

УТВЕРЖДАЮ

директор ИНЭОС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения» выполнена в Лаборатории металлоорганических соединений (№101) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период выполнения диссертационного исследования (2004–2025 гг.) Утегенов Камиль Иркенович работал в Лаборатории металлоорганических соединений (№101) (с 2003 г. по январь 2025 г.) ИНЭОС РАН, с февраля 2025 г. и по настоящее время работает в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа (№137) в должности младшего научного сотрудника.

В 2004 г. Утегенов К.И. окончил с отличием Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, получив квалификацию «Химик» по специальности «Химия». С 01 октября 2004 г. по 01 октября 2007 г. обучался в аспирантуре химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, что подтверждается выписками из приказа о зачислении и отчислении из аспирантуры. Справка об обучении № 5201,

подтверждающая сдачу кандидатских экзаменов, выдана 14 июля 2025 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Устынюк Николай Александрович, старший научный сотрудник Лаборатории металлоорганических соединений №101 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума Группы гетерогенного металлокомплексного катализа №137, Лаборатории металлоорганических соединений №101, Лаборатории гидридов металлов №119 и Лаборатории фосфорорганических соединений №112 с участием трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Перекалин Д.С.

Вопрос: В Вашем докладе были представлены реакции винилиденовых, алленилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения. Но ничего не было сказано о синтезе исходных соединений, о которых вы упомянули в практической значимости своей работы. Как Вы получали исходные винилиденовые и алленилиденовые комплексы?

Ответ: Действительно, о синтезе исходных соединений я не упомянул, хотя в самой диссертации им посвящен отдельный раздел, поскольку мы считаем разработку методик синтеза винилиденовых комплексов марганца и рения одним из существенных достижений настоящей работы. В указанной методике вначале из комплекса бензиллития с тетраметилэтилендиамином и ЦТМ или ЦТР получали бензилацилатные комплексы, которые после обработки хлористым ацетилом и последующей реакцией с присутствующим в системе основанием сразу давали искомые винилиденовые комплексы. Преимущество этой методики

состоит в том, что она может быть легко масштабирована. Что касается дифенилалленилиденового комплекса марганца, то он ранее был описан, но по описанной методике продукт не удавалось выделить. Мы предложили не проводить хроматографическую очистку, а выделять из реакционной смеси винилкарбиновый комплекс после обработки тетрафторбной кислотой в эфире. В указанном растворителе этот карбиновый комплекс выпадает в осадок в чистом виде. Последующее его депротонирование триэтиламиноом дает алленилиденовый комплекс.

д.х.н. Белкова Н.В.

Вопрос: В своем докладе вы привели данные теоретического анализа реакции винилиденового комплекса с окисью диметилфосфина и превращения фосфониокарбенового комплекса в фосфониоолефиновый. В ходе обсуждения Вы только кратко упомянули о ключевых моментах реакционных маршрутов. Не могли бы Вы подробнее объяснить представленные схемы? И еще одно замечание по схемам: на одной схеме данные даны в кДж/моль, на другой – в ккал/моль.

Ответ:

Во-первых, спасибо за замечание. Данная нестыковка связана с тем, что расчеты были выполнены не мною, а другими сотрудниками, один из которых предоставил данные в кДж/моль, а другой сотрудник – в ккал/моль. И я не обратил на это внимание. Указанный недостаток будет устранен.

Что касается реакции винилиденового комплекса с окисью диметилфосфина, то в этой реакции первая стадия нуклеофильного присоединения Р(III) формы $\text{Me}_2\text{P}-\text{OH}$ к $\text{C}\alpha$ -атому винилиденового лиганда характеризуется наибольшим барьером и определяет скорость всего процесса. На следующей стадии гидроксильный водород переносится на атом марганца и образуется гидридный комплекс. Эта стадия слегка эндотермична и характеризуется низким барьером. Следующая стадия – стадия восстановительного элиминирования, в ходе которой образуется агостический комплекс. Этот комплекс превращается в фосфорилалкеновый продукт на последней экзотермической, практически безбарьерной стадии.

Для превращения фосфониокарбенового комплекса в фосфониоолефиновый изомер можно отметить следующие стадии: первая начальная стадия депротонирования фосфониокарбенового комплекса в цвиттер-ионный фосфониовинильный интермедиат. Далее, как и в предыдущей схеме, выявлено образование гидридного комплекса в результате протонирования цвиттер-ионного интермедиата по атому марганца. Последние две стадии – восстановительного элиминирования и координации металлофрагмента по кратной $C=C$ связи – наиболее быстрые и экзотермические.

д.х.н. Брель В.К.

Вопрос: В вашей презентации было показано, что конечным итогом реакций винилиденовых комплексов с фосфитами и гидрофосфорильными соединениями оказываются фосфорилалкеновые комплексы. В чем заключается значимость этих реакций?

