

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Утегенова Камиля Иркеновича на тему:

**«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 комплексному исследованию реакций винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорорганическими нуклеофильными реагентами, а также возможности лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона при катализе σ -этинильными, винилиденовыми и алленилиденовыми комплексами.

Актуальность темы представленной диссертации определяется новым подходом к исследованию реакций комплексов металлов 7 группы с фосфорорганическими нуклеофилами, который открывает новые возможности в области элементоорганического и металлоорганического синтеза, а также формирует перспективы для создания катализаторов процессов электрохимического восстановления протона. Автором получены новые результаты, расширяющие представления о механизмах реакций винилиденовых и карбиновых комплексов. Хотя реакции карбеновых комплексов с фосфорными нуклеофилами Фишеровского типа исследованы достаточно глубоко, аналогичные процессы для винилиденовых и алленилиденовых комплексов изучены крайне ограниченно, особенно в случае кислород- и серосодержащих фосфорорганических нуклеофилов.

Не вызывает сомнений и **научная новизна** диссертационной работы К. И. Утегенова, в ходе диссертационного исследования. Были найдены новые реакции фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) с окисями и сульфидами вторичных фосфинов $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$), эфирами фосфористой кислоты $\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Alk}$), диэтил фенилфосфонитом $\text{PhP}(\text{OEt})_2$ и этил дифенилфосфинитом $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$, приводящие к фосфорилалкеновым комплексам марганца и рения. Автором предложен новый подход к синтезу дифосфинов дифосфинметанового ряда; на примере алленилиденовых, винилиденовых и σ -алкинильного комплексов переходных металлов продемонстрирована возможность «лиганд-центрированного» катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода

Важным достоинством представленной диссертационной работы является ее **практическая значимость**, состоящая в разработке эффективных методик синтеза винилиденовых комплексов марганца и рения, а также методов синтеза дифосфинометановых комплексов марганца. Существенным научным результатом является и демонстрация возможности лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона в присутствии соответствующих металлокомплексов.

Диссертационная работа К. И. Утегенова построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (282 источника). Работа изложена на 293 страницах.

В литературном обзоре автор обсуждает реакции карбеновых, винилиденовых и алленилиденовых комплексов переходных металлов с

фосфорсодержащими нуклеофилами. Обзор хорошо написан и облегчает читателю восприятие работы.

К числу наиболее существенных научных результатов работы можно отнести следующие:

- Оптимизация синтеза винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца и рения, включая рассмотрение преимущества различных подходов к синтезу (фотохимическая генерация π -алкиновых комплексов, использование защищённых алкинов и др.).
- Детальное сравнение рениевых и марганцевых аналогов, различий в их реакционной способности, что позволяет более глубоко понять влияние природы металла на свойства комплекса.
- Реакции винилиденовых и алленилиденовых комплексов с различными классами фосфорорганических нуклеофилов — третичными фосфинами и гидрофосфорильными соединениями.
- Исследование превращений квазифосфониевых аддуктов, детальное рассмотрение механизма их гидролиза с помощью изотопно-меченой воды, в результате чего показано, что разрыв связи P—O сопровождается переносом водорода на углеродный атом, что подтверждается данными ЯМР и масс-спектрометрии. Предложены несколько возможных путей гидролиза, проанализированы условия образования фосфорилалкеновых комплексов.
- Получение фосфониокарбеновых комплексов марганца, их превращение в соответствующие фосфониоалленовые и фосфониолефиновые изомеры, установление закономерности протекания данных превращений в зависимости от природы заместителей при карбеновом атоме углерода и условий проведения реакции.

- Реакции карбиновых комплексов марганца с вторичными фосфинами, приводящие к образованию κ^1 -дифосфинометановых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn} \leftarrow \text{PPh}_2\text{CH}(\text{R})\text{PR}'_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Cy}$).
- Исследование электрохимических свойств синтезированных комплексов и их способности катализировать восстановление протонов с образованием молекулярного водорода (автор не только фиксирует наличие каталитических токов, но и связывает их появление с механизмом электрохимического процесса, в котором ключевую роль играют протонированные формы металлокомплексов). Предложена оригинальная концепция лиганд-центрированного катализа.

В целом следует отметить, что К. И. Утегеновым проведено комплексное и разноплановое фундаментальное исследование. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений. В работе использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР- (^1H , ^{13}C , ^{31}P), масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, которые позволили всесторонне охарактеризовать как исходные комплексы, так и продукты их реакций. DFT-расчёты существенно подкрепляют приведенные интерпретации механизмов.

Представленная работа не вызывает замечаний принципиального характера, однако, имеется ряд замечаний, связанных, главным образом с представлением полученных результатов.

1. В разделах III.2.3.2 и III.2.3.3 обсуждается превращение квазифосфониевых аддуктов в фосфорилалкеновые комплексы, обсуждается роль следов воды в данном процессе. Вероятно, проведение контрольных экспериментов при полном исключении даже следов воды было бы также весьма интересно. Хотя и связано с известными экспериментальными трудностями.

2. На стр. 89 автор обсуждает водородную связь $O-H \cdots Mn$. Мне кажется, что описание такого взаимодействия как водородной связи требует осторожности. Строго говоря, наблюдаемый угол в 148° лежит за пределами наиболее распространенных для водородной связи значений $180-150^\circ$.

Следует отметить также некоторые неудачные выражения:

Стр. 63 «указывает на то, что наблюдаемые соединения являются *цис*-гидридами.» – не вполне понятное выражение, следовало бы говорить о *цис*-расположении фосфониовинильного и гидридного лигандов.

Стр. 66 «слегка отклонены от линейности»

Стр. 86 «В структуре **Re10** этот фрагмент повернут на $\sim 180^\circ$ относительно оси, проходящей через атом Re и центр $C=C$ связи.»

Стр. 133 «острый синглет»

Стр. 228 «добавляли по каплям через канюлю 350 мкл раствора Ph_2PH (2,0 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 » – на самом деле, очевидно, речь идет об объеме, не раствора, а самого фосфина.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Автореферат отражает содержание диссертации. Основные результаты в полной мере изложены в международных и отечественных научных журналах. 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.

Диссертационная работа К.И. Утегенова по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, а ее автор, Утегенов Камиль Иркенович, достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович,
кандидат химических наук по специальности 02.00.08. – Химия
элементоорганических соединений, доцент,
Факультет химии Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский университет «Высшая школа экономики»

/ Д.М. Ройтерштейн /

Почтовый адрес: 109028, Россия, г. Москва, Покровский бульвар, д. 11

Телефон: +7 (495) 531-00-00 доб. 22823

Адрес электронной почты: drojtershtejn@hse.ru

30 октября 2025 г.

Подпись Ройтерштейна Д.М. заверяю

