

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Утегенова Камиля Иркеновича

**«Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с
фосфорными нуклеофилами»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа К.И. Утегенова посвящена изучению закономерностей протекания присоединения фосфорных нуклеофилов к винилиденовым и карбиновым комплексам марганца и рения, что важно, во-первых, с точки зрения фундаментальных проблем химии фосфорорганических соединений, изучения их реакционной способности и синтеза неизвестных ранее комплексов переходных металлов с фосфорсодержащими лигандами. Во-вторых, карбеновые и карбиновые комплексы являются важными интермедиатами в металл-катализируемых процессах, соответственно, закономерности их взаимодействия с элементоорганическими нуклеофилами важны для более глубокого понимания механизмов такого рода процессов. В настоящее время известно огромное число карбеновых комплексов, отличающихся по склонности вступать в реакции с нуклеофилами (комплексы Фишера) или с электрофилами (комплексы Шрока), при этом в случае винилиденовых комплексов реакционными центрами выступают либо α -, либо β -атомы углерода. Высокая региоселективность дает возможность проводить желательные превращения с высокими выходами, получая уникальные соединения, которые другими путями синтезировать зачастую невозможно. Указанные аспекты делают настоящее диссертационное исследование, безусловно, **актуальным**.

Диссертационная работа К.И. Утегенова состоит из следующих основных разделов: Введение, Обзор литературы, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Выводы, Список литературы. Диссертация изложена на 293 страницах, содержит 46 рисунков, 159 схем и 4 таблицы. Во **Введении** автор обосновывает актуальность выбранной темы исследования, научную новизну и практическую значимость работы. Сформулирована цель исследования, заключающаяся в изучение реакций винилиденовых комплексов марганца и рения, а также дифенилалленилиденового и карбиновых комплексов марганца с фосфорными нуклеофилами для разработки синтетических подходов к новым Р-замещенным алкеновым, дифосфиновым и кетеновым комплексам. Кроме того, автором поставлена задача, выявить способность σ -этинильных, винилиденовых, алленилиденовых комплексов катализировать процессы «лиганд-центрированного» электрохимического восстановления протонов, в которых ключевыми стадиями являются образование и расщепление связей $C\beta-H$, сопряженных с кратной связью металл-углерод.

Обзор литературы посвящен разнообразным аспектам взаимодействия карбеновых комплексов с фосфорцентрированными нуклеофилами. В первой части рассматриваются реакции карбеновых, в т.ч. алкенил- и алкинилкарбеновых комплексов таких металлов, как

Cr, W, Mo, Fe, Mn, Re, Ir, Os, Ta, со вторичными и третичными фосфинами, дифенилхлорфосфином, триалкилфосфитами, а также с более редкими производными тетракоординированного фосфора $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$ и $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Te}$. Автор анализирует дальнейшие превращения комплексов после протекания первичной реакции присоединения, в ряде случаев им затрагиваются стереохимические аспекты реакций. Показано, что реакцию можно остановить на стадии присоединения, как правило, только в случае третичных фосфинов. Вторая и третья части обзора непосредственно относятся к области собственных исследований диссертанта. Они посвящены, соответственно, винилиденовым и алленилиденовым комплексам железа, марганца, молибдена, вольфрама, рения, рутения. Отмечается, что в случае алленилиденовых комплексов региоселективность нуклеофильной атаки преимущественно определяется орбитальным контролем, однако существенный вклад вносят и стерические препятствия у α -атома углерода. Данные комплексы часто дают более сложную гамму продуктов, при этом в зависимости от температуры могут образовываться разные продукты, способные к превращению друг в друга. К.И. Утегенов приводит и интересные частные случаи, например, взаимодействие винилиденового комплекса вольфрама с аналогом фосфорного нуклеофила – арсаалкеном. В целом, Обзор литературы очень полезен для ознакомления с разнообразием рассматриваемых соединений и возможными превращениями, происходящими под действием фосфорных нуклеофилов. По характеру рассматриваемой темы он не претендует на охват исключительно литературы последнего десятилетия и позволяет проследить развитие тематики в целом. Завершает Обзор содержательное заключение, в котором обобщаются выявленные закономерности рассматриваемых процессов и намечаются области, интересные для собственного исследования.

