободный гидрид палладия, который в следствии элиминирования HX восстанавливается и затем может агломерировать.

Переход из **4** в **5** был так же подтвержден с помощью тандемной масс-спектрометрии с диссоциацией, активируемой соударениями. А механизм в целом подтвердили экспериментами с метанолом, дейтерированным по разным положениям.

Стоит отметить, что ДМФА все же является более распространенным растворителем с мягкими восстановительными свойствами, однако в масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением он практически не применяется. Мы все же предприняли попытку изучения активации комплексов в ДМФА. Несмотря на отсутствие промежуточного интермедиата координации ДМФА к палладию общая картина сохранилась прежней и, очевидно, наибольший интерес вызвал нестабилизированный анионный гидрид палладия.



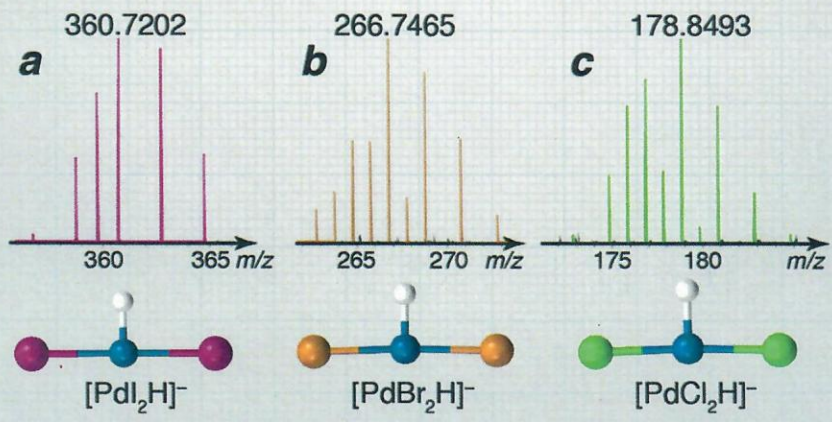
Нестабилизированные гидриды палладия



Общность механизма, приводящего к образованию гидрида была подтверждена на 12 комплексах с бензимидазолными, имидазольными и триазольными лигандами, содержащими различные заместители при атомах азота, а также с различными галогенидами при атоме палладия.



Нестабилизированные гидриды палладия



В спектрах всех без исключения комплексов наблюдались сигнал соответствующего гидрида, что однозначно подтверждается точной массой и характерной изотопной картиной.

В дополнение к имеющимся экспериментальным данным был проведен расчет возможных геометрий. Из 10 возможных структурных и геометрических изомеров наиболее стабильным оказался T-образный гидрид палладия, что хорошо согласуется с предложенным механизмом активации комплексов.

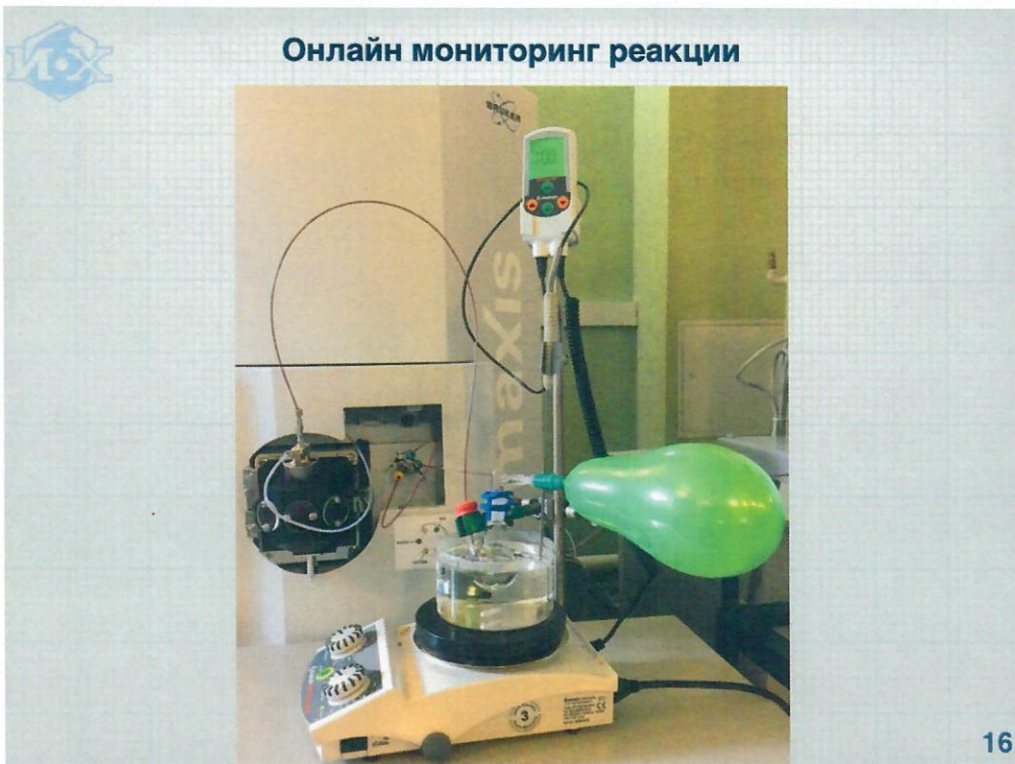


Следующим шагом стало изучение механизма реакции Мизороки-Хека при использовании в качестве предшественника катализатора представленных ранее NHC комплексов палладия.

Для реализации поставленной задачи был адаптирован подход, заключающийся в передавливании реакционной смеси из колбы по капилляру в источник ионизации за счет избыточного давления, создаваемого двухслойным шариком с аргоном.

