

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 18 ноября 2025 № 21

О присуждении Утегенову Камиллю Иркеновичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Реакции винилиденовых и карбиновых комплексов марганца и рения с фосфорными нуклеофилами» по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений принята к защите 09 сентября 2025 года (протокол заседания №10) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1. Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Утегенов Камиль Иркенович, «06» июля 1982 года рождения, В 2004 году соискатель окончил Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, получив квалификацию «Химик» по специальности «Химия», работает в должности младшего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии

наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Устынюк Николай Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория металлоорганических соединений, старший научный сотрудник.

**Официальные оппоненты:**

Аверин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра органической химии, ведущий научный сотрудник,

Ройтерштейн Дмитрий Михайлович, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, доцент,

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), г. Нижний Новгород, в своем положительном отзыве, подписанном Федюшкиным Игорем Леонидовичем, доктором химических наук, академиком Российской академии наук, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, (заключение составлено Кетковым Сергеем Юлиевичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН) указала, что диссертационная работа Утегенова Камиля Иркеновича полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Утегенов Камиль Иркенович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений. Диссертационная работа Утегенова К.И. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию в таких организациях, как МГУ имени М.В. Ломоносова, ИОХ РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, ИМХ РАН, Институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, а также других российских научных организациях и химических факультетах университетов, ориентированных на решение проблем в области элементоорганической, органической и физической химии.

**Соискатель** имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, из них 7 работ также индексируются в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Диссертационное исследование представлено на 8 Всероссийских и Международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

#### **Основные работы:**

1. **Utegenov, K. I.** Protonation of manganese phosphonioallenyl complexes / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, I. V. Glukhov, P. V. Petrovskii, N. A. Ustynyuk // Journal of Organometallic Chemistry. – 2011. – Vol. 696. – P. 3408-3414.
2. Valyaev, D. A. A Direct, Modular, and Efficient Construction of the P—C—P Structural Motif through Coupling of Manganese Carbyne Complexes with Phosphines / D. A. Valyaev, S. Bastin, **K. I. Utegenov**, N. Lugan, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk // Chemistry – A European Journal. – 2014. – Vol. 20. – No. 8. – P. 2175-2178.
3. **Utegenov, K. I.** Reactions of manganese and rhenium vinylidene complexes with hydrophosphoryl compounds / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, A. M. Mazhuga, O. S.

Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, E. I. Goryunov, N. A. Ustynyuk // *Organometallics*. – 2016. – Vol. 35. – No. 23. – P. 3903-3913.

4. **Utegenov, K. I.** Adducts of Mn and Re vinylidenes with P–OR nucleophiles: Hydrolysis rather than the intramolecular Michaelis–Arbuzov rearrangement / **K. I. Utegenov**, V. V. Krivykh, O. S. Chudin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, O. V. Semeikin, N. A. Shteltser, N. A. Ustynyuk // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 867. – P. 113-124.

5. **Utegenov, K. I.** New catalysts for the electrochemical reduction of proton / **K. I. Utegenov**, D. A. Valyaev, T. T. Amatov, A. Sournia-Saquet, O. V. Semeikin, N. A. Ustynyuk // *INEOS Open*. – 2025. – Vol. 8. – No. 1-3. – P. 96-97.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от.

1. **Гаврилова К.Н.**, доктора химических наук, профессора кафедры химии института естественных наук ФГБОУ ВО “Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина”; 2. **Гришина И.Д.**, доктора химических наук, профессора кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”; 3. **Загидуллина А.А.**, кандидата химических наук, заведующего Лабораторией элементоорганических соединений и полимеров Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН; 4. **Кокорекина В.А.**, кандидата фармацевтических наук, старшего научного сотрудника лаборатории карбенов и других нестабильных молекул ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук; 5. **Андреянова Ф.А.**, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории №10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук; 6. **Шор Е.А.**, кандидата химических наук, и.о. заведующего лабораторией молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, и **Бурмакиной Г.В.**, доктора химических наук.

