

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской
академии наук

д.х.н., академик РАН

 /И.Л. Федошкин

«13» октября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

В настоящее время химия винилиденовых комплексов переходных металлов – это отдельный раздел металлоорганической химии. Эти соединения являются ключевыми интермедиатами в каталитических реакциях терминальных алкинов с нуклеофильными субстратами.

Исследование стехиометрических реакций винилиденовых и карбиновых комплексов с нуклеофильными реагентами помогает глубже понять механизмы этих каталитических процессов. Представления о механизмах катализа лежат в основе разработки новых эффективных катализаторов для органического синтеза. Особый интерес представляют собой реакции с фосфорными нуклеофилами, которые являются надежным методом образования связей углерод-фосфор. Поэтому тематика диссертационной работы К. И. Утегенова, посвященной систематическому изучению реакций винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с Р-донорами, безусловно имеет **высокую актуальность**.

В качестве исследуемых объектов были выбраны алленилиденовые, а также винилиденовые и карбиновые комплексы марганца и рения, содержащие фрагмент $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}$ или $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{M}$ ($\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Cr}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Mn, Re}$). Для всех соединений были усовершенствованы методики синтеза. Следует отметить высокий синтетический уровень выполненных исследований, а также грамотное использование современных вариантов масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии в сочетании с качественными квантово-химическими расчетами. Автору удалось обнаружить новые реакции между комплексами $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$) и фосфорными нуклеофилами $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ и $\text{HP}(\text{S})\text{R}_2$. В результате с высокой стереоселективностью были получены фосфорилалкеновые производные $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-H}[\text{R}_2(\text{E})\text{P}]\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$ ($\text{E} = \text{O, S}$). Исследования реакций карбинового комплекса марганца с вторичными фосфинами HPR_2 позволили диссертанту разработать новый подход к получению дифосфинов. Впервые продемонстрирована возможность лиганд-центрированного электрохимического восстановления протона в каталитических системах на основе алленилиденового комплекса марганца и винилиденового комплекса рения. Таким образом, можно сделать вывод о **высокой степени научной новизны** полученных в работе результатов.

Структура диссертации выдержана в классической схеме, включающей введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы и список публикаций автора по теме диссертации. Материалы диссертационного исследования изложены хорошим научным языком. Объем диссертации непривычно велик для работ, представляемых на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация содержит 293 страницы машинописного текста, в ней приведено 159 схем, 4 таблицы и 46 рисунков. Библиографический список включает 282 наименования.

Во введении приводится обоснование актуальности работы, формулируются ее цель и задачи, обосновывается научная новизна и значимость исследования, характеризуется методология и приводятся положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре автор достаточно подробно анализирует современное состояние исследований реакций карбеновых, винилиденовых и алленилиденовых комплексов переходных металлов с фосфорными нуклеофилами.

Результаты диссертационного исследования излагаются и обсуждаются в третьей главе. Первый параграф посвящен описанию синтеза исходных комплексов. В двух первых разделах второго параграфа описываются новые реакции нуклеофильного присоединения третичных фосфинов к винилиденовым и алленилиденовым комплексам марганца и рения, приводящие к образованию соответственно фосфониовинильных и фосфониоалленильных аддуктов. Обнаружено, что протонирование $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ приводит к образованию соответствующих фосфониолефиновых и фосфониоалленовых комплексов. Полученные данные послужили основой для анализа реакций винилиденовых комплексов с другими фосфорными нуклеофилами.

В третьем разделе параграфа описаны результаты исследований реакций с $P-OR$ нуклеофилами. Взаимодействие винилиденового комплекса марганца с фосфитами $P(OR)_3$ и диэтил фенилфосфинатом $P(OEt)_2Ph$ селективно приводит к квазифосфониостирильным аддуктам как первичным продуктам реакции, которые затем постепенно превращаются в фосфорилалкеновые комплексы. Квазифосфониостирильные комплексы рения при длительном выдерживании в гексане или бензоле также превращались в фосфорилалкеновые комплексы. Установлено, что в ходе превращения происходит разрыв связи между атомом фосфора и алкокси-группой с выделением молекулы ROH и образование $P=O$ и $C-H$ связей, где источником атомов кислорода и водорода служит молекула воды.