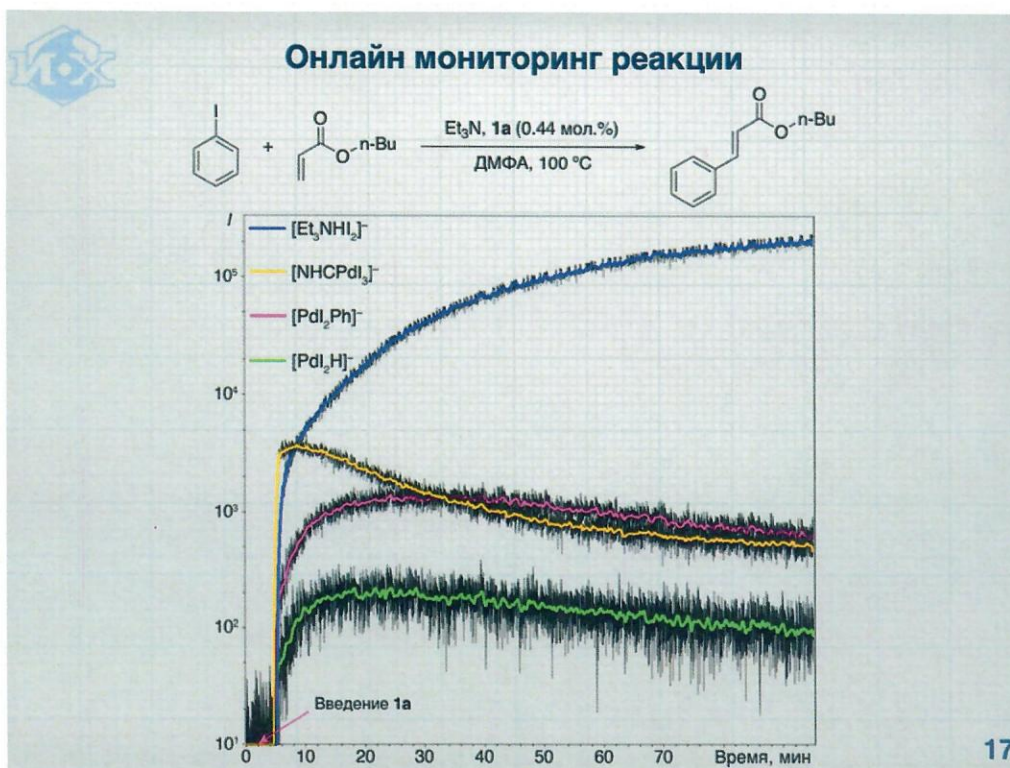


Онлайн мониторинг реакции




16

Реальная экспериментальная установки выглядит следующим образом. В результате реакция, проводимая при повышенной температуре, напрямую и без разбавления поступает в прибор.



Первой модельной системой стала реакция йодбензола с бутил акрилатом в присутствии триэтиламина. Мониторинг проводился в режиме отрицательных ионов. После введения в реакцию смесь раствора комплекса палладия основным сигналом стал анион NHC-PdI_3^- , который стал расходоваться описывая кинетику предшественника катализатора, при этом два ключевых интермедиата реакции: продукт окислительного присоединения и гидрид палладия не содержали NHC лиганда. Наблюдаемую же соль триэтиламмония можно считать показателем глубины протекания реакции.



Применение комплексов в реакции Хека

Условие	Катализатор	Основание	Растворитель	[PdX ₂ H] ^{-a}	Выход, % ^b
1 ^b	1a	Et ₃ N	MeOH	Интенсивный	7
2 ^e	1a	Et ₃ N	MeOH	Интенсивный	0
3 ^г	1a	Et ₃ N	DMFA	Интенсивный	44
4 ^г	1a	NaOAc	DMFA	Интенсивный	11
5 ^г	1a	K ₂ CO ₃	DMFA	Интенсивный	23
6 ^г	1b	K ₂ CO ₃	DMFA	Детектирован	2
7 ^d	1a	K ₂ CO ₃	DMFA	Детектирован	3
8 ^d	1a	K ₂ CO ₃	ТГФ	Детектирован	Следы
9 [*]	1a	K ₂ CO ₃	DMFA	Детектирован	Следы
10 [*]	1b	K ₂ CO ₃	DMFA	Детектирован	Следы
11 ^г	1a	K ₂ CO ₃	Толуол	Нет сигнала	0

^a [PdX₂H]⁻ сигнал детектирован в реакции с 0.44 мол.% катализатора: интенсивный = хорошая интенсивность, детектирован = надежное обнаружение и нет сигнала = не обнаружен.

^b ГХ-МС выход бутил циннамата.

Реакция бутил акрилата с йодбензолом при: ^b 70 °С; ^г 100 °С; ^d 65 °С.

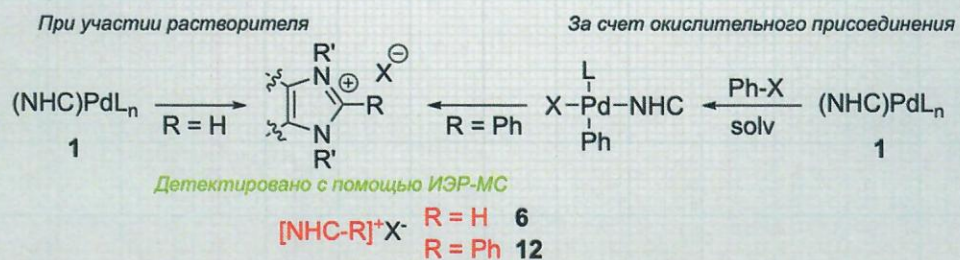
Реакция бутил акрилата с бромбензолом при: ^e 70 °С; ^{*} 100 °С.

Далее были проварьированы различные условия: растворители, основания, температура, предшественники катализатора и во всех случаях протекание реакции сопровождалось образованием лишь безлигандных интермедиатов.



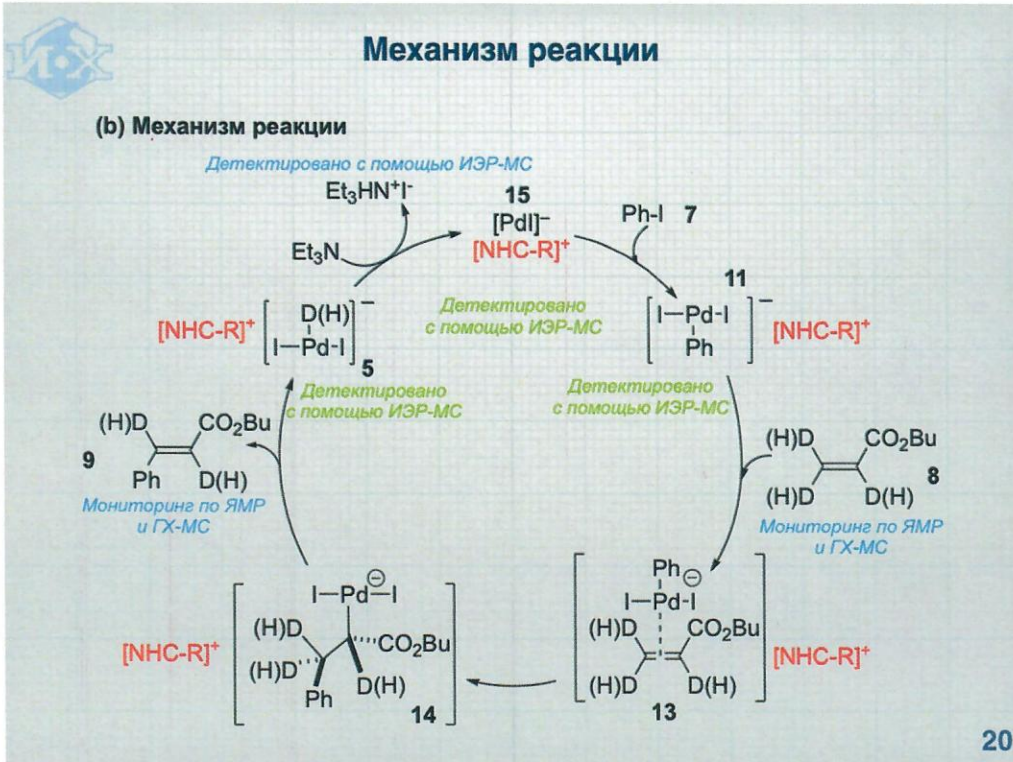
Механизм реакции

(а) Генерация [NHC-R]⁺



19

Анализ реакционной смеси в положительном режиме выявил лишь наличие азолиевых катионов: протонированного пролиганда и продукта фенилирования NHC арилгаллогенидом. Таким образом можно предположить, что азолиевые катионы выступают стабилизаторами анионной формы безлигандного катализатора.



