

« УТВЕРЖДАЮ »

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза имени
А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН),

д-р хим. наук, чл.-корр. РАН

А. Л. Максимов



2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук на диссертационную работу Чамкина Александра Андреевича «Взаимодействие катиона ферроцена 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

Актуальность работы

Ароматическое нуклеофильное замещение атома водорода является важным методом современной органической химии. В отличие от широко изученных процессов кросс-сочетания, этот метод не требует предварительного введения в арены уходящих групп. Это позволяет иначе выстраивать стратегию органического синтеза с применением направленной галоген-ориентированной C–H функционализации арена, при которой сами галогены не затрагиваются. Такие процессы, как правило, легко реализуются для электронодефицитных аренов. Напротив, для электронобогатых аренов требуется предварительная окислительная активация ареновой компоненты с последующей атакой окисленной формы нуклеофилом. Такие реакции получили название окислительного нуклеофильного замещения водорода в аренах.

Диссертационное исследование Чамкина А.А. посвящено распространению данного подхода на электронобогатые π -комплексы переходных металлов. В рамках работы в качестве металлоорганического электронобогатого субстрата был выбран ферроцен. Этот выбор представляется вполне логичным, поскольку ферроцен легко окисляется до катион-радикальной формы (соли ферроцена), которая является весьма устойчивой как в твердом виде, так и в растворе. В качестве нуклеофилов были выбраны разнообразные соединения фосфора (III). Целью диссертационной работы являлось изучение реакций солей ферроцена с рядом фосфинов, аминфосфинов, фосфитов, фосфонитов и

фосфинитов, а также изучения зависимости между строением нуклеофила и наблюдаемым результатом реакции. Поскольку окислительное нуклеофильное замещение водорода в металлоорганических π -комплексах является практически не изученным, актуальность настоящей работы не подлежит сомнению.

Научная новизна

Проведение запланированных экспериментов показало, что реакции ферроценения с фосфорными соединениями могут протекать как замещение атома водорода циклопентадиенильного кольца с образованием соответствующих ферроценилфосфониевых солей $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$, либо как замещение одного из колец с образованием полусэндвичевых катионных комплексов $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$. Таким образом, первые процессы (характерные для донорных фосфинов с плохой π -кислотностью) действительно являются окислительным нуклеофильным замещением водорода в ферроцене, при котором стадия окислительной активации (образование и выделение соли ферроценения) отделена от остальной части процесса. В то же время реакции замещения кольца (характерные для нуклеофилов с хорошей π -кислотностью) также представляют интерес как новый подход к синтезу полусэндвичевых соединений. Ранее подобные реакции описаны не были.

Научная и практическая значимость, достоверность результатов

Следует обратить внимание на многоплановость проведенных исследований: в представленной работе были проведены как препаративные реакции в инертной атмосфере с использованием техники Шленка, так и электрохимические синтезы, протекающие как анодное замещение водорода в ферроцене, а также теоретический анализ проведенных реакций с применением современных методов расчетной химии. Дополнительно было проведено соотнесение полученных выводов о механизмах реакций с широко известными параметрами Толмана, отражающими электронные и стерические свойства фосфорного соединения. Таким образом, заявленные цели работы являются достигнутыми.

Выявленные в работе закономерности реакций замещения атома водорода могут быть использованы для развития подходов к окислительному нуклеофильному замещению в других металлоорганических комплексах как общему методу C–H функционализации лигандов π -комплексов переходных металлов. В то же время реакции замещения циклопентадиенильного лиганда могут рассматриваться как синтетический прием для синтеза полусэндвичевых циклопентадиенильных комплексов. Таким образом,

представляет интерес распространение изученных процессов на другие подходящие электрофильные субстраты и нуклеофильные реагенты.

Структура и общее содержание диссертационной работы

Литературный обзор (раздел 2) посвящен, в большей степени, процессам нуклеофильного замещения водорода в аренах и металлоорганических π -комплексах. Автор работы проанализировал известные из литературы закономерности этих процессов, снабдив обсуждение изрядным количеством примеров. Отдельное внимание уделено нуклеофильным и радикальным реакциям солей ферроцена (раздел 2.3), которые, в силу своей немногочисленности, разобраны детально.

Обсуждение результатов (раздел 3) вполне логично разбито на две части, каждая из которых посвящена реакциям конкретного типа – замещения водорода, либо замещения циклопентадиенильного лиганда. В разделе описаны и обсуждены проведенные эксперименты и квантово-химические расчеты, на основании которых сформулированы основные выводы. Из приведенных рассуждений о механизме замещения циклопентадиенильного кольца (раздел 3.2.4) становится понятно, что различный исход реакций обусловлен, в первую очередь, различной π -кислотностью фосфорных нуклеофилов, которая позволяет в различной степени стабилизировать 19-электронные интермедиаты, образование которых необходимо для такого замещения. Наконец, в данном разделе приведено также изучение поведения солей этил- и ацилферроцена в рассматриваемых реакциях, что является своеобразным варьированием свойств (электрофильности и потенциала окисления) металлоорганического субстрата, а не только фосфорного нуклеофила. Хотя продукты данных реакций оказалось затруднительно выделить в индивидуальном виде, представленные ЯМР-ные эксперименты позволяют проследить основные тенденции такого варьирования, которые не противоречат ранее сделанным выводам.