наук, главного научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН;

**7. Махаматхановой А.Л.**, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), и **Сабирова Д.Ш.**, доктора химических наук, директора Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Утегенова Камиля Иркеновича представляет законченное целостное исследование и выполнена на высоком научном уровне. Работа логично выстроена, опирается на достаточный объем проведенных исследований и характеризуется несомненными актуальностью и практической значимостью. Достоверность результатов диссертационной работы и их новизна не вызывают сомнений. К числу важнейших достижений диссертационного исследования следует отнести обнаружение новых реакций винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями и изучение их механизма, что углубляет понимание закономерностей каталитического гидрофосфорилирования концевых алкинов. Также в отзывах на автореферат отмечен предложенный новый метод получения бидентатных дифосфинометанов, основанный на присоединении вторичных фосфинов к карбиновым комплексам марганца. Выявлены оптимальные условия демеаллирования образующихся в ходе реакции фосфиновых комплексов марганца, приводящие к высоким выходам целевых продуктов. Отмечено, что полученные результаты имеют большое практическое значение в области разработок новых методик синтеза винилиденовых комплексов и их производных, а также в области создания

эффективных катализаторов электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

- 1) Вторая часть схемы 2 (в автореферате), описывающая превращение комплекса **Mn18** в **Mn19** не совсем удачна. Не понятен смысл введения обозначений R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>. При ее анализе создается впечатление, что группы R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> замещаются на группы RO. Не ясно, откуда берется атом водорода.
- 2) В автореферате указано, что ряд соединений охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, однако ни одного рисунка со структурой, как и обсуждения геометрических параметров молекулы в автореферате не приведено.
- 3) Есть противоречие в объяснении данных, полученных методом ЦВА. Из представленных на рис. 2 кривых ЦВА видно, что постепенное увеличение концентрации HBF<sub>4</sub> приводит к росту интенсивности П1, отвечающего, по мнению диссертанта, окислению нейтрального комплекса **Re4**. Вместе с тем, исходя из логики изложения материала, увеличение концентрации кислоты должно приводить к снижению количества нейтральной формы **Re4** и, как следствие, уменьшению интенсивности данного сигнала.
- 4) Стоит отметить, что среди перечня исследованных фосфорных реагентов не хватает элементного (белого) фосфора Р<sub>4</sub>, первичных фосфинов и фосфидов щелочных металлов R<sub>2</sub>PM.
- 5) Показано, что наилучшей активностью в электрохимическом восстановлении протона (ЭВП) до водорода обладает винилиденовый комплекс рения **Re4**, однако не проводятся аналогии или сравнения с уже известными гомогенными каталитическими системами.
- 6) В автореферате диссертации не представлена стабильность полученных η<sup>2</sup>-(E)-фосфорилалкеновых комплексов **Re9a-д** и **Mn19a-в** на воздухе во времени.
- 7) Представленные в автореферате ЦВА-граммы для **Re16-BF<sub>4</sub>** трудно читаемы,

возможно, стоило изменить масштаб Рис. 2, чтобы представленные кривые не так сильно накладывались и легче читались.

8) Редокс-свойства и каталитическая активность в реакциях ЭВП изучены для комплексов, содержащих разные металлы (Mn, Re, Fe) и лиганды (алленилиденовый, винилиденовый и  $\sigma$ -алкинильный). В этом случае затруднительно вывести закономерности влияния природы лиганда и/или металла на свойства комплексов, что возможно было бы сделать при изучении комплексов, отличающихся только лигандом или только металлом.

9) На рис. 9 не обозначено начало и направление развертки потенциалов – в анодную или катодную область, что затрудняет понимание протекающих процессов.

**Выбор официальных оппонентов** обосновывается тем, что д.х.н. Аверин А.Д. и к.х.н. Ройтерштейн Д.М. являются крупными специалистами в области химии элементоорганических соединений и органической химии.

**Выбор ведущей организации** обусловлен тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук является одним из ведущих центров исследований в области элементоорганической химии, включая изучение комплексов переходных металлов с фосфиновыми лигандами с использованием спектроскопических и квантово-химических методов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**проведено** систематическое изучение реакций винилиденовых, алленилиденовых, карбиновых комплексов марганца и рения с третичными фосфинами, фосфитами, фосфонитами, фосфинитами, гидрофосфорильными соединениями; **разработаны** препаративные методики синтеза винилиденовых комплексов марганца и рения и методики синтеза монокоординированных  $\kappa^1$ -дифосфинометановых комплексов марганца со свободным фосфиновым фрагментом; **предложены** новый подход к синтезу симметричных и