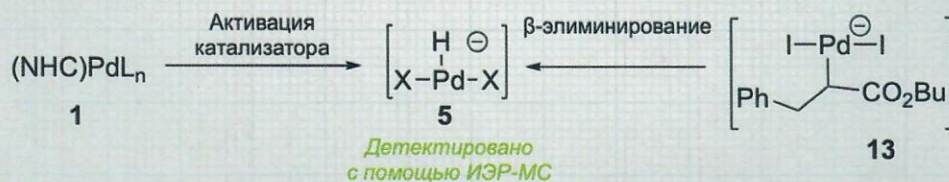
Механизм реакции Мизороки-Хека в данных условиях можно считать анионным, где активная форма Pd начиная с гидрода сперва восстанавливается, затем претерпевает окислительное присоединение, координацию алкена, миграционную внедрение и β -гидридное элиминирование с регенерацией гидрода палладия.

Данный механизм так же был подтвержден экспериментами с бутил акрилатом- d_3 и в дейтеро-растворителях.

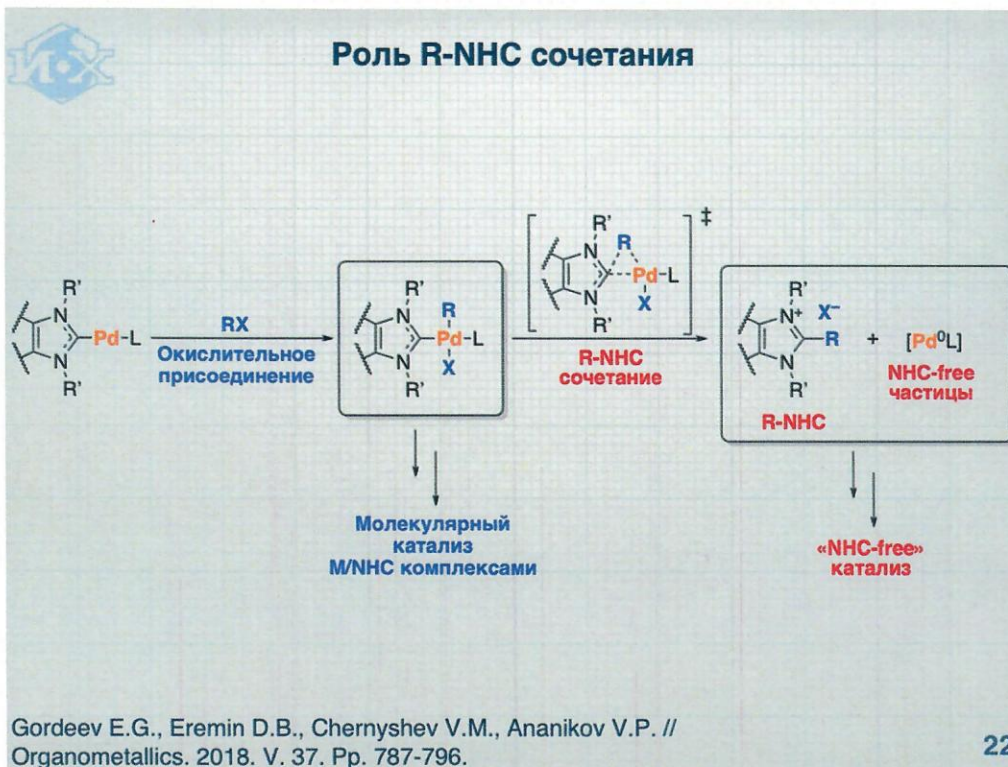


Механизм реакции

(с) Образование гидрида палладия

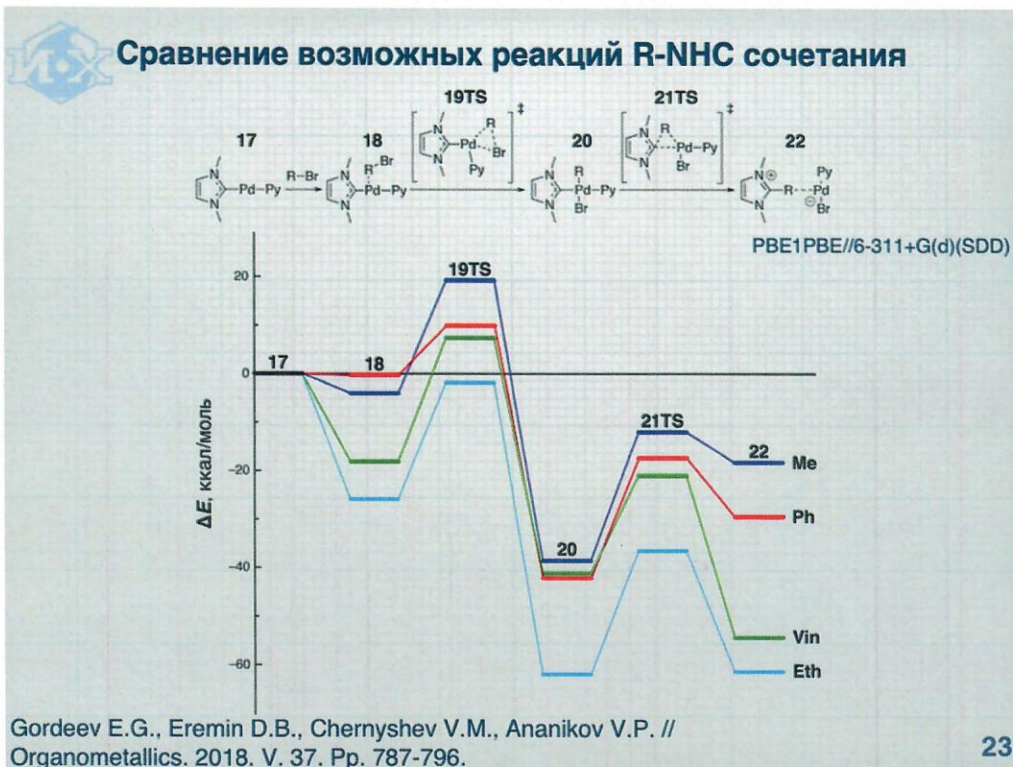


Таким образом нестабилизированный гидрид палладия с одной стороны образуется в результате активации предшественника катализатора, а с другой стороны после β -гидридного элиминирования в ходе реализации каталитического цикла.



Окислительное присоединение, как мы видим, в данной каталитической системе происходит и к комплексу палладия с NHC лигандом, что в результате можно рассматривать как молекулярный механизм, однако зарегистрировать интермедиаты с NHC лигандом ни в одном случае так и не удалось. С другой стороны во всех случаях наблюдается побочная реакция R-NHC сочетания, в результате которой получается азолиевая соль и безлигандные частицы палладия.

Эту стадию мы решили рассмотреть отдельно.