В четвертом разделе подробно изучены реакции винилиденовых комплексов Mn и Re с гидрофосфорильными соединениями $HP(O)(C_6F_5)_2$, $HP(O)Ph_2$, $HP(S)Ph_2$, $HP(O)(OEt)_2$. В них образовывались в конечном итоге η^2 -фосфорилалкеновые комплексы. Для реакции $Cr(CO)_2Mn=C=C(H)Ph$ с окисью диметилфосфина $HP(O)Me_2$ и диметилфосфитом $HP(O)(OMe)_2$ механизм реакции был проанализирован с помощью DFT расчетов. На основании расчетных данных была предложена схема превращений. Полученные результаты помогают понять механизмы реакций гидрофосфорилирования концевых алкинов, катализируемых теми переходными металлами, которые легко образуют винилиденовые комплексы в реакциях с терминальными алкинами (например, Rh и Ru).

В реакциях карбиновых комплексов марганца и рения с третичными фосфинами, которым посвящен третий параграф главы (раздел 1), получены соответствующие винил(фосфонио)карбеновые и бензил(фосфонио)карбеновые комплексы. Обнаружено, что в слабоосновных растворителях они постепенно превращаются в фосфониоалленовые и фосфониоолефиновые изомеры. На основании спектральных данных и

результатов DFT-анализа превращения фосфониокарбенового комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{P}^+\text{R}_3)\text{-CH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4^-$ в фосфониоолефиновый $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-HC}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{Me})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\text{BF}_4^-$ была предложена схема процесса. В этой схеме только первая стадия депротонирования исходного фосфониокарбенового комплекса является эндергонической и характеризуется высоким активационным барьером, который определяет скорость всего процесса.

Реакции метил- и фенилкарбиновых комплексов марганца с вторичными фосфинами HPPH_2 , HPCu_2 рассмотрены во втором разделе третьего параграфа. В реакции метилкарбинового и фенилкарбинового комплекса Mn с дифенилфосфином вначале образуется лабильный фосфониокарбеновый комплекс, способный затем присоединять вторую молекулу фосфина, давая в конечном итоге дифосфиновый комплекс. Таким образом, диссертантом был разработан новый подход к синтезу монокоординированных κ^1 -дифосфинометановых комплексов марганца. Были проведены эксперименты по декоординации дифосфинового лиганда, что дает с хорошим выходом симметричные и несимметричные дифосфины. В работе также были исследованы реакции карбиновых комплексов с бис(дифенилфосфино)метаном, приводящие к фосфониокетеновым комплексам и циклическим полуиридам.

В последнем, четвертом параграфе третьей главы представлены результаты в рамках поиска катализаторов лиганд-центрированного электрохимического восстановления протона на основе винилиденовых, алленилиденовых и алкинильных комплексов. Приведены подробные данные по исследованию методом циклической вольтамперометрии процессов с участием дифенилалленилиденового комплекса марганца, винилиденовых комплексов Mn и Re, а также фенилацетилидного комплекса железа. Для протонированных форм всех указанных комплексов наблюдался резкий рост

интенсивности их пиков восстановления (каталитические токи) при добавлении различных количеств тетрафторборной кислоты. На основании полученных данных было проведено сравнение указанных комплексов и сделан вывод, что наилучшую активность проявляет винилиденный комплекс рения.

В четвертой главе (Экспериментальная часть), которая включает почти 100 страниц текста, автор очень подробно описывает методики синтеза и спектральные характеристики полученных соединений, а также электрохимические эксперименты. В заключение приводятся вполне обоснованные выводы, которые базируются на анализе изложенных в работе результатов, и список цитируемой литературы. Отдельно приведены публикации автора по теме диссертации.

Анализ диссертационной работы в целом показывает, что автором на высоком научном уровне выполнен обширный объем исследований в области синтеза и реакционной способности комплексов марганца и рения с винилиденными и карбиновыми лигандами. Полученные результаты вносят весомый вклад в развитие представлений о закономерностях взаимодействий марганец- и ренийорганических соединений с фосфорными нуклеофилами. Обнаружены новые реакции с гидрофосфорильными производными, впервые получены данные о возможных механизмах процессов химических превращений. С другой стороны, были разработаны практически важные и эффективные методики синтеза металлокомплексов, получены новые результаты, получен набор данных о возможностях использования исследованных металлокомплексов в электрохимическом катализе. Все это подчеркивает высокую теоретическую и практическую значимость результатов диссертационного исследования. Их достоверность не вызывает сомнений, поскольку в работе профессионально использованы современные синтетические, физико-химические и квантово-химические

методы. Это подтверждается публикациями в авторитетных международных химических журналах (*Chem. Eur. J.*, *Organometallics*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *J. Organomet. Chem.*). Полученные диссертантом научные результаты **можно рекомендовать для использования** в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (Москва), Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (г. Казань), Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), Институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск), а также других российских научных организациях и химических факультетах университетов, ориентированных на решение проблем в области элементоорганической, органической и физической химии.

