

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Чамкина Александра Андреевича на тему «Взаимодействие катиона ферроцена с фосфорными нуклеофилами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Чамкина А.А. носит явный комплексный характер и связана с функционализацией ферроценов, что является современной, перспективной и весьма нетривиальной задачей.

Актуальность этой работы обусловлена решением ряда важных задач современной органической и элементоорганической химии, включая: а). развитие методологии направленной (электро)окислительной функционализации элементоорганических ароматических систем, в том числе С-Н функционализации; б). получение целой серии новых полифункциональных продуктов, обеспечивающее химическое многообразие соединений ферроцена и их потенциальное практическое использование; в). детальное и всесторонний анализ механизмов исследуемых процессов с использованием физико-химических и квантово-химических методов анализа, что интересно как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, поскольку позволяет управлять процессом и подбирать наиболее эффективно взаимодействующие пары «арен-нуклеофил».

В результате проведенных исследований автором были подробно исследованы две оригинальные реакции 17-электронного катион-радикала ферроцена с фосфорными нуклеофилами. Найдено, что в случае третичных фосфинов реакции реализуются по типу нуклеофильного замещения водорода и приводят к образованию ферроценилфосфониевых солей вида  $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{-PR}_3]\text{PF}_6$ , тогда в случае Р-О нуклеофилов происходит замещение одного из  $\text{C}_p$ -лигандов и получаются полусэндвичевые катионные комплексы вида  $[\text{CpFeL}_3]\text{PF}_6$ , где L представляет собой третичный фосфит или фосфонит. При выполнении работы автором активно использовалась циклическая вольтамперометрия и чрезвычайно широко – квантово-химические расчеты. На основании полученных данных предложены механизмы реакций и выявлены ключевые интермедиаты, а также обоснованы вышеупомянутые различия в поведении фосфор-содержащих нуклеофилов. В частности, с помощью расчетов электронного параметра Толмана (TEP) удалось показать, что при значении TEP до  $2070 \text{ см}^{-1}$  образуется только ферроценилфосфониевая соль; от  $2070 \text{ см}^{-1}$  до  $2073 \text{ см}^{-1}$  – смесь ферроценилфосфониевой соли и полусэндвичевый комплекса; выше  $2073 \text{ см}^{-1}$  – только полусэндвичевый комплекс. Структуры полученных



веществ были подтверждены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализ, включая ЯМР-спектроскопию и РСА.

Основные результаты работы опубликованы в 3 рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, а также апробированы на 1-й международной конференции.

Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений и основывается на высоком уровне проведения исследований и согласованности всех полученных экспериментальных и расчетных данных.

Принципиальных недостатков в работе не выявлено. Отдельно хотелось бы отметить возможность использования представленных в работе потенциалов окисления фосфор-содержащих нуклеофилов для экспресс-оценки их нуклеофильности как более доступного критерия по сравнению с квантово-химическими расчетами.

Исходя из автореферата, можно заключить, что диссертация Чамкина А.А. по объему и содержанию, актуальности, глубине и обоснованности выводов, научной значимости удовлетворяет требованиям ВАК РФ п. п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Чамкин Александр Андреевич, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – органическая химия.

Ф.И.О. составителя  
Почтовый адрес

Владимир Алексеевич Кокорекин  
119991, г. Москва, Ленинский  
проспект, 47

Телефон

+7(499)135-90-70

Адрес электронной почты

kokorekin@yandex.ru

Наименование организации

ФГБУН Институт органической  
химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Должность, степень

с.н.с., к.фарм.н.

14.04.02 – Фармацевтическая химия,  
фармакогнозия

Подпись к.фарм.н. В.А. Кокорекина заверяю,  
Ученый секретарь Института органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН, к.х.н.



И.К.Коршевец

25.09.2020