23

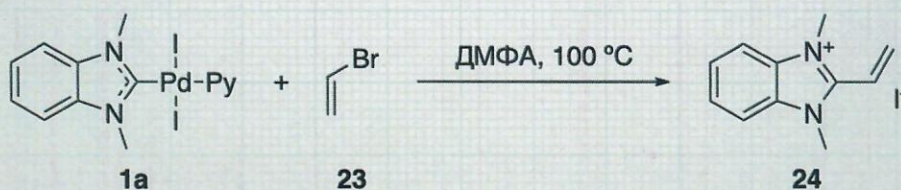
В окислительном присоединении R-X к нуль-валентному комплексу палладия могут участвовать субстраты различной природы. На данном этапе сравнивались 4 основные группы: Me, Ph, Vin и Eth.

Нульвалентный комплекс палладия координирует R-Br, а затем происходит окислительное присоединение. Наименьший активационный барьер наблюдается для бромбензола, что хорошо согласуется с литературными данными. Следом за окислительным присоединением протекает R-NHC сочетание. Все активационные барьеры не велики и лежат в пределах 20 – 27 ккал/моль.

В мониторинге реакции Мизороки-Хека мы хорошо видим образование NHC-Ph, а основываясь на теоретических данных наибольший интерес вызывает NHC-Vin сочетание, термодинамически существенно более выгодное.



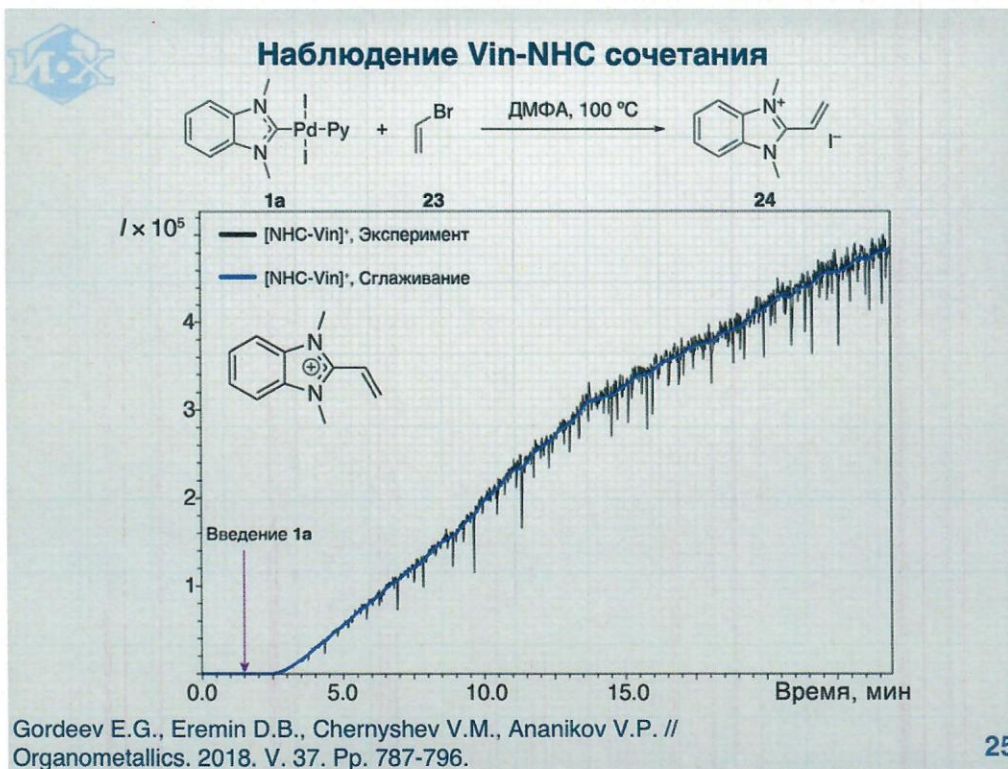
Наблюдение Vin-NHC сочетания



Gordeev E.G., Eremin D.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // Organometallics. 2018. V. 37. Pp. 787-796.

24

Для изучения NHC-Vin сочетания мы взяли следующую модельную систему: комплекс **1a**, уже хорошо зарекомендовавший себя в онлайн изучении механизма, винил бромид и проведем мониторинг в ДМФА при 100 °С.

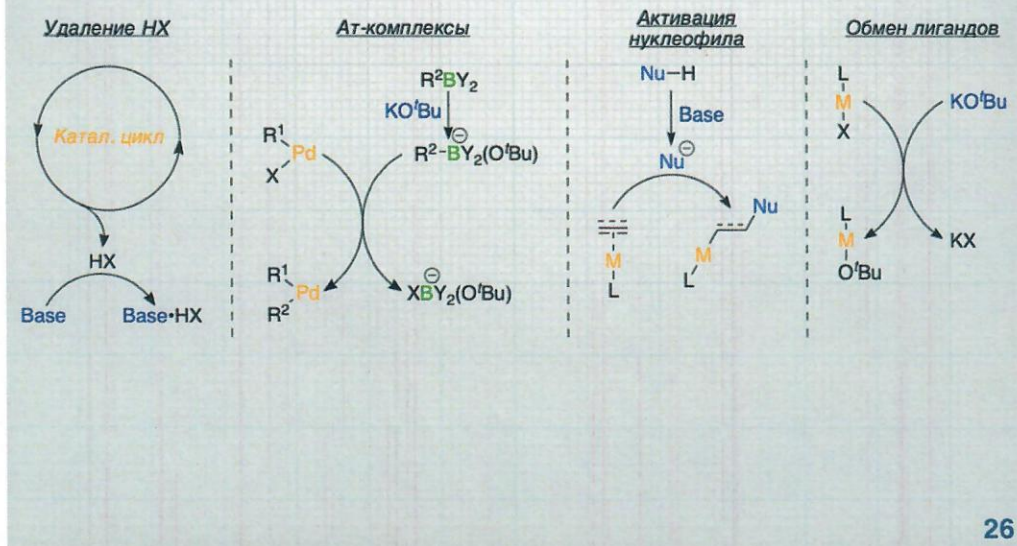


25

С поправкой на скорость движения раствора по капилляру реакция целевого NHC-Vin сочетания начинается сразу же после введения в систему раствора комплекса. Реакция протекает очень хорошо, что полностью согласуется с данными квантово-химических расчетов. К сожалению, выделить продукт **24** в индивидуальном виде не удалось, так как активированная двойная связь мгновенно вступает в реакцию полимеризации.