Собственные достижения К.И. Утегенов подробно освещены в главе **Обсуждение результатов**. В первой, достаточно компактной части автор рассматривает синтез исходных комплексов марганца и рения, которые используются в дальнейшей работе. Речь идет об алленилиденовом комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ (**Mn1**), модельных винилиденовых комплексов марганца **Mn4-Mn6** и рения **Re3, Re4**, а также двух σ -алкинильных комплексах железа $\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**Fe1**: $\text{L} = \text{CO}$, **Fe2**: $\text{L} = \text{PPh}_3$). Автор подробно описывает проведенное им улучшение известных методик, а также объясняет причины нескольких неудачных попыток синтеза комплексов. Во второй части исследования автор систематически рассматривает результаты присоединения разнообразных фосфорных нуклеофилов к синтезированным комплексам. Так, в части присоединения третичных фосфинов к винилиденовым комплексам марганца и рения установлено селективное прохождение реакции по α -атому углерода с образованием производных, характеризующихся *транс*-расположением фосфорного заместителя и фенильной группы. Далее изучено протонирование полученных аддуктов в различных условиях, с помощью расчетов методом функционала плотности предложены механизмы данного процесса, при этом для рениевых комплексов удалось зафиксировать образование гидридных комплексов при -80°C . Присоединение третичных фосфинов к алленилиденовому комплексу марганца

показало, что процесс происходит также у ближайшего к металлическому центру атома углерода, при этом в случае dppm образуется мооядерный комплекс, в то время как в реакции с dpre получается исключается биядерный аддукт. Автору удалось также провести присоединение метилдифенилфосфина к другому комплексу **Mn2**, полученному *in situ*. И в этих случаях также проведено изучение протонирования.

В работе К.И. Утегенова проводится сравнение различных фосфорных нуклеофилов, соответственно, исследовано взаимодействие винилиденовых комплексов с триалкилфосфитами, диэтилфенилфосфонитом и этилдифенилфосфинитом. Показано, что присоединение при пониженной температуре дает аддукты также с *транс*-расположением фосфорного и фенильного заместителей, установлена разная скорость процесса для комплексов марганца и рения, а также исследованы возможности изомеризации полученных аддуктов типа **Mn18** и **Re8** в растворе в π -олефиновые комплексы **Mn19** и **Re9**. В случае рениевых комплексов превращение квазифосфониевых аддуктов **Re8** в фосфорилалкеновые производные **Re9** исследован весьма подробно с использованием специальных ЯМР экспериментов, в результате чего предложен механизм указанного процесса.

Одним из наиболее важных разделов работы является изучение присоединения к комплексам марганца и рения гидрофосфорильных соединений. Исходя из важности таутомерии $\text{P(III)} - \text{P(V)}$ данных соединений и существенно большей реакционной способности именно формы с трехкоординированным атомом фосфора, предпринято успешное присоединение $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{POH}$ к комплексам **Mn4** и **Re3** с образованием η^2 -*E*-фосфорилстирольных комплексов. Оказалось, что с обычной дифенилфосфинистой кислотой комплекс марганца реагирует крайне неселективно, и только в случае рениевого комплекса удалось провести присоединение. Также продемонстрирована возможность введения в реакцию дифенилфосфинульфида. Важным с точки зрения теоретических аспектов является взаимодействие **Mn4** с диэтилфосфитом (при этом соответствующий рениевый комплекс не реагирует с данным реагентом). Проведены DFT расчеты реакций **Mn4** с диметилфосфинистой кислотой и диметилфосфитом. В результате анализа полученных данных К.И. Утегенов сделал обоснованное предположение о механизме реакции, объяснил большую скорость протекания процесса с марганцевым комплексом по сравнению с рениевым, выявил роль основания, установил относительную реакционную способность гидрофосфорильных соединений: $\text{HP(O)(C}_6\text{F}_5)_2 > \text{HP(O)Ph}_2 > \text{HP(O)(OEt)}_2 > \text{HP(S)Ph}_2$. Важным дополнением этого раздела является также наблюдаемое присоединение $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P-OH}$ не к исходному к π -ацетиленовому комплексу **Mn24** вследствие недостаточной электрофильности алкинового лиганда, а к винилиденовому комплексу **Mn4** по мере его образования из **Mn22** за счет ацетилен-винилиденовой перегруппировки, при этом в качестве конечного продукта обнаружен диоксид дифосфина $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)CH}_2\text{CH(Ph)P(O)(C}_6\text{F}_5)_2$. Данный результат имеет важное значение для понимания механизма катализируемых комплексами переходных металлов реакций гидрофосфорилирования терминальных алкинов.

