

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 посвящена изучению реакций винилиденовых, алленилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с производными фосфора (III) (фосфины, фосфиты, гидрофосфорильные соединения и др.). Взаимодействие нуклеофильных реагентов с винилиденовыми и алленилиденовыми комплексами переходных металлов давно привлекает внимание исследователей. Так, атака кислородных, азотных, серных и фосфорных нуклеофилов по альфа-углеродному атому винилиденового лиганда рассматривается как мощный синтетический инструмент для образования связи углерод-гетероатом и является ключевой в процессах гидрофункционализации терминальных алкинов. Другим важным прикладным аспектом химии винилиденовых и алленилиденовых комплексов является возможность их применения в качестве предшественников катализаторов реакций метатезиса олефинов. В частности, известны примеры участия винилиденовых комплексов рутения $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Bu}^i)\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPr}_3, \text{PCy}_3$) в метатезисной полимеризации норборнена с раскрытием цикла (ring-opening metathesis polymerization, ROMP) в качестве предшественника катализатора, а также участия винилиденового комплекса $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Fc})(\text{PCy}_3)_2$ в катализе реакций метатезиса с замыканием цикла (ring-closing metathesis, RCM).

Диссертантом был проведен синтез бензил(фосфонио)карбенового $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})-\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2]\text{BF}_4^-$ и дифенилвинил(фосфонио)карбеновых комплексов марганца $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)-\text{CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ и найдено, что в слабоосновных растворителях (ТГФ, ацетон, CH_3CN) они превращаются в соответствующие фосфониоолефиновые $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2-(E)\text{-HC}(\text{MePh}_2\text{P}^+)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\text{BF}_4^-$ и фосфониоалленовые $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-}1,2\text{-HC}(\text{R}_3\text{P}^+)=\text{C}=\text{CPh}_2\}]\text{BF}_4^-$ изомеры. Было подробно изучено это превращение экспериментально (методом ИК-спектроскопии) и теоретически (методом функционала электронной плотности). Стоит отметить, что в литературе описано несколько примеров карбен-олефиновой и олефин-карбеновой перегруппировок для комплексов переходных металлов, а также примеры образования карбеновых лигандов в реакциях олефинов с комплексами переходных металлов без промежуточного выделения олефиновых комплексов. На мой взгляд, понимание закономерностей взаимопревращений карбеновых и олефиновых комплексов имеет важное значение. Например, в реакциях метатезиса олефинов карбеновый комплекс используют в качестве катализатора и при изучении таких каталитических реакций необходимо убедиться в отсутствии карбен-олефинового превращения, иначе катализатор будет просто выведен из сферы реакции.

В общем и целом, работа выполнена на высоком научном уровне и представляет значительный интерес для современной элементоорганической химии. Актуальность работы не вызывает сомнений. Автор убедительно демонстрирует, что, несмотря на известность реакций с фосфорными нуклеофилами для комплексов Фишера, эта область для винилиденовых и алленилиденовых комплексов, особенно с кислородсодержащими Р-донорами, оставалась малоизученной.

Автореферат логично выстроен, материал изложен последовательно, объем и глубина проработки материала свидетельствуют о большой и кропотливой работе. Апробация результатов на авторитетных международных и всероссийских конференциях и их публикация в рецензируемых журналах подтверждают, что работа прошла профессиональную оценку научным сообществом.

Достоверность результатов диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку практически для всех соединений строение установлено методом элементного анализа, ИК- и ЯМР спектроскопии, а также методом рентгеновской дифракции.

По автореферату диссертационной работы имеются некоторые замечания, не влияющие на положительную оценку работы:

1. В автореферате диссертации не представлена стабильность полученных η^2 -(E)-фосфорилалкеновых комплексов Re9a-d и Mn19a-b на воздухе во времени.
2. Представленные в автореферате ЦВА-граммы для Re16-BF4 трудно читаемы, возможно, стоило изменить масштаб Рис. 2, чтобы представленные кривые не так сильно накладывались и легче читались.

Проведенный анализ автореферата позволяет заключить, что представленная диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции). В работе решена значимая научная проблема, а личный вклад автора является определяющим. На основании изложенного считаю, что автор диссертационной работы, Утегенов Камиль Иркенович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Андреянов Федор Александрович,

Кандидат химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения», научный сотрудник Лаборатории № 10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

E-mail: andreyanov@ips.ac.ru

01.11.2025

Подпись к.х.н. Ф.А. Андреянова заверяю,
Учёный секретарь ИНХС РАН,
Доктор химических наук



Ю.В. Костина