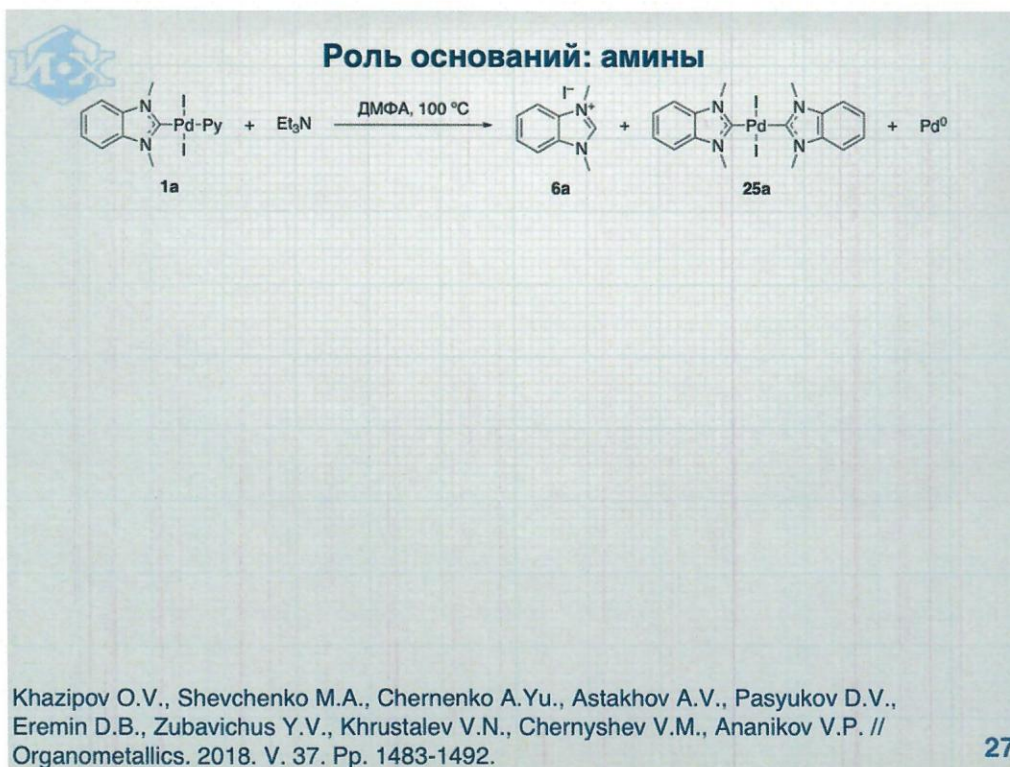


Роль оснований



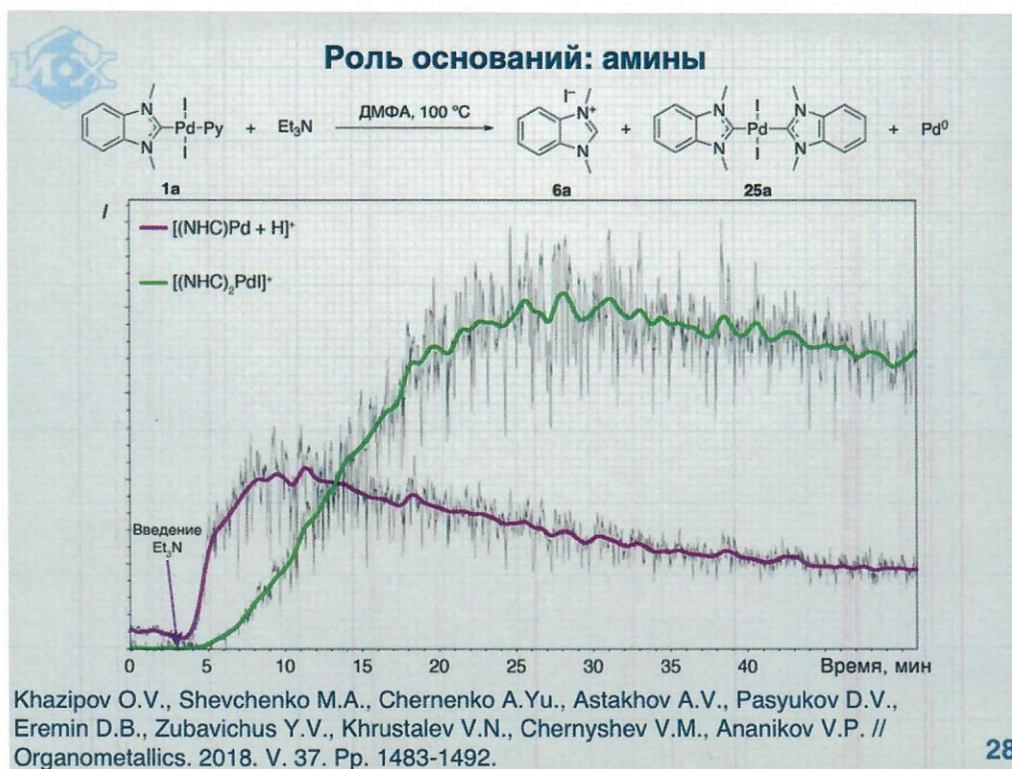
26

Неотъемлемым атрибутом большинства Pd-катализируемых реакций являются основания. Предположительно они участвуют в активации, или же непосредственно в каталитическом цикле. Однако лишь ограниченное количество работ посвящены отдельному изучению взаимодействия комплексов с основаниями.

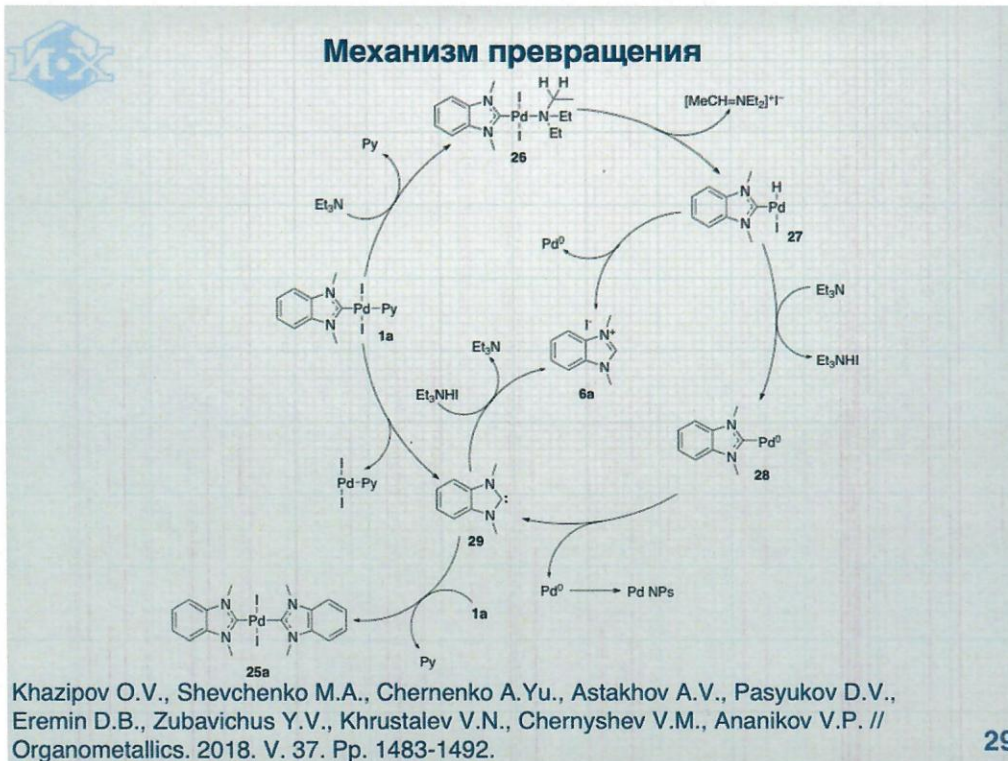


27

Свое изучение роли оснований мы начали с аминов и в качестве модельной системы взяли комплекс **1a** и триэтиламин. И наблюдали их взаимодействие уже отработанной методикой онлайн мониторинга реакций.