Выполненная Утегеновым К. И. диссертационная работа **соответствует паспорту специальности** 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений в областях исследования:

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.

Проведенный анализ диссертации и автореферата не выявил принципиальных недостатков работы, но появилось несколько небольших **замечаний**, касающихся изложения материалов исследования.

1. Признавая несомненную пользу от подробного описания результатов и деталей проведенных экспериментов, нельзя не отметить аномально большой объем текста кандидатской диссертации (293 с.). Автору следовало более коротко изложить свои рассуждения при

объяснении полученных результатов.

2. Несколько замечаний касается используемой терминологии. Так, не совсем понятно, почему стадия трансформации интермедиатов $\text{PMe-II} \rightarrow \text{PMe-III}$ в реакции комплекса Mn4 с HP(O)Me_2 и HP(O)(OMe)_2 (с. 89-90 дисс., с. 12 автореф.) названа восстановительным элиминированием. Термины «сфера реакции» (с. 10 автореф., с. 104 дисс.) и «сфера каталитического цикла» (с.153 дисс.). вызывают сомнения с точки зрения научной корректности. Рассчитанные энтальпии и энергии Гиббса реакций представляют собой стандартные термодинамические величины, что должно было найти отражение в обозначениях. Эндотермические процессы характеризуются положительным значением не ΔG^0 , как это представлено на с. 14 автореф., а ΔH^0 . Различие электрохимических потенциалов восстановления протона и протонированной формы металлокомплексов, строго говоря, не позволяет делать вывод о «термодинамической выгоде процесса каталитического восстановления протона» в целом (с. 148 дисс.), поскольку брутто-процессы не отличаются (катализатор формально не участвует в суммарной реакции). В рамках термодинамики речь может идти лишь об отдельных стадиях каталитического цикла.

3. В работе встречаются небольшие неточности при изображении схем реакций. Так, из текста и выводов становится ясно, что образование фосфорилалкеновых комплексов являются результатом спонтанного гидролиза промежуточных аддуктов под действием следов воды. Однако на соответствующих схемах это не отражено (с. 70, 73 дисс., с. 7 автореф.). Не очень удачное обозначение заместителей при атоме фосфора на схеме 2 автореф. создает впечатление об их изменении в ходе реакции, а температура процесса, приведенная на этой схеме и соответствующей ей схеме III.17 дисс. (с. 69) различается. Интересно, какова природа связи Mn с лигандом в интермедиатах PMe-III (Рис. III.9) и POMe-III (Рис. III.10). На схемах металл координируется на одинарную связь C-H .

Автор иногда допускает небрежность в обращении с единицами измерения. В табл. III.1 (с. 75 дисс.) они отсутствуют. В диссертации рассчитанные термодинамические параметры приводятся в кДж/моль, а в автореферате – в ккал/моль. Вряд ли оправдано приведение в работе расчетных термодинамических величин с точностью до 0.01 кДж/моль (например, с. 90 дисс.).

Данные замечания не принципиальны и не касаются научных положений и выводов диссертации. Они не влияют на общую высокую оценку выполненной работы. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Диссертационное исследование Утегенова Камиля Иркеновича «Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая содержит **решение актуальной научно-практической задачи**, связанной с разработкой новых методов синтеза элементоорганических соединений марганца и рения и поиском путей их использования в органическом синтезе и катализе. Представленная работа по своей научной новизне, значимости и объёму полученных данных, **полностью отвечает** требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и **соответствует** критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Утегенов Камил Иркенович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, заведующим лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН Сергеем Юлиевичем Кетковым.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на совместном заседании Ученого совета и семинара отдела фундаментальных исследований ИМХ РАН (протокол №12 от 23.10.2025 г.); присутствовали 14 чел., в том числе, 4 кандидата и 10 докторов наук.

Скетков

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук (специальность 02.00.04 - Физическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН,
E-mail: sketkov@iomc.ras.ru, тел. +7 (831) 462-7709.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН).

Адрес: 603952, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

E-mail: office@iomc.ras.ru; тел.: +7 (831) 462-7709. Сайт: <https://iomc.ras.ru/>

Я, Кетков Сергей Юлиевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.161.01, и их дальнейшую обработку.

Подпись

Скетков

«23». октября. 2025

Подпись д.х.н. С.Ю. Кеткова удостоверяю

Зам. директора ИМХ РАН

д.х.н., чл.-корр. РАН



Пискунов А.В.

«23». октября. 2025