Ответ: В начале своего доклада я упомянул, что винилиденовые комплексы являются ключевыми интермедиатами в каталитических реакциях терминальных алкинов с нуклеофильными реагентами, в частности, с фосфорорганическими нуклеофилами (вторичные фосфины, гидрофосфорильные соединения). Каталитические реакции гидрофосфорилирования простейшего алкина, ацетилена, приводят к образованию винилфосфоната, перспективного мономера для производства негорючих материалов. Известны также биологически активные винилфосфонаты, которые проявляют противораковую и противовирусную активность. В ходе стехиометрических реакций винилиденовых комплексов с фосфорными нуклеофилами нами были установлены структуры интермедиатов, что позволяет глубже понять механизмы реакций гидрофосфорилирования терминальных алкинов.

к.х.н. Артюшин О.И.

Вопрос: Вы разработали новый подход к симметричным и несимметричным дифосфинометанам. Как вы их характеризовали и в чем преимущество вашего метода в сравнении с ранее известными способами их получения? Какие из представленных в презентации комплексов вы характеризовали методом ЯМР ^{13}C ?

Ответ: Данные дифосфины были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C . В спектре ЯМР ^{31}P несимметричного дифосфина $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PCu}_2$ наблюдаются два фосфорных резонанса с константой спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{P,P}} = 123$ Гц. В спектре ЯМР ^{31}P симметричного дифосфина сигналы атомов фосфора проявляются в виде синглета при $-6,6$ м.д. Что касается характеристики металлоорганических комплексов методом ЯМР ^{13}C , то такой анализ проведен для квазифосфониевых аддуктов и фосфорилалкеновых комплексов рения. Также практически все комплексы, исследованные в отношении лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона, были охарактеризованы методом ЯМР ^{13}C .

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Утегенова К.И. затрагивает ряд актуальных проблем в области химии комплексов переходных металлов с неопределенными карбеновыми и карбиновыми лигандами. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором четко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнению.

Научная новизна заключается в следующем:

Найдены новые реакции винилиденовых 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 гидрофосфорильными соединениями $\text{HP}(\text{E})\text{R}_2$ (R = арил, алкоксил; $\text{E} = \text{O}, \text{S}$), стереоселективно приводящие к η^2 -(E)-фосфорилалкеновым комплексам $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}\{\eta^2\text{-(E)-H}[\text{R}_2(\text{E})\text{P}]\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}$, а также изучен их механизм, что позволяет глубже понять закономерности каталитического гидрофосфорилирования концевых алкинов.

На примере алленилиденового комплекса марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$, винилиденового комплекса рения $\text{Cr}^*(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ и σ -алкинильного комплекса железа $\text{Cr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ показана возможность «лиганд-центрированного» катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что найдены новые реакции винилиденовых комплексов марганца и рения с гидрофосфорильными соединениями и изучен их механизм, что позволяет глубже понять закономерности каталитического гидрофосфорилирования концевых алкинов.

Практическая значимость работы состоит в разработке методик синтеза винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) из легкодоступных исходных реагентов: ЦТМ, ЦТР, бензиллития и хлористого ацетила, позволяющих получать эти соединения в граммовых количествах и с высокими выходами, а также методики синтеза κ^1 -дифосфинометановых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}^1_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}^2_2$.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач, разработки плана исследования и выполнения экспериментальной работы до анализа полученных данных и публикации результатов.

Основное содержание диссертации отражено в 8 публикациях в научных журналах, рекомендованных ВАК, а также в виде 8 тезисов докладов.

Диссертация «Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами» Утегенова Камиля Иркеновича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам, и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума Группы гетерогенного металлокомплексного катализа №137, Лаборатории металлоорганических соединений №101, Лаборатории гидридов металлов №119 и Лаборатории фосфорорганических соединений №112 с участием трех членов Диссертационного совета 24.1.161.01 ИНЭОС РАН от 16 июля 2025 года.

На заседании присутствовали 12 человек:

д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Перекалин Д.С. (член совета), д.х.н. Устынюк Н.А., д.х.н. Брель В.К. (член совета), к.х.н. Кальсин А.М., к.х.н. Артюшин О.И., к.х.н. Тайц Е.С., к.х.н. Зарубин Д.Н., к.х.н. Семейкин О.В., к.х.н. Чамкин А.А., м.н.с. Жижин А.А., м.н.с. Осинцева С.В.

Результаты голосования:

«за» – 12 человек, «против» – 0 человек, «воздержались» – 0 человек.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Перекалин Д.С.

Секретарь коллоквиума

м.н.с. Осинцева С.В.

Подписи д.х.н. Перекалина Д.С. и м.н.с. Осинцевой С.В. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова

17.04.2025

