

ОТЗЫВ

официального оппонента **Крутько Дмитрия Петровича** о диссертационной работе **Чамкина Александра Андреевича «ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ С ФОСФОРНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – органическая химия

Реакции ароматического нуклеофильного замещения атома водорода, как метод функционализации аренов, занимают важное место в современной синтетической органической химии наряду с реакциями кросс-сочетания. В отличие от последних, они не требуют предварительного введения в арены галогенов или других уходящих групп и, в то же время, эти группы, при их наличии, не затрагиваются в процессе замещения. Это позволяет по-другому выстраивать стратегию синтеза, в том числе, используя эффекты ориентации заместителей. Для электронобогатых аренов, не способных подвергаться прямой нуклеофильной атаке, достаточно хорошо разработана концепция окислительного нуклеофильного замещения водорода, которая предполагает предварительное окисление арена до "активированной" катион-радикальной формы с последующей атакой нуклеофилом. Логичным шагом является распространение этой концепции на электронобогатые π -комплексы переходных металлов, поскольку для них аналогичные процессы C–H функционализации остаются практически не изученными. В диссертационной работе А.А. Чамкина в качестве электронобогатого π -комплекса для изучения окислительного нуклеофильного замещения водорода был выбран ферроцен, а в качестве нуклеофильных агентов - фосфорные нуклеофилы. Этот выбор представляется обоснованным в силу легкости окисления ферроцена до катион-радикала ферроценя и устойчивости последнего, благодаря чему стадия окислительной "активации" ферроцена оказывается отделена от остальной части процесса замещения. Целью автора, таким образом, явилось систематическое исследование взаимодействия солей ферроценя с фосфорными нуклеофилами (третичными, вторичными и первичными фосфинами, аминофосфинами, фосфитами, фосфонитами и фосфинитами), а также выявление зависимости между электронным строением фосфорного соединения и результатом его реакции с ферроцением. Исходя из вышеизложенного, актуальность представленной работы не вызывает сомнений.

Нужно сказать сразу, что с поставленной задачей автор успешно справился. Проведенные им исследования показали, что реакции солей ферроценя с фосфорными нуклеофилами могут приводить либо к замещению атома водорода циклопентадиенильного кольца и образованию ферроценилфосфониевых солей

$[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$, либо к замещению одного из циклопентадиенильных колец и образованию полусэндвичевых соединений $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$. В работе показано, что реакции, приводящие к замещению атома водорода кольца протекают как окислительное нуклеофильное замещение в ферроцене и представляют первые примеры C–H функционализации π -комплексов переходных металлов по механизму окислительного нуклеофильного замещения водорода. При этом диссертант не ограничился чисто синтетическими экспериментами. Им также было осуществлено электрохимическое фосфинирование ферроцена третичными фосфинами, что является первым примером анодного замещения водорода в ферроцене, протекающего по механизму окислительного нуклеофильного замещения.

Другой тип исследованных реакций – это замещение одного из циклопентадиенильных колец ферроцена и образование соединений $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$, что является первым примером образования полусэндвичевых комплексов при взаимодействии ферроцена с нуклеофилами, и ранее такие процессы не были известны. Эти реакции протекают с нуклеофилами, содержащими связи P–O, а также с вторичными фосфинами.

Особо следует отметить, что в работе на высоком уровне в рамках теории функционала плотности проведен детальный теоретический анализ выполненных экспериментов, который подтвердил сделанные выводы о механизмах протекающих реакций.

На основании полученных данных автор, используя параметры Толмана, проанализировал влияние электронных и стерических свойств фосфорного нуклеофила на результат взаимодействия с катион-радикалом ферроцена и показал, что электронные факторы в большинстве случаев являются определяющими. Этот вывод полезен для предварительной оценки исхода реакции нуклеофила с солью ферроцена.

Необходимо отметить также большой объем и высокий экспериментальный уровень выполненных исследований. Препаративные и электрохимические реакции проводились в инертной атмосфере с использованием техники Шленка, а все новые соединения были полно и адекватно охарактеризованы физико-химическими методами, основными из которых явились рентгеноструктурный анализ и спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P .