В результате в системе мгновенно происходит восстановление палладия до нуль-валентного состояния, что однозначно подтверждается интермедиатной кривой соответствующего иона. Параллельно с этим происходит образование дикарбенового комплекса, что ранее в литературе описано не было. Со временем дикарбеновый комплекс начинает расходоваться, что приводит к образованию безлигандного Pd и эквивалентного количества бензимидазолиевой соли.



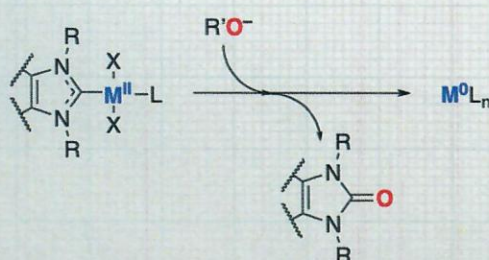
29

Наиболее вероятно механизм данного превращения реализуется следующим образом: пиридин в комплексе замещается на триэтиламин и происходит образование гидроида палладия, после чего либо реализуется ранее изложенный процесс высвобождения палладия и азолиевой соли, либо триэтиламин снимает HI что приводит к образованию нуль-валентного NHC комплекса. Этот комплекс может диссоциировать, давая безлигандный палладий и карбен. Карбен при взаимодействии с исходным комплексом и образует дикарбеновый комплекс **25a** в исключительно *транс*-конфигурации.



Роль оснований: O-основания

Восстановление металла и удаление NHC лиганда, промотируемое основанием



Деактивация молекулярной формы M/NHC

Активация «NHC-free» катализа

$M = Pd, Ni$

$R'O^-$ основание = KOH, NaOH, K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , $t-BuOK$, $t-BuONa$, etc.

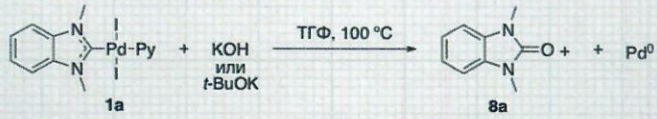
Chernyshev V. M., Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Yu., Astakhov A. V., Eremin D. B., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Ananikov V. P. // Chem. Sci. 2018.
DOI: 10.1039/c8sc01353e.

30

Другая группа часто используемых оснований – O-основания. В результате взаимодействия O-оснований, таких как: гидроксиды, карбонаты и трет-бутилалаты с комплексами палладия нами была обнаружена новая реакция прямого образования азолонов из NHC-комплексов.



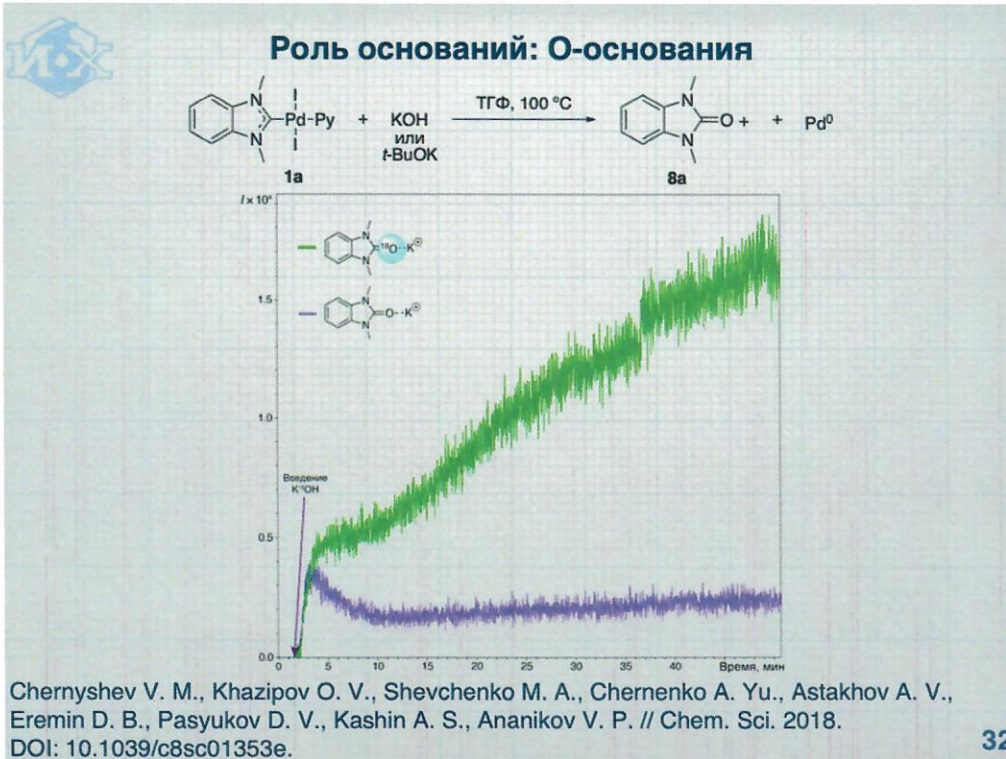
Роль оснований: O-основания



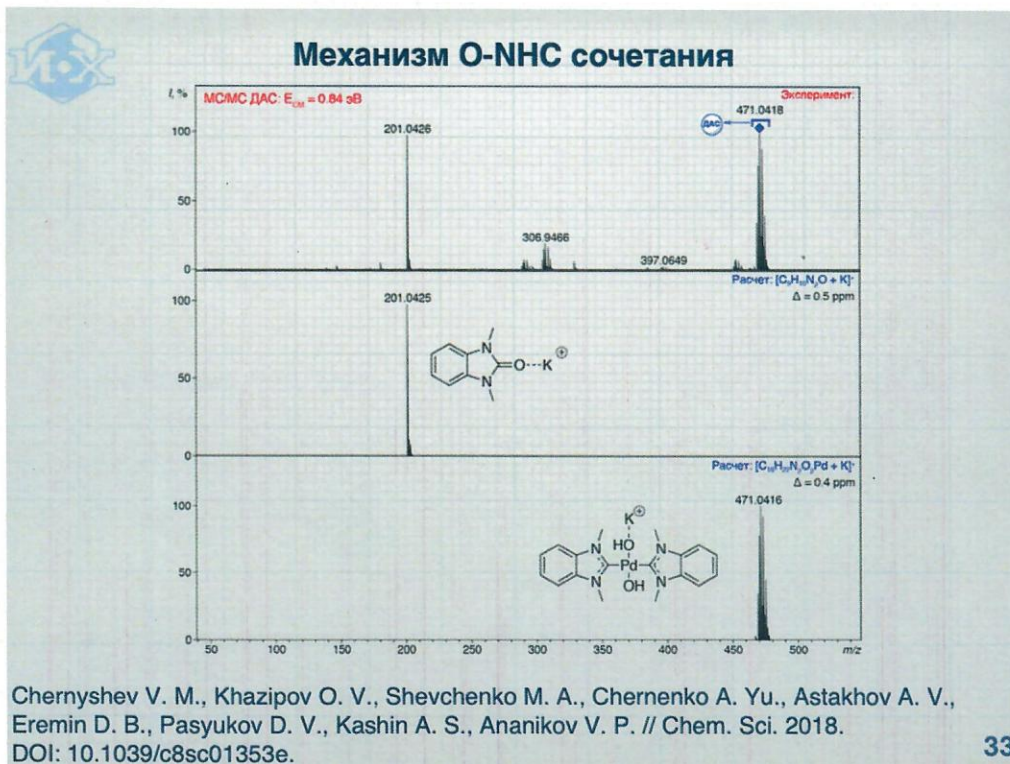
Chernyshev V. M., Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Yu., Astakhov A. V., Eremin D. B., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Ananikov V. P. // Chem. Sci. 2018.
DOI: 10.1039/c8sc01353e.