Чрезвычайно интересным, разнообразным и сложным является взаимодействие карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами. В преамбуле к данному разделу диссертант рассматривает семь различных процессов, которые могут иметь место и описаны в литературе. В ходе собственного исследования им обнаружено следующее. При взаимодействии карбиновых комплексов марганца **Mn3-BF₄** и **Mn27-BF₄** с третичными фосфинами образуются фосфониокарбеновые комплексы **Mn26** и **Mn28**, соответственно. Аналогично этому происходит и превращение карбинового комплекса рения **Re13-BF₄** в фосфониокарбеновые комплексы **Re14**; во всех случаях наблюдается присоединение по α -атому углерода. На следующем этапе изучена фосфониокарбенолефиновая перегруппировка с широким привлечением спектроскопии ИК и DFT-расчетов (на примере превращения **Mn28** в **Mn8**). При этом алкенилкарбеновые комплексы **Mn26** превращаются в соответствующие η^2 -алленовые комплексы **Mn13**. В результате комплексного исследования установлены закономерности протекания данных превращений в зависимости от природы фосфониевого и углеводородного заместителей при карбеновом атоме и от природы растворителя.

Еще более сложными и разнообразными являются процессы, происходящие при взаимодействии карбиновых комплексов со вторичными фосфинами. Так, при реакции карбинового комплекса **Mn34a-BCl₄** с дифенил- или дициклогексилфосфином в итоге получают дифосфиновые комплексы типа **Mn37**, **Mn38**, в которых один атом фосфор координируется с металлическим центром, но может образовываться и η^2 -фосфониоалкеновый комплекс **Mn39**. Сходным образом реагирует и другой карбиновый комплекс **Mn346-BCl₄**, на данном примере автор подробно сравнивает собственное представление о пути реакции с опубликованным независимыми исследователями. Получив κ^1 -дифосфиновые комплексы, К.И. Утегенов разработал препаративный метод их демеаллирования, используя модельный комплекс марганца с трифенилфосфином. Оказалось, что обработка **Mn38-PhPh** бораном $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ или кислотой $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ и последующее облучение позволяет достигнуть быстрой декоординации $\text{PPh}_2\text{CHMePPh}_2$, а несимметричный дифосфин $\text{PPh}_2\text{CHMePCy}_2$ количественно высвобождается облучением протонированного комплекса **Mn37-PhCy-BF₄**. В результате им открыт новый путь получения несимметричных дифосфинов.

Отдельным серьезным исследованием явилось изучение реакций карбиновых комплексов Mn и Re с дифосфинами ряда *drpm*. Оказалось, что в случае фенилкарбинового комплекса с симметричными и несимметричными дифосфинами образуются четырехчленные гетероциклы типа **PP1-3-BPh₄**, в то время как при введении в реакцию метилкарбинового комплекса продуктом является фосфино/фосфонио-кетеновый комплекс **Mn56a-BX₄**. Автор подробно рассматривает образование возможных интермедиатов в ходе данных процессов, делая в итоге вывод о том, что легко получаемые электрофильные карбиновые комплексы марганца могут служить в качестве «стехиометрических карбиновых синтонов» для получения дифосфинов ряда *drpm* и циклических полуилидов фосфора.

Четвертый раздел диссертации стоит несколько особняком и посвящен возможностям использования винилиденовых, алленилиденовых и алкинильных комплексов Mn и Re в качестве катализаторов восстановления протона до молекулярного водорода, с точки зрения рассмотрения данного подхода в качестве вклада в развитие методов водородной энергетики. Собственные результаты предваряются кратким очерком основ электрохимического восстановления протона, катализируемого комплексами переходных металлов, с привлечением соответствующей литературы по данному вопросу и формулированием условий, способствующих легкому протеканию электрохимического гомотиза C–H связи. Автором выдвинута концепция каталитического электрохимического восстановления протона до водорода путем активации связи C–H вместо связи M–H; в качестве модельных комплексов изучены дифенилалленилиденовый комплекс марганца **Mn1**, винилиденовые комплексы марганца **Mn6** и рения **Re4**, а также σ -алкинильный комплекс железа **Fe2**. Полученные данные указывают на то, что путем варьирования лигандного окружения и природы металла в указанных σ, π -комплексах можно изменять эффективность катализатора и возможен направленный синтез наиболее активных катализаторов. Исходя из основного критерия, согласно которому чем больше каталитический ток в расчете на 1 экв. кислоты, тем больше каталитических циклов реализуется в единицу времени, сделан вывод о том, что из исследованных комплексов наилучшей активностью обладает винилиденовый комплекс рения **Re4**.

Резюмируя, можно заключить, что материал, изложенный в главе «Обсуждение результатов», полностью подтверждает *научную новизну и практическую значимость* проведенного исследования.