несимметричных дифосфинометанов, основанный на реакции двух эквивалентов вторичного фосфина с карбиновыми комплексами марганца, а также новая концепция лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона; с использованием метода меченых атомов (а именно, тяжелой воды  $D_2O$  и  $H_2^{18}O$ ) в комбинации с методом ИК-, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии **доказано**, что образование  $\eta^2$ -фосфорилалкеновых комплексов марганца и рения в реакциях винилиденовых комплексов с  $P-OR$  нуклеофилами протекает через первоначальное промежуточное образование квазифосфониевых аддуктов, испытывающих дальнейших гидролиз под действием следовых количеств воды.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что были найдены** новые сведения о реакциях винилиденовых комплексов с гидрофосфорильными соединениями, приводящих к стереоселективному образованию  $\eta^2$ -(*E*)-фосфорилалкеновых комплексов  $Cr(CO)_2M\{\eta^2$ -(*E*)- $H[R_2(O)P]C=C(H)Ph\}$ , и **изучен** механизм этих реакций с привлечением спектроскопических и теоретических методов, что позволяет глубже понять закономерности каталитического гидрофосфорилирования концевых алкинов, в которых винилиденовые комплексы могут выступать в качестве ключевых интермедиатов. Кроме того, впервые **продемонстрирована** возможность использования в качестве катализаторов электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода  $\sigma, \pi$ -комплексов переходных металлов, таких как алленилиденовые, винилиденовые и  $\sigma$ -алкинильные комплексы. Применительно к проблематике диссертации эффективно (то есть с получением обладающих новизной результатов) использован метод ИК-спектроскопии для изучения закономерностей перегруппировки бензил- и дифенилвинил(фосфонио)карбеновых комплексов марганца в соответствующие фосфониоолефиновые и фосфониоалленовые изомеры.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что были разработаны** методики синтеза винилиденовых комплексов  $Cr(CO)_2M=C=CHPh$  ( $M = Mn, Re$ ) из легко

доступных исходных реагентов: ЦТМ, ЦТР, бензиллития и хлористого ацетила, позволяющих получать эти соединения в граммовых количествах и с высокими выходами. Указанные методики были **внедрены** в синтетическую практику и уже используются другими исследовательскими группами для наработки винилиденового комплексов рения  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$  в качестве исходного субстрата для последующих исследований. Кроме того, был **представлен** новый подход к получению  $\kappa^1$ -дифосфинометановых комплексов  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPR}^1_2\text{CH}(\text{Me})\text{PR}^2_2$ . Эти комплексы интересны тем, что содержат свободный фосфиновый фрагмент, который может быть координирован с другим металлическим центром с получением биядерных дифосфиновых комплексов с разными металлами, интересные с точки зрения катализа. Кроме того, комплексы с моно-координированным дифосфинометановым лигандом активно исследуются в последнее время на предмет противораковых свойств.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:

**Результаты** получены с использованием современного сертифицированного научного оборудования, обладающего необходимой степенью точности; для характеристики состава и строения получаемых органических и их комплексов **использованы** разнообразные методы анализа, включая мультаядерную спектроскопию ЯМР, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ. Достоверность синтетических методик **установлена** их воспроизводимостью при проведении синтезов исследователями из других научных групп.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования, включая постановку задач, анализ литературы, проведение экспериментов, интерпретацию, обсуждение результатов исследования, а также их апробацию и подготовку к публикации.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы и критические замечания:

1. Насколько были изучены реакции присоединения фосфорных нуклеофилов к карбеновым комплексам, некоторые из которых винилиденовые, на других

металлах? Насколько что-то аналогичное было известно раньше?

2. В чем заключается преимущество Вашей работы: в том, что легко доступны винилиденовые комплексы?

3. И в чем отличие от более ранних примеров: в том, что на хrome были просто карбеновые комплексы, не винилиденовые комплексы, а в Вашей работе винилиденовые?

4. Вопрос про электрохимическое восстановление протона. Там же в конце, в какой-то момент, комплекс работает и распадается?

5. Как можно узнать, что продукты реакций, продукты распада не катализируют восстановление протона? Нельзя ли это понять из имеющихся данных? Можно ли оценочно сказать, какой минимальный TON катализатора?

6. А бензилкарбиновый комплекс марганца Вы не выделяли? И если Вы работаете при низких температурах, тогда на основании каких данных вы рисуете эти формулы (бензилкарбиновых комплексов)?

7. На девятом слайде у Вас показано три разных реакции: что является их движущей силой? Не думаете ли Вы, что они некоторым образом могут быть обратимыми, раз у Вас через месяц все еще наблюдаются два соединения в смеси, а не одно.