Можно констатировать, таким образом, что результаты диссертационной работы А.А. Чамкина в методологическом плане позволяют распространить концепцию окислительного нуклеофильного замещения, разработанную для электронобогатых аренов, на π -комплексы переходных металлов, пока на примере ферроцена.

В представленной работе отсутствуют сколько-нибудь серьезные недостатки, вместе с тем, следует высказать ряд замечаний.

В литературном обзоре (стр. 11) на Схеме 4 (реакции ii и iii) для соблюдения баланса зарядов следует добавить последнюю стадию присоединения протона с образованием продуктов C_6H_5NuA' и AC_6H_4NuH , соответственно.

В обсуждении результатов присутствует небольшое число недочетов, включая такой курьез, как фраза "*восстановление* $19e [CpFe\{PR_3\}_3]'$ до $18e [CpFe\{PR_3\}_3]^+$ под действием *окислителя*" (стр. 87). Во фразе "Длина связи P–C_{Cr} составляет 1.777 Å, что *совпадает* со значениями в других ферроценилфосфониевых производных" слово "совпадает" следует заменить на "согласуется" (стр. 55). Рисунок 1 (стр. 51), который представлен и в автореферате, с моей точки зрения, выполнен не совсем удачно. Вертикальную шкалу для спектров следовало выбирать так, чтобы интенсивность сигнала PF_6^- , концентрация которого не изменяется, была бы одинаковой во всех спектрах. В этом случае гораздо нагляднее выглядели бы относительные изменения интенсивностей остальных сигналов.

В экспериментальной части работы также можно отметить ряд незначительных погрешностей.

- Во фразе "Величины химических сдвигов для ядер 1H и ^{13}C приведены в миллионных долях относительно *остаточных* сигналов растворителя" слово "остаточных" необходимо убрать, поскольку оно относится только к протонным спектрам.

- Для комплексов **16b,c,l** не приведены хим. сдвиги $C_{ипсо}(Cr)$ (стр. 98, 100), а для комплекса **16k** не приведен 4-й сигнал циклогексильного заместителя (стр. 100). Конечно, в последнем случае два сигнала могут перекрываться, но тогда суммарный сигнал будет иметь удвоенную интенсивность, что надо указывать.

- В протонном спектре комплекса **16t** группа сигналов при 1.46 м.д. является парой "дд", а не "ddd", в силу диастереотопии метильных групп (стр. 101).

- Хим. сдвиг ^{31}P комплексов **21a** или **β, h** (39.2 м.д.) отличается почти на 20 м.д. от такового для комплекса **16i** (58.8 м.д.). В одном из этих значений присутствует опечатка, поскольку введение этильного заместителя в Cr-кольцо не может привести к подобному изменению хим. сдвига, что подтверждается спектрами комплексов с PMe_3 и $Ph_2P(OEt)$, для которых эти значения практически совпадают.

В заключение подчеркну, что высказанные замечания не умаляют очевидных достоинств диссертационной работы, которая выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и вносит существенный вклад в химию циклопентадиенильных соединений переходных металлов. Достоверность и новизна полученных результатов и сформулированные выводы не вызывают сомнений. Материалы диссертации

опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК для публикаций результатов диссертационных исследований, и доложены на международной научной конференции. Автореферат и публикации полно отражают содержание работы.

Диссертация соответствует паспортам заявленных специальностей 02.00.08 и 02.00.03 в областях исследований:

Синтез, выделение и очистка новых соединений.

Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений.

Исследование механизмов и стереохимии химических реакций.

Выявление закономерностей типа "структура – свойство".

Таким образом, можно утверждать, что диссертация Чамкина Александра Андреевича соответствует требованиям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – органическая химия.

3 сентября 2020 г.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,

старший научный сотрудник кафедры органической химии

химического факультета ФГБОУ ВО "Московский

государственный университет им. М.В. Ломоносова

Д.П. Крутько

Контактные данные:

Тел. +7 (495) 939 12 34, e-mail: kdp@org.chem.msu.ru

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Подпись Д.П. Крутько удостоверяю

Декан Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор



С.Н. Калмыков