

Отзыв

доктора химических наук, профессора В.П. Дядченко
на автоферрат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук Чамкина Александра Андреевича «Взаимодействие катиона
ферроцена с фосфорными нуклеофилами» по специальности 02.00.08 –
химия элементоорганических соединений, 02.00.03 – органическая химия

Ферроцен на протяжении многих десятилетий остается одной из самых привлекательных металлоорганических систем для экспериментального тестирования и отработки новых химических идей. В представленной работе Чамкина А.А. мы имеем после длительного перерыва очень яркий пример нового, необычного и несомненно перспективного превращения.

Научное направление работы диссертанта формулируется как систематическое изучение возможности окислительного нуклеофильного замещения водорода в ряду ферроценовых производных. Все реализованные необычные и неожиданные превращения оказались возможными вследствие сложившегося тонкого соответствия электронных и зарядовых характеристик как самих самостоятельных субстратов, так и удачного баланса при их комбинировании в ходе реакций. В работе проводилось исследование с использованием нуклеофилов на основе соединений фосфора (III). Объектом химической атаки при этом служил ферроцений, который весьма нечасто вовлекается в препаративные превращения. Автор Чамкин А.А. достиг совершенно замечательных и, вообще говоря, совершенно нетривиальных результатов и, по-существу, открыл не одну, а сразу две реакции.

В рамках первого направления им было обнаружено, что реакции солей ферроцена 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 $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$. Первые процессы реализуются для третичных

фосфинов и аминфосфинов, а также фосфинитов и протекают как окислительное нуклеофильное замещение в ферроцене, представляя первые примеры C–H функционализации π -комплексов переходных металлов по механизму окислительного нуклеофильного замещения водорода. Второе направление – это образование полусэндвичевых комплексов при взаимодействии ферроцена с нуклеофилами, неизвестное ранее и открытое автором работы. Такие реакции протекают с нуклеофилами, содержащими связи P–O и со вторичными фосфинами. Изучение механизма данной реакции позволяет объяснить реакционную способность фосфорных нуклеофилов не только по отношению к солям ферроцена, но и предсказать реакционную способность других комплексов переходных металлов. Поэтому можно утверждать, что автор открыл экспериментальный путь в новый раздел металлоорганической химии.

К такой необычно перспективной работе не хочется делать замечаний. Но одно все-таки приходится высказать. В реферате есть раздел «2,4-Теоретический анализ». Он занимает почти 4 страницы (см. 19-22 стр реферата). Этот раздел чрезвычайно многословен, труден для восприятия и отсюда малоубедителен. Автору следовало бы поискать другую форму изложения этого материала в реферате.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты имеют явную научную новизну. Детальный же теоретический анализ открытых реакций представляется востребованным для металлоорганической химии в целом.

Судя по автореферату, можно заключить, что представленная работа удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Чамкин Александр Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – органическая химия.

Профессор кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» д.х.н. Дядченко Виктор Прохорович.

23 октября 2020 г.

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



(профессор Дядченко В. П.)