8. Какая разница между марганцем и рением в реакционной способности? Наблюдали, ли разницу?

9. На последнем слайде Вы делаете вывод, что рениевый комплекс **Re<sup>4</sup>** – самый лучший. Есть ли понимание, почему рениевый комплекс приводит вот к таким высоким каталитическим токам?

10. В автореферате, Вы пишете, что данная работа закладывает предпосылки для дальнейшего дизайна таких систем. Но Вы взяли достаточно разнородный ряд комплексов, которые отличаются по типу лигандов и по типу металла (три разных металла). Вот тот же рениевый комплекс, который у Вас лидер. Этот комплекс по двум параметрам проигрывает и по одному, который наиболее важный, выигрывает. Почему бы не взять комплекс рения с незамещенным Sr?

Тогда, возможно, у него и потенциал восстановления протонированной формы был бы лучше.

11. Можно сформулировать в двух словах, куда дальше двигаться (в плане поиска катализаторов электрохимического восстановления протона).

12. Вопрос по поводу комплекса **Re1**. Его фотофизические свойства не смотрели? В принципе, рениевые комплексы фотоактивны. И, может быть, в фотофизике какие-то трансформации можно сделать?

13. Вами получен, целый ряд достаточно серьезно замещенных алкеновых, винилиденовых и прочих комплексов, и для них возможна изомерия, для некоторых из них, например, **Mn18**, **Mn6**, **Re4**. Фиксировали ли Вы изомерные структуры. Что Вы можете сказать?

14. На 22 слайде Вы вскользь сказали по поводу демееталлирования. Поясните по поводу облучения, чисто экспериментально как все это было. И затем, насколько строение самого комплекса влияет на процесс демееталлирования?

15. Чаще всего Вы используете фенильные производные винилиденовых комплексов. И фосфорные нуклеофилы всегда встают по альфа-углероду в положении *транс*- к фенилу. Чем Вы это объясняете? *Цис*- не видели?

16. Когда Вы говорили, про восстановление водорода тетрафторборной кислоты, это у Вас единственный пример, есть ли другие кислоты. Попроще, подешевле. Будут они работать или нет?

17. 13 слайд, тут у Вас интересные цепочки таких превращений, что ну прям напрашивается провести каталитические реакции: гидрофосфорилирования, гидрофосфинирования. Есть примеры, когда винилиденовые комплексы работают или нет?

Соискатель Утегенов К.И. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Наиболее интенсивно работы по исследованию реакций присоединения нуклеофилов к карбеновым комплексам велись сразу после получения Фишером карбеновых комплексов в 1964 году, в том числе реакции с фосфорными нуклеофилами. Первые примеры – это карбонильные комплексы

хрома, молибдена, вольфрама без других лигандов. В литературном обзоре я отдельно рассмотрел алкил- и арилзамещенные карбеновые комплексы, а также варианты реакций алкенил- и алкинилкарбеновых комплексов, в случае которых возможно присоединение и по гамма-атому углерода. Известно достаточно много примеров таких реакций.

2. Такой цели – достигнуть преимущества – мы не ставили. Цель заключалась в систематическом изучении реакций винилиденовых комплексов с различными фосфорными нуклеофилами.

3. Для алленилиденовых и винилиденовых комплексов примеров таких реакций меньше. Большая часть примеров для карбеновых комплексов. Большинство реакций, которые я затрагивал в литературном обзоре и которые выходили в качестве результатов при поисковых запросах в Scifinder, связано с обменом лигандов. Но нас интересовало больше присоединение нуклеофилов к карбеновому лиганду.

4. Катализатор может распадаться в конечном итоге в условиях электрохимических экспериментов.

5. Мы не исследовали, катализируют ли продукты реакций и продукты распада восстановление протона. Это, действительно, надо изучить. Для того чтобы понять о возможности катализа восстановления протона продуктами распада из имеющихся данных, надо провести электролиз при контролируемом потенциале. Такой эксперимент был проведен только для комплекса **Mn6**. В целом наши данные по катализу предварительные. Для корректного сравнения есть специальные методы расчета TOF, TON для электрохимических экспериментов при контролируемом потенциале. Такие эксперименты проводят до тех пор, пока вся кислота не израсходуется. Но эксперименты для оценки TON мы не проводили.

