

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
**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.

Диссертационное исследование А.А.Чамкина посвящено исследованию взаимодействия солей ферроцена с разнообразными фосфорсодержащими органическими нуклеофилами. Автором показано что данные реакции приводят либо к замещению атома водорода одного из циклопентадиенильных колец с образованием ферроценилфосфониевых солей, либо к разрушению металлоценовой структуры вследствие замещения одного из циклопентадиенильных колец ферроцениевого фрагмента фосфорорганическими лигандами с образованием полусэндвичевых соединений. В работе предложен механизм протекания реакции по каждому из упомянутых направлений, а также подробно изучено влияние особенностей электронного строения фосфорорганического нуклеофила и размера нуклеофильной частицы на особенности протекания реакции.

Актуальность темы исследования обусловлена, в первую очередь, тем обстоятельством, что сама проблема нуклеофильного замещения в соединениях ферроценового ряда остается сравнительно малоизученной. Примеров подобных реакций известно сравнительно немного, при этом механизмы их протекания далеко не всегда очевидны, а ограниченность числа известных примеров препятствует формированию четких механистических представлений. В связи с этим, выявление закономерностей протекания таких процессов позволяет распространить хорошо известную концепцию нуклеофильного замещения водорода в ароматических соединениях на металлоорганическую химию переходных металлов. Следует отметить, что создание таких «мостиков» между классической органической химией и химией элементоорганических соединений является хорошей традицией классической школы академика Несмеянова. Понимание таких механизмов позволит

разрабатывать методы направленной окислительно-индуцируемой функционализации π -комплексов переходных металлов. Поэтому исследование процессов образования ферроценилфосфониевых солей является актуальным для развития химии органических производных металлов d-ряда.

Несомненна и **практическая значимость** диссертационной работы. Автором обоснованы подходы к направленной C–H функционализации π -комплексов переходных металлов, разработаны новые подходы к синтезу полусэндвичевых комплексов замещением циклопентадиенильного лиганда в 17-электронных комплексах d-элементов.

Не вызывает сомнений **научная новизна** представленного диссертационного исследования. Автором показано, что реакции солей ферроцена с фосфорными нуклеофилами могут приводить к замещению атома водорода циклопентадиенильного кольца и образованию ферроценилфосфониевых солей с сохранением металлоценовой структуры, либо к замещению одного из циклопентадиенильных колец и образованию полусэндвичевых соединений.

Было обнаружено, что реакции окислительного нуклеофильного замещения в ферроцене, приводящие к замещению атома водорода кольца, реализуются, в основном, для третичных фосфинов, аминфосфинов, производных фосфинистой кислоты. Автором описаны первые примеры C–H функционализации π -комплексов переходных металлов по механизму окислительного нуклеофильного замещения водорода, а также первые примеры образования полусэндвичевых комплексов при взаимодействии ферроцена с нуклеофилами.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории металлоорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Диссертация изложена на 123 страницах, содержит 16 рисунков, 9 таблиц, 43 схемы и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (198 наименований).

Обсуждению основных результатов работы предшествует литературный обзор, посвященный нуклеофильному замещению водорода в ароматических органических соединениях и в металлоорганических соединениях, а также реакциям солей ферроцена с различными нуклеофильными реагентами. Литературный обзор диссертации хорошо написан, легко читается и дает достаточно полное

представление о современном уровне достижений в данной области. Обобщающие выводы из литературного обзора логично подводят читателя к постановке задачи диссертационного исследования.

В разделе обсуждение результатов приводятся данные о реакциях солей ферроцена с различными соединениями трехвалентного фосфора. Раздел систематизирован по различным классам фосфорорганических соединений и направлению протекания реакций. Первая часть описывает взаимодействие солей ферроцена с третичными фосфинами и аминфосфинами, которое приводит к замещению атома водорода циклопентадиенильного кольца и образованию ферроценилфосфониевых солей. Вторая часть раздела обсуждение результатов посвящена реакциям солей ферроцена с вторичными и первичными фосфинами, а также с соединениями, содержащими связь P–O (фосфитами, фосфонитами и фосфинитами). Как показано в работе, для таких реакций, для одних соединений возможно образование ферроценилфосфониевых, для других - замещение одного из циклопентадиенильных лигандов металлоценового фрагмента и образование полусэндвичевых комплексов.

Следует особо отметить нетривиальность поставленной экспериментальной задачи в целом, включающей использование достаточно слабых, а в ряде случаев, к тому же стерически нагруженных фосфорорганических нуклеофилов для реализации нуклеофильного замещения в металлоценовом ядре. К чести автора следует сказать, что ему удалось не только реализовать поставленную синтетическую задачу, но и представить предполагаемый механизм изученных реакций, для чего автор с успехом применил методы современной квантовой химии и предложил механистические схемы как для реакции нуклеофильного замещения в циклопентадиенильном кольце ферроцена, так и для реакции образования полусэндвичевых фосфиновых комплексов.

Особый интерес вызывает подробное обсуждение реакционной способности фосфорорганических нуклеофилов в реакции с солями ферроцена с учетом пространственных и электронных характеристик нуклеофила. Для этого автор использует величины Толмановских углов для исследуемых фосфинов и электронный параметр Толмана. Полученные в результате такого анализа корреляции весьма

полезны для оценки предпочтительного направления реакции разнообразных фосфорорганических нуклеофилов.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использованы элементный анализ и современные физико-химические методы, включая ЯМР-спектроскопию, циклическую вольтамперометрию, рентгеноструктурный анализ.

Представленная работа не вызывает замечаний принципиального характера. Единственное содержательное замечание касается, обсуждаемых в диссертации, механизмических схем. При анализе механизмов реакций (в случае образования полусэндвичевых комплексов с фосфиновыми лигандами в реакциях с вторичными и первичными фосфинами и соединениями со связью P-O), вероятно, также следовало бы рассмотреть возможность протекания реакции через фосфоранилциклопентадиеновый интермедиат, образование которого нельзя исключить при депротонировании фосфониевых производных, формируемых на первой стадии реакции.

В качестве пожелания, отмечу, что рассмотрение возможного механизма реакции было бы полезно подкрепить какими-то экспериментальными данными о кинетике процесса.

Следует высказать также некоторые замечания, связанные с изложением материала и способом его представления.

Не вполне удачна формулировка вывода 2. Содержательная часть вывода 2 не вызывает возражений, однако сама формулировка не является самодостаточной в отрыве от контекста.

На стр. 5 диссертации метил- и этилдифенилфосфинит и диметилфенилфосфонит ошибочно отнесены к вторичным фосфинам.

В работе встречаются некоторые не вполне удачные выражения:

Стр. 2, 4, 24, 32, 65... «электронобогатые арены»...

Стр. 27 «абстрагирует Н-радикал»

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы доклада на международной конференции. Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

Таким образом, можно утверждать, что диссертация Чамкина Александра Андреевича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне 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 (Химические науки).

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Телефон: +7 499 135 5343

Адрес электронной почты: roiter@yandex.ru

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник

Института органической химии им. Н.Д.Зелинского

Российской академии наук,

кандидат химических наук, доцент

6 октября 2020 г.

/Д. М. Ройтерштейн /

Подпись Ройтерштейна Д.М. заверяю

Ученый секретарь

ИОХ РАН, к.х.н.



/И. К. Коршевец /