

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИНЭОС РАН
Чл.-корр. Грифонов А.А.
«02» Март 2020 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Взаимодействие катиона ферrocения с фосфорными нуклеофилами» выполнена в лаборатории Металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертации соискатель, Чамкин Александр Андреевич, обучался в очной аспирантуре (2015 – 2019 гг.) ИНЭОС РАН и работал в лаборатории Металлоорганических соединений в должности инженера-исследователя (2016 – 2019 гг.), в настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника.

В 2015 году Чамкин А.А. окончил Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по специальности «химия» с присвоением квалификации «химик».

Справка об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2019 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтom элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители:

Устынюк Николай Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория Металлоорганических соединений, доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Кривых Василий Васильевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория Металлоорганических соединений, доктор химических наук, старший научный сотрудник.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

– к.х.н. Зарубин Д.Н.: Описано ли взаимодействие солей ферроцена с другими нуклеофильными соединениями подгруппы азота, за исключением фосфор-содержащих (аминами, арсинами, стибинами)?

– к.х.н. Тайц Е.С.: Были ли предприняты попытки проведения реакций при повышенной температуре с теми фосфорными реагентами, которые оказались нереакционноспособны при комнатной температуре?

– м.н.с. Утегенов К.И.: Чем обусловлен выбор использовавшегося функционала для квантово-химических расчетов?

– к.х.н. Штельцер Н.А.: Описано ли образование квазифосфониевых солей или аналогичных им в литературе?

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Чамкина А.А. затрагивает актуальную проблему в области химии элементоорганических соединений, направлена на изучение взаимодействия различных фосфорных нуклеофилов с солями ферроцена, а также теоретическое обоснование предложенных механизмов изученных реакций. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач и проведении экспериментов до интерпретации и обсуждения полученных данных, публикации результатов.

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в следующем: Было показано, что взаимодействие солей ферроцена с фосфорными нуклеофилами может протекать по двум направлениям: как замещение атома водорода циклопентадиенильного кольца с образованием ферроценилфосфониевых солей $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$ и как замещение самого циклопентадиенильного лиганда с образованием полусэндвичевых катионных комплексов $[\text{CpFe}(\text{PR}_3)_3]^+$. В работе был определен состав продуктов данных реакций, изучена их стехиометрия, полученные ферроценилфосфониевые соли и полусэндвичевые комплексы были выделены и тщательно охарактеризованы современными физико-химическими методами установления строения вещества; в частности, для пяти соединений был проведен рентгеноструктурный анализ. Реакции солей ферроцена с фосфорными нуклеофилами были проанализированы теоретически с использованием квантово-химических расчетов и на основании совокупности полученных экспериментальных и расчетных данных были предложены механизмы этих реакций.

Было показано, что реакции замещения атома водорода циклопентадиенильного кольца могут рассматриваться как окислительное нуклеофильное замещение в ферроцене. Известных примеров таких реакций в литературе описано крайне мало, а механизмы их протекания остаются неизученными. Вторая реакция – замещение одного из циклопентадиенильных колец ферроцена под действием фосфорного нуклеофила и образование соединений $[\text{CpFe}(\text{PR}_3)_3]^+$ представляет собой первый пример образования полусэндвичевого соединения при взаимодействии солей ферроцена с нуклеофилами. Таким образом,

полученные в рамках работы экспериментальные результаты обладают явной научной новизной.

Практическая ценность работы заключается в том, что анализ закономерностей окислительного нуклеофильного замещения в металлоорганических комплексах позволяет распространить концепцию нуклеофильного замещения водорода в аренах на металлоорганические π -комплексы и, в первую очередь, на сэндвичевые π -комплексы, расширяя тем самым возможности направленной C-H функционализации углеводородных лигандов этих соединений. Аналогично, изучение механизма реакции замещения циклопентадиенильного лиганда в катионе ферроцена способствует более глубокому пониманию феноменологии реакций замещения лигандов в нечетноэлектронных сэндвичевых и полусэндвичевых металлоорганических соединениях под действием нуклеофилов, так что значимость полученных в диссертации результатов выходит далеко за пределы химии ферроцена.

Основное содержание работы отражено в 4 публикациях, а именно: 3 – в научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 – в тезисах сборника докладов научной конференции.

Диссертация «Взаимодействие катиона ферроцена с фосфорными нуклеофилами» Чамкина Александра Андреевича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года № 1093, предъявляемых к диссертационным работам на соискание **ученой степени кандидата наук** по специальностям **02.00.08 – Химия элементоорганических соединений** и **02.00.03 – Органическая химия**.

Заключение принято на расширенном заседании коллоквиума лаборатории Металлоорганических соединений от 28 февраля 2020 года.

На заседании присутствовало 13 человек:

д.х.н. Устынюк Н.А. (член совета), д.х.н. Кривых В.В., д.х.н. Леменовский Д.А. (член совета), д.х.н. Белоусов Ю.А., к.х.н. Кокорекин В.А., инж.-иссл. Жижин А.А., к.х.н. Жижко П.А., к.х.н. Зарубин Д.Н., м.н.с. Лавров Г.В., к.х.н. Семейкин О.В., к.х.н. Тайц Е.С., м.н.с. Утегенов К.И., к.х.н. Штельцер Н.А.

Результаты голосования:

«за» – 13 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Белоусов Ю.А.

Ученый секретарь коллоквиума

к.х.н. Семейкин О.В.