6. Бензилкарбиновый комплекс марганца **Mn27-BF<sub>4</sub>** мы не выделяли в индивидуальном виде. При отогревании он разлагается. Я пробовал его стабилизировать заменой аниона BF<sub>4</sub> на BAr<sub>4</sub>, вводя CF<sub>3</sub> в арильную группу. При проведении реакций с этим комплексом нужно еще более занизить

температуру. Мы регистрируем этот комплекс по ИК-спектру. Эксперимент построен так, что мы можем промежуточное соединение при этих температурах зафиксировать.

7. Тот факт, что мы наблюдали оба соединения даже через месяц после приготовления образца, связан с тем, что в ампуле ЯМР вода полностью израсходовалась. Когда воды полностью нет, то данная реакция не идет в запаянной ЯМР ампуле.

8. И касательно различий между комплексами марганца и рения: до меня несколько сотрудников в нашей группе пробовали получать квазифосфониевые рениевые аддукты и у них они получались. До моей работы квазифосфониевые марганцевые аддукты выделить не удавалось. Для марганца нужно создавать гораздо более сухие условия. Что касается самой первой стадии, рениевые комплексы более инертны. То есть нужен индукционный период, чтобы они прореагировали. Это общая тенденция, которая наблюдалась не только для P-OR нуклеофилов, но и для других соединений фосфора. Иногда требуется нагревание. Марганцевые комплексы (квазифосфониевые аддукты) получали добавлением P-OR нуклеофила при комнатной температуре с последующим выдерживанием реакционной колбы в морозильной камере. При этом продукты постепенно выпадали в осадок. В случае же рениевых комплексов, перемешивание реакционной смеси надо проводить при комнатной температуре. При изучении механизма этого превращения установлено, что в ходе мониторинга появляются и нарастают сигналы этанола. Мы предложили один из возможных путей этого превращения по аналогии с результатами кинетических экспериментов по гидролизу органических квазифосфониевых солей. В этих экспериментах установлено (по порядку реакции), что в гидролизе участвуют две молекулы воды.

9. Во-первых, введение пяти заместителей стабилизирует карбиновый комплекс рения. Плюс нам нужен бензильный заместитель, у него две C<sub>β</sub>-H связи. Поэтому каталитические токи выше. Если нарисовать резонансную структуру

для 19-электронного интермедиата, то видно, что фенил способствует гомолитической активации  $C_{\beta}$ -H связи.

10. На самом деле, пробовали пять-шесть комплексов разных типов получить, но их не получалось синтезировать. Исследовали также фенилэтинильные комплексы молибдена и вольфрама, чтобы дополнить ряд, но они не проявили каталитическую активность. Поскольку я их сам не синтезировал, то не вставил в диссертацию. Что касается незамещенного  $Cp$ , мы не исследовали его на предмет электрохимического восстановления протона, поскольку ранее из диссертации Валяева Дмитрия Александровича было уже известно, что он испытывает реакцию дегидродимеризации.

11. Двигаться можно по всем трем направлениям варьирования лигандов в фосфин-замещенном винилиденовом комплексе марганца **Mn6**, винилиденовом комплексе рения **Re4** и фенилэтинильном комплексе железа **Fe2**. Надо учитывать еще четвертый параметр, стабильность комплексов. Замечено, что фосфин-замещенные карбиновые комплексы очень устойчивые. Например, если посмотреть на два комплекса **Mn6** и **Fe2**, при хранении под тягой они сохранялись без разложения несколько лет. Двигаться надо к способам, как вводить фосфиновые лиганды. С алленилиденовыми комплексами имеются сложности в их получении. Все-таки способ их получения трудоемкий.

12. Возможно, имеется ввиду комплекс **Re4**, поскольку комплекс **Re1** – это алленилиденовый комплекс, который пробовали получить, но он не получился. Что касается винилиденового комплекса **Re4**, его фотофизические свойства не изучали. Но была идея в будущем вводить фотоактивные группы и скомбинировать это все для фотокатализа.

13. По этому поводу хочу сказать, что при синтезе дифосфиновых комплексов получаются рацематы. Что касается самих винилиденовых комплексов, то в этом случае (с двумя карбонильным лигандами) нет изомерии. Во всех реакциях присоединения фосфорных нуклеофилов присоединение происходит стереоселективно в *транс*-положение к фенильной группе.

