

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Утегенова Камиля Иркеновича «Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Утегенова К.И. посвящена исследованию реакций комплексов марганца и рения с непредельными карбеновыми лигандами (винилиденовые $M=C=CR_2$ и в меньшей степени алленилиденовые $M=C=C=CR_2$ комплексы), а также катионных карбиновых комплексов марганца и рения $M^+ \equiv CR$ ($M = Mn, Re$) с фосфорорганическими нуклеофилами (третичные и вторичные фосфины, фосфиты, фосфониты, фосфиниты, окиси и сульфиды вторичных фосфинов). Эти реакции идут как присоединение Р-донора к атому углерода кратной связи металл-углерод и являются надежным методом образования связи углерод-фосфор.

Интерес исследователей к винилиденовым комплексам в первую очередь обусловлен тем, они являются ключевыми интермедиатами в катализируемых комплексами переходных металлов реакциям присоединения гетероатомных нуклеофилов к терминальным алкинам и в этих процессах достигается высокая региоселективность присоединения против правила Марковникова. В настоящее время известны анти-Марковниковские реакции терминальных алкинов: гидратации (образование альдегидов), присоединения спиртов (образование виниловых эфиров), присоединение карбоновых кислот (образование винилкарбоксилатов), аминирование вторичными аминами (образование енаминов) и др. Но такие процессы для серных и фосфорных нуклеофилов (гидрофосфорилирование и гидрофосфинилирование терминальных алкинов) изучены намного хуже, хотя открывают путь для атом-экономного образования связей углерод-фосфор с целью синтеза новых фосфорорганических соединений.

Можно отметить, что до работы Утегенова К.И. стехиометрические модельные реакции винилиденовых комплексов с Р-донорами были изучены в недостаточной степени, так что понимание закономерностей этих реакций было неполным, что также ограничивало развитие катализа таких реакций терминальных алкинов. Поэтому данная диссертационная работа, в которой подробно изучены модельные реакции винилиденовых и алленилиденовых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами и достигнуто понимание их закономерностей, актуальна. Автор разработал синтетические подходы к новым Р-замещенным алкеновым, дифосфиновым и фосфинокетеновым комплексам. Также хотелось бы отметить найденный подход к синтезу монокоординированных дифосфинометановых комплексов, из которых после демеаллирования могут быть получены симметричные и несимметричные дифосфинометаны. Хотя известны и другие более простые способы синтеза этих молекул, но предложенный подход к синтезу дифосфинометанов отличается модулярностью и открывает путь к получению несимметричных хиральных молекулы типа $R^1_2P-CH(R')-PR^2_2$. При этом стоит отметить, что для лучшей демонстрации этого метода стоило бы расширить перечень используемых фосфинов. Монокоординированные дифосфинометановые комплексы марганца $Cr(CO)_2MnPPH_2-CH(R)-PR^2_2$ представляют интерес в отношении возможности получения биядерных комплексов при координации свободного фосфинового фрагмента с другим металлоцентром.

Стоит отметить, что среди перечня исследованных фосфорных реагентов не хватает элементарного (белого) фосфора P_4 , первичных фосфинов и фосфидов щелочных металлов R_2PM . Тем не менее, автором проделана большая экспериментальная работа, полученные результаты являются новыми.

В дополнение к исследованиям реакций с фосфорными нуклеофилами изучены электрохимические свойства винилиденовых, алленилиденовых и алкинильных комплексов и установлено, что они могут быть использованы в катализе электрохимического восстановления протона. Показано, что наилучшей активностью в электрохимическом восстановлении протона (ЭВП) до водорода обладает винилиденовый комплекс рения **Re4**, однако не проводятся аналогии или сравнение с уже известными гомогенными каталитическими системами.

Автореферат диссертации изложен ясным языком и читается с интересом. Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена привлечением различных методов физико-химического анализа. Во многих случаях мониторинг хода реакции проводился с использованием ИК-спектроскопии, особенно детально такое исследование проведено при изучении карбен-олефиновой перегруппировки. Полученные продукты реакций и в некоторых случаях интермедиаты охарактеризованы также методом спектроскопии ЯМР 1H , ^{31}P , ^{13}C , для многих комплексов строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Достоверность результатов не вызывает сомнения, и полученные результаты в полном объеме опубликованы в международных изданиях, а также представлялись на международных и всероссийских конференциях.

Учитывая все вышесказанное, считаю, что диссертационная работа Утегенова Камиля Иркеновича «*Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами*» является законченным научным исследованием, которое по уровню решения поставленных задач, актуальности, научной новизне, а также теоретической и практической значимости полученных данных соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор – Утегенов Камил Иркенович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Дата составления отзыва: «22» октября 2025 г.

Загидуллин Алмаз Анварович,

Кандидат химических наук по специальности 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений», заведующий Лабораторией элементоорганических соединений и полимеров Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Почтовый адрес: 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

E-mail: zagidullin@iopc.ru

Тел.: +7(843)2739365