31

Эту новую реакцию мы также изучили с применением онлайн МС мониторинга на примере взаимодействия комплекса **1a** с KOH и *t*-BuOK.

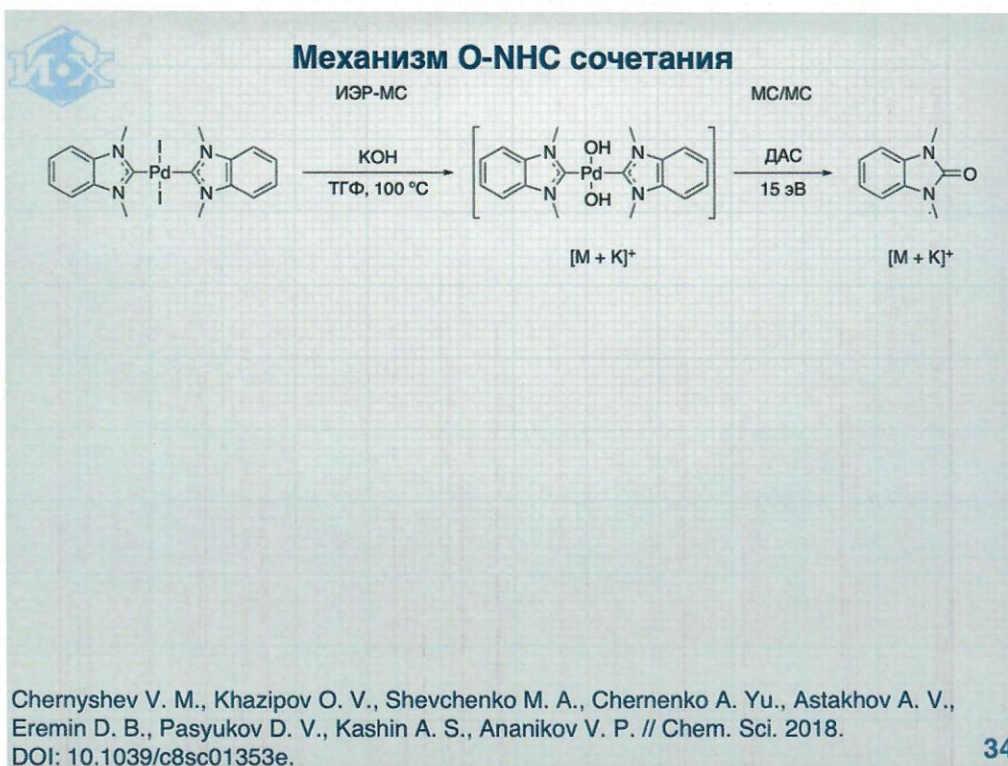


После начала нагрева в систему, содержащую комплекс вводится раствор основания, что мгновенно сопровождается образованием соответствующего азолон. При этом, если взять ¹⁸O меченое основание мы получаем ¹⁸O-меченый азолон. Это однозначно доказывает, что источником кислорода в азолоне является именно основание.

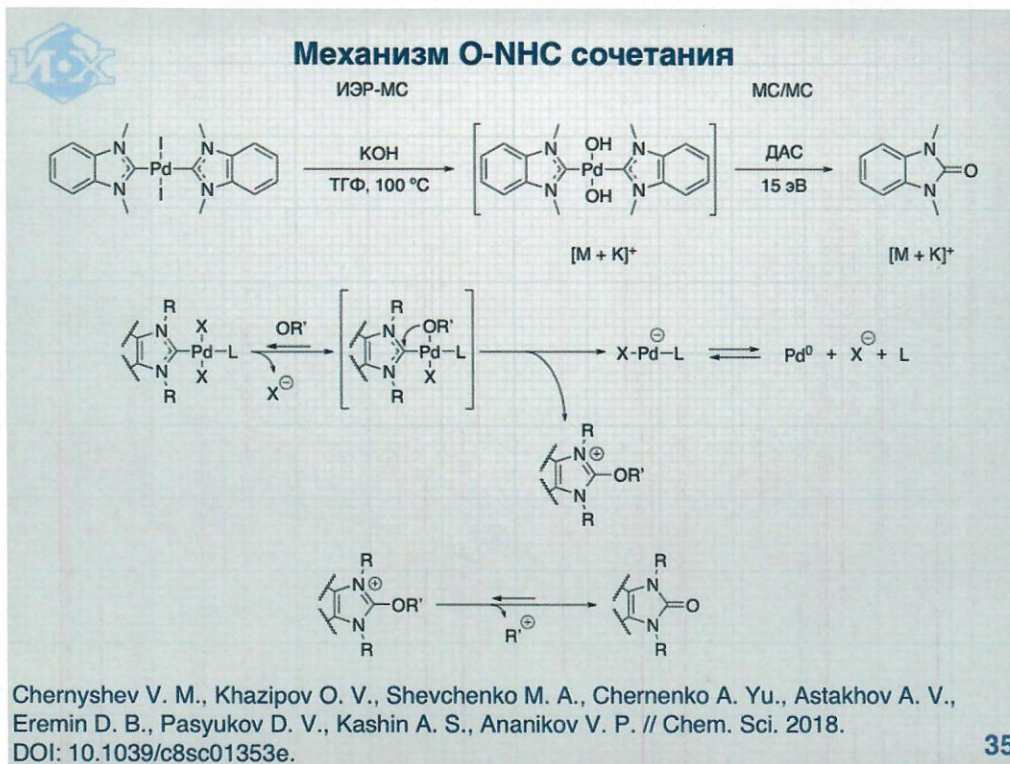


33

При мониторинге образования азолонa из дикарбенового комплекса мы зафиксировали интермедиаты – гидроксильные комплексы палладия. При использовании тандемной масс-спектрометрии с диссоциацией, активируемой соударениями, основным каналом фрагментации является именно образование азолонa.



Механизм данного превращения схематично можно представить следующим образом: комплекс претерпевает замещение галогенидных лигандов на гидроксильные, после чего происходит образование азолонa.



35

Таким образом более общий механизм реакции: на первой стадии происходит замещение галогенида X на OR лиганд, образующийся интермедиат диссоциирует с образованием безлигандного палладия и катиона азолония, который по равновесному механизму дает целевой продукт реакции – азолон.