14. Изначально, мы не знали, что облучение получится. Затем, когда мы обнаружили на примере дифосфинового комплекса **Mn38a-PhPh**, что при облучении солнечным светом происходит отщепление лиганда, мы опробовали разные растворители и установили, что хлористый метилен является оптимальным растворителем. Чем оптимален хлористый метилен, тем, что демеаллирование в нем происходит быстро. Вначале облучение проводили с помощью ксеноновой лампы. Затем использовали внешнюю УФ-лампу. За счет того, что стекло частично поглощает УФ-излучение, то фактически работает видимый диапазон. Когда проводили облучение с использованием кварцевого реактора внутреннего погружения, то происходит разложение. Поэтому лучше облучать внешней лампой, чтобы стекло отсекало УФ-диапазон. Что касается того, как это связано со строением. Мы взяли первый модельный комплекс **Mn46**. Здесь у нас не возникало сложностей с облучением, поскольку нет свободного фосфинового фрагмента. А в случае **Mn38a-PhPh**, если не закрыть этот фосфиновый фрагмент, то получается фотоустойчивый хелат **Mn50**. Самым простым способом является использование кислоты для подавления координации фосфинового фрагмента.

15. Нет, *цис*- никогда не видел. Я думаю, что образование *транс*-изомера связано со стерическими препятствиями. Фосфин – это молекула тоже объемная, у которой стоит выбор, подойти со стороны фенила или с той стороны, где водород. Мы объясняем конечный стехиометрический результат тем, откуда изначально лучше подходить фосфину. В диссертации я подробно не останавливался на первых наших исследованиях, в которых проводили квантово-химические исследования протонирования аддукта с триметилфосфином. В указанной работе смотрели энергетику всех возможных изомеров. Триметилфосфин – это самый маленький из всех фосфорных субстратов. И для него энергетически выгоднее образование *транс*-изомера. Расчетные данные показывают это, и мы всегда в колбе получали результат с *транс*-расположением заместителей.

16. Надо попробовать другие кислоты. Возможность их использования определяется тем, что сила кислоты должна быть достаточной для протонирования соответствующего субстрата. В случае, когда есть трифенилфосфин, то протонирование протекает легко. Поскольку происходит накачка электронной плотности на металл, комплексы становятся и устойчивыми, и легко протонируются. А в случае дикарбонильных комплексов основность низкая. Пять метилов тоже добавляют электронную плотность. Когда мы просто брали циклопентадиенильный комплекс (без пяти метилов) в реакции получения фосфониокарбеновых комплексов, то мы не могли выделить бензилкарбиновый комплекс в индивидуальном виде и требовался большой избыток кислоты, чтобы сдвинуть равновесие в сторону карбинового комплекса.

17. Как известно, в каталитических реакциях каталитически активные частицы живут очень маленькое время в тех реакциях, которые идут быстро. Я на самом деле попробовал провести такую реакцию. Но поскольку получаются устойчивые субстраты, то, как катализаторы, они не очень хорошие. Получился выход 20%. Я взял фенилацетилен и смешивал его с бис(пентафторфенил)фосфиноксидом, потому что у него больше содержание Р(III)-формы. Полученные в диссертации результаты, главным образом, показывают, как вообще может идти катализ. Для катализа лучше брать те комплексы, для которых промежуточные каталитически активные частицы не будут такими стабильными. Таким образом, оптимизация катализаторов в принципе возможна. На самом деле, цель такая и была, чтобы дальше использовать полученные результаты в катализе.

На заседании 18 ноября 2025 г. диссертационный совет принял решение за разработку препаративных методик синтеза винилиденовых комплексов марганца и рения, исследование новых реакций винилиденовых комплексов марганца и рения с гидрофосфорильными соединениями, разработку методик синтеза  $\kappa^1$ -дифосфинометановых комплексов и нового подхода к получению симметричных и несимметричных дифосфинометанов, исследование

механизма перегруппировки фосфониокарбеновых комплексов марганца в фосфониоолефиновые и фосфониоалленовые изомеры, а также за разработку новой методологии лиганд-центрированного катализа электрохимического восстановления протона до молекулярного водорода на примере винилиденовых, алленилиденовых и алкинильных комплексов переходных металлов, вносящих значительный вклад в развитие химии элементоорганических соединений, присудить Утегенову К.И. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 22 , против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель

диссертационного совета 24.1.161.01

д.х.н., чл.-корр. РАН

Трифонов Александр Анатольевич

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна

18 ноября 2025 г.