Экспериментальная часть обширна по размеру (более 100 страниц) и содержит очень подробные методики получения, выделения и превращения комплексов, спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , данные спектроскопии ИК, элементного анализа, масс-спектрометрии, оформлена чрезвычайно тщательно и дотошно. Структура большого числа комплексов подтверждена данными РСА (20 структур). Все перечисленное однозначно свидетельствует о полной *достоверности* полученных результатов. **Выводы** в целом достаточно хорошо отражают основные достижения автора диссертации. **Список литературы** содержит 282 источника и оформлен по ГОСТу.

Основные результаты диссертации в полной мере изложены в 8 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК, работа прошла апробацию в виде докладов на нескольких всероссийских и международных конференциях. Диссертация соответствует паспорту заявленной научной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений по направлениям исследований: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. В целом, работа производит сильное впечатление своим масштабом, что не помешало автору очень тщательно и

подробно проанализировать все полученные многочисленные результаты. Полученные результаты и разработанные на их основе методы, соединения и материалы могут быть использованы в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, ИОНХ РАН, ФИЦ ХФ РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ИНХС РАН, ИОФХ КазНЦ РАН а также других научных организациях и коллективах.

По диссертации можно высказать следующие незначительные замечания и задать ряд вопросов:

- 1) Было бы полезно в преамбуле к Обзору литературы кратко указать, какие типы нуклеофилов (отличные от фосфорных) еще изучались в реакциях с карбеновыми и карбиновыми комплексами переходных металлов.
- 2) В Обзоре литературы было бы уместно везде по возможности указывать выходы продуктов в реакциях.
- 3) В Обсуждении результатов было бы удобно каким-то образом пронумеровать многочисленные промежуточные соединения: их много и их формулы в тексте затрудняют восприятие.
- 4) С чем связано, что не был получен комплекс **Re56**?
- 5) На Схеме III.20 было бы уместно привести еще раз образование комплексов типа **Re8**, из которых образуются π -олефиновые комплексы **Re9**, поскольку, даже при проведении реакции *in situ*, вторые образуются из первых.
- 6) В Табл. III.4 логичнее указывать непротонированные комплексы **Mn1**, **Mn6**, **Re**, **Fe2**, т.к. именно к ним добавляется то или иное количество эквивалентов HBF_4 .
- 7) Кроме протонирования, с какими электрофилами еще можно проводить взаимодействие синтезированных фосфорных аддуктов, или это не является актуальной задачей?
- 8) В работе деметаллирование с образованием свободных дифосфинов описано только для κ^1 -дифосфиновых комплексов – продуктов присоединения к карбиновым комплексам. Можно ли считать этот способ осуществимым и полезным для получения других фосфинов из других синтезированных в работе комплексов?
- 9) Известны ли какие-то закономерности, связанные с обменом лигандов на фосфин в карбеновых/карбиновых комплексах, когда этот процесс либо превалирует, либо является единственным (в работе этот процесс затронут очень фрагментарно)?
- 10) Было бы желательно иметь данные спектроскопии ЯМР ^{13}C для большего числа комплексов, поскольку очень интересны химсдвиги ключевых атомов углерода, в особенности, связанных с атомами металлов, которые находятся в чрезвычайно слабом поле (более 300 м.д.) и могут очень сильно отличаться даже для близких по строению комплексов.
- 11) С чем может быть связано, что в соединении **Mn11e** наблюдается значительная константа $^2J_{\text{PP}} = 58.5$ Гц, а в продукте его протонирования **Mn15** константа того же порядка не наблюдается?
- 12) Выводы отличаются излишней сжатостью; можно было бы их расширить в дополнительной рубрике «Заключение». Такая огромная по фактическому материалу работа требует повторного (по ходу обсуждения результатов и в самом конце) обобщений для лучшего понимания сложных процессов, в которых автору удалось разобраться.

Приведенные замечания никак не снижают общего положительного впечатления от данной работы, являющейся законченным исследованием, характеризующимся цельностью и внутренним единством.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа К.И. Утегенова соответствует критериям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Утегенов Камиль Иркенович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

Аверин Алексей Дмитриевич,
доктор химических наук
(специальность 02.00.03 (1.4.3.) – Органическая химия),
ведущий научный сотрудник кафедры органической
химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова

Подпись Аверина А.Д. удостоверяю:
И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук, профессор
Карлов Сергей Сергеевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: averin@org.chem.msu.ru

31 октября 2025 г.