

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 Камиля Иркеновича направлена на развитие методов формирования связи «углерод–фосфор» с получением Р-замещенных алкеновых, дифосфиновых и кетеновых комплексов, а также на изучение их электрохимических свойств. Близкие по строению соединения обладают выраженной противоопухолевой активностью и способны эффективно катализировать гидрокарбонилирование двойных связей и окисление спиртов. Эти процессы являются ключевыми стадиями синтеза ароматических пищевых добавок (бензальдегид, ванилин, коричный альдегид), пластификаторов (диоктилфталат), промышленных красителей (малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый) и лекарственных препаратов (анальгин, эфедрин). Таким образом, результаты исследования имеют не только фундаментальное, но и прикладное значение, соответствуя задачам Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, перечня критических технологий РФ, приоритетных направлений развития науки, технологий и техники РФ, а также стратегии «ФАРМА-2030».

Химия комплексов с кратной связью металл–углерод начала развиваться более полувека назад с синтеза метоксикарбенового комплекса вольфрама. Позже были получены комплексы хрома, молибдена и вольфрама с тройной связью. Значительный вклад в эту область внесла группа Широка, впервые синтезировавшая ряд алкилиденовых и алкилидиновых комплексов переходных металлов в высокой степени окисления. Важным этапом стало открытие А.Б. Антоновой (ИНЭОС АН СССР) превращения фенилацетиленового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})$ в фенилвинилиденовый $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$. Автор настоящей диссертации продолжает эти исследования.

Первая часть исследования посвящена реакциям винилиденовых комплексов марганца и рения $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), дифенилалленилиденового и карбиновых комплексов марганца $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2; \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}-\text{R})\text{X}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{BCl}_4, \text{BPh}_4, \text{BF}_4$) с фосфорными нуклеофилами $(\text{PR}_3$ и HPR_2 , где $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{OAlk}$; $\text{HP}(\text{E})\text{R}_2$, где $\text{R} = \text{Ar}, \text{OAlk}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}$). Ряд результатов получен впервые, в том числе изучен механизм процессов методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии с использованием «метчиков» D_2O и H_2^{18}O .

Во второй части работы методом ЦВА исследована способность ряда полученных комплексов катализировать процессы «лиганд-центрированного» электровосстановления протона, в которых ключевыми стадиями являются образование и расщепление связей $\text{Cp}-\text{H}$, сопряженных с кратной связью металл–углерод, с выделением водорода. Протекание процесса установлено на основании появления катодных каталитических протонированных форм комплексов. Это наблюдалось при значительно более низких

потенциалах ($\sim -0.9 \dots -1.5$ В) по сравнению с прямым восстановлением (~ -2.2 В), что дает существенный выигрыш в энергии (по сути, это «апконверсия протона» по аналогии с апконверсией электрона). Для точной оценки процессов представляется необходимым дальнейшее развитие с выходом на препаративные электрохимические методы.

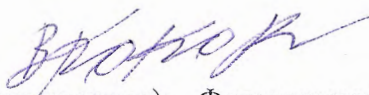
Автор выполнил значительный объем работы, опубликовав 16 научных трудов, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание исследования, а цели и выводы сформулированы четко и лаконично. Научная новизна и достоверность полученных результатов не вызывают сомнений. Строение продуктов реакций и интермедиатов достоверно установлено с помощью комплекса физических и химических методов анализа, включая ЯМР-спектроскопию (^1H , ^{13}C , ^{31}P), ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию и РСА.

Недостатков в работе не найдено. Некоторые опечатки и неточности не влияют на общее положительное восприятие работы.

Исходя из автореферата, можно заключить, что диссертационная работа «Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами» по объему и содержанию, актуальности, глубине и обоснованности выводов, научной значимости полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным исследованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п.п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Утегенов Камиль Иркенович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Старший научный сотрудник лаборатории карбенов
и других нестабильных молекул ИОХ РАН

кандидат фармацевтических наук



В.А. Кокорекин

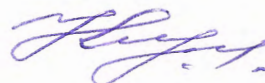
Наименование организации (полное / сокращенное): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47. Тел.: +7(499)137-29-44

E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с работой диссертационного совета

Подпись к. фарм. н. В.А. Кокорекина заверяю,
Ученый секретарь Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН, к.х.н.
31 октября 2025 г.

И.К. Коршевец