Экспериментальная часть (раздел 4) содержит подробное описание методик экспериментов, источники или методы синтеза известных соединений, а также детали РСА и квантово-химических расчетов. Полученные новые соединения полностью охарактеризованы с использованием техник ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{31}P), РСА для представителей ряда подобных соединений и элементного анализа. Экспериментальная часть позволяет полностью воспроизвести проведенную работу.

Раздел «Результаты и выводы» суммирует полученные результаты. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Основные результаты исследования опубликованы в 3 статьях, рекомендованных ВАК, и апробированы на

международной конференции. Проведенная работа является завершённым исследованием, результаты которого могут быть полезны для развития новых «редокс-управляемых» процессов модификации лигандов металлоорганических комплексов.

Замечания

Несмотря на отмеченные выше достоинства работы, также следует высказать ряд замечаний и задать некоторые вопросы.

1. Лейтмотивом работы является исследование закономерностей взаимодействия фосфинов различной природы с солями ферроцена. При этом в большинстве реакций наблюдаются очень низкие выходы продуктов. Чем это обусловлено? Недостаточными усилиями по оптимизации условий проведения реакций? Или это свидетельство того, что основные направления химических трансформаций идут по другому, не выявленному в работе, направлению?
2. В разделе «Практическая ценность» автор отмечает: «развить подходы к направленной C–H функционализации π -комплексов переходных металлов, то есть селективное образование связей в лигандах металлоорганических комплексов». Это утверждение не обосновано. Нигде в работе не приведено данных о селективности C–H функционализации или о факторах, которые могут таковой способствовать.
3. Взаимодействие $P(OMe)_3$ с ферроцием протекает с образованием полусэндвичевого катионного комплекса $CpFe(P(OMe)_3)_3^+$. Реакция протекает за 1 час при комнатной температуре. В работе проведен теоретический анализ этой реакции МФП. Суммарный барьер реакции, а именно эта величина определяет ее скорость, отвечает переходному состоянию **TS5**, которое лежит выше исходного состояния на 44 ккал/моль. Такая величина барьера соответствует протеканию реакции при высокой температуре порядка 250-300 °С. Налицо несоответствие наблюдаемых экспериментальных данных и предлагаемого механизма протекания реакции.
4. В работе относительные энергии соединений, рассчитанные МФП, приводятся с разным количеством знаков после запятой (один или два). Это некорректно, как с точки зрения оформления работы, так и с точки зрения значимости величин. В современной литературе принято приводить величины относительных энергий с точностью до одного десятичного знака. Это обусловлено ограничениями точности вычислений МФП.

5. При обсуждении механизма образования полусэндвичевого комплекса автор говорит об атаке фосфина по полузанятой орбитали, далее приводятся рассуждения о стерической доступности/экранированности орбиталей. Такие утверждения некорректны, поскольку орбиталь – это не физический объект, а математическая функция, описывающая движение электрона. Соответственно, по ней не может происходить атака. Атака происходит по атому железа. Следует помнить, что разбиение электронной плотности молекулы на орбитали может быть совершенно различными, в зависимости от формализма, используемого для анализа: HF, NAO, NBO и т.д.
6. Следует отметить недостаточно высокое качество изложения материала. Применяются термины и обороты, отличающиеся от устоявшихся в профессиональной литературе, много жаргонизмов, излишних вводных слов. В таблицах заголовки столбцов начинаются со строчных букв. Схемы поверхностей потенциальной энергии плохо читаются, поскольку на них не приведены схематические структуры переходных состояний и интермедиатов.

Высказанные вопросы и замечания не снижают общую высокую оценку работы и не умаляют научной значимости проведенного исследования, равно как и его соответствия требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе результаты представляют интерес для специалистов в области металлоорганической химии, в частности, реакционной способности π -комплексов переходных металлов. С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГАОУ ЕПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН и Химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа «Взаимодействие катиона ферроцена с фосфорными нуклеофилами» полностью соответствует 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. Работа рассмотрена на заседании коллоквиума лаборатории ИНХС РАН №22 от 30 сентября 2020 г., протокол № 1.

Отзыв подготовил:

Ведущий научный сотрудник

Лаборатория № 22 ИНХС РАН

Д.х.н., проф. РАН

m.nechaev@ips.ac.ru

Нечаев Михаил Сергеевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29, тел.: +7 (495) 954-42-75
E-mail: director@ips.ac.ru

Подпись М.С. Нечаева заверяю



Ученый секретарь ИНХС РАН
к.х.н. доц. Ю.В. Костина