Заклучение

- С помощью ESI-TOF, ESI-FT/ICR и оптимизированной методики онлайн мониторинга химических реакции удалось исследовать механизм реакции Мизороки-Хека, детектировать и изучить нестабилизированные гидриды палладия $[PdX_2H]^-$, а также подтвердить их интермедиатную природу, что так же было доказано с помощью экспериментов с изотопной меткой.
- В реакции быстро протекает R-NHC сочетание, которое было исследовано методом функционала плотности для R-X различной природы, а реакция NHC-Vin сочетания была экспериментальна подтверждена прямым мониторингом.
- Изучено влияние аминов на NHC комплексы палладия. В результате взаимодействия триэтиламина с моно-карбеновым комплексом обнаружено новое превращение образования дикарбеновых комплексов, которые далее активируются с образованием безлигандного палладия и азолиевых солей.
- Обнаружена новая реакция образования азолонов напрямую из NHC комплексов палладия под действием кислород-содержащих оснований. Источником кислорода в образующемся азолоне служит именно основание, а в результате реакции образуются высоко реакционноспособные безлигандные частицы палладия.

36

В заключении можно сказать, что с помощью ESI-TOF, ESI-FT/ICR и оптимизированной методика онлайн мониторинга химических реакции удалось исследовать механизм реакции Мизороки-Хека, детектировать и изучить нестабилизированные гидриды палладия $[PdX_2H]^-$, а также подтвердить их интермедиатную природу, что так же было доказано с помощью экспериментов с изотопной меткой.

В реакции быстро протекает R-NHC сочетание, которое исследовано методом функционала плотности для R-X различной природы, а реакция NHC-Vin сочетания была экспериментальна подтверждена прямым мониторингом.

Изучено влияние аминов на NHC комплексы палладия. В результате взаимодействия триэтиламина с моно-карбеновым комплексом обнаружено новое превращение образования дикарбеновых комплексов, которые далее активируются с образованием безлигандного палладия и азолиевых солей.

Обнаружена новая реакция образования азолонов напрямую из NHC комплексов палладия под действием кислород-содержащих оснований. Источником кислорода в образующемся азолоне служит именно основание, а в результате реакции образуются высоко реакционноспособные безлигандные частицы палладия.



Выводы (I)

- 1) Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением и времяпролетным или ион-циклотронным масс-анализаторами позволила детектировать реакционноспособный нестабилизированный интермедиат $[\text{PdX}_2\text{H}]^-$, чье существование так долго предполагалось. Нестабиллизированный гидрид палладия образуется как в стехиометрических реакциях активации различных Pd/NHC предшественников катализатора, а так же в ряде каталитических условий. Природа гидридов палладия как на стадии активации, так и в реакции Мизороки-Хека была подтверждена серией экспериментов с изотопной меткой.
- 2) Pd/NHC комплексы выполняют двойную роль: Pd/NHC система является источником (1) высокоактивных безлигандных частиц палладия и (2) азолиевых катионов $[\text{NHC-R}]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ar}$), образующихся в результате диссоциации NHC лиганда и выступающими в качестве стабилизаторов молекулярной анионной формы катализатора в каталитическом цикле, предотвращая процесс агломерации.
- 3) Образование катионов $[\text{NHC-R}]^+$ быстро происходит либо под действием восстановителя (растворитель или основание для $\text{R} = \text{H}$) или в результате окислительного присоединения с последующим R-NHC сочетанием ($\text{R} = \text{Ar}$). Подобная система является наглядным примером динамического катализа со стабилизацией активной формы азолиевыми катионами образующимися из того же предшественника катализатора. Данная находка послужит отправной точкой для понимания механизмов многих каталитических реакций, и позволит разработать новую концепцию для поиска и создания катализаторов.



Выводы (II)

- 4) Процесс R-NHC сочетания может протекать для широкого круга заместителей. Кинетика и термодинамика данного процесса будут сильно зависеть от природы группы R. Теоретическое исследование методом функционала плотности для серии заместителей R показало, что реакционная способность в R-NHC сочетании меняется следующим образом: Me < Ph < Eth < Vin. Образование катионов [NHC-Ph]⁺ наблюдается в реакции Мизороки-Хека, а процесс образования [NHC-Vin]⁺ катионов был продемонстрирован в стехиометрической реакции Pd/NHC комплекса с винил бромидом.
- 5) Онлайн ИЭР-МС мониторинг подтверждает процесс восстановления монокарбеновых комплексов палладия под действием аминов. В каталитических условиях триэтиламин приводит к формированию дикарбенового комплекса Pd(NHC)₂I₂ в условиях приближенным к каталитическим с концентрацией металла на уровне 10⁻⁵ М. Дальнейшее действие триэтиламина на комплекс приводит к образованию катиона [NHC-H]⁺ азолиевой соли, который был зафиксирован в положительном режиме ионов и безлигандного йодида палладия [PdI₃]⁻ обнаруженного в масс-спектре в отрицательном режиме.
- 6) Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением доказала возможность прямого превращения NHC/Pd комплексов в азолонны под действием кислород содержащих оснований, что также было подтверждено экспериментами с изотопной меткой. Наиболее вероятный механизм реакции заключается в образовании гидроксильных или алкоксильных комплексов, которые разрушаются с образованием азолонна и нульвалентного металла, что может быть продемонстрировано в результате диссоциации, активируемой соударениями, проводимой в газовой фазе.



Публикации

- (1) Eremin D. B., Ananikov V. P. "Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, "Cocktails" of catalysts and dynamic systems // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. Pp. 2-19.
- (2) Chenyshev V. M., Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Yu., Astakhov A. V., Eremin D. B., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Ananikov, V. P. Revealing the Unusual Role of Bases in Activation/Deactivation of Catalytic Systems: O–NHC Coupling in M/NHC Catalysis // *Chem. Sci.* 2018. DOI: 10.1039/c8sc01353e
- (3) Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Yu., Astakhov A. V., Pasyukov D. V., Eremin D. B., Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Chenyshev V. M., Ananikov V. P. Fast and slow release of catalytically active species in Metal/NHC systems induced by aliphatic amines // *Organometallics* 2018. V. 37. Pp. 1483-1492.
- (4) Gordeev E. G., Eremin D. B., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Influence of R–NHC Coupling on the Outcome of R–X Oxidative Addition to Pd/NHC Complexes (R = Me, Ph, Vinyl, Ethynyl) // *Organometallics* 2018. V. 37. Pp. 787-796.

Конференции:

- Съезд молодых ученых по неорганической химии Dalton Younger Members Event DYME-2017, (Бат, Великобритания 2017);
- VIII Съезд ВМСО, VII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2017);
- «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» WSOC-2018 (Красновидово, Мос. Область, 2018);
- 21st Международный симпозиум по гомогенному катализу ISHC-2018 (Амстердам, Нидерланды 2018);
- Gordon Research Conference – Organic Reactions and Processes «Progress in Organic Synthesis and Understanding Reaction Mechanisms» (Истон, Массачусетс, США 2018).

По результатам работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах ВАК, а так же 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.