

Отзыв

на автореферат диссертации Шевалдиной Екатерины Вадимовны
«(α-Ферроценилалкил)карбонаты — новые реагенты в синтезе ферроценовых производных»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

В последние десятилетия функционально замещённые производные ферроцена привлекают пристальное внимание исследователей и находят широкое применение – от хиральных лигандов в металлокомплексном катализе до антималярийных препаратов и антидетонационных присадок к топливу. Одним из распространённых подходов к получению производных ферроцена являются реакции ферроценилалкилирования, основанные на генерировании α-ферроценилкарбокатиона и его последующем взаимодействии с нуклеофильными реагентами. Несмотря на удобства этого подхода, ему присущи и некоторые недостатки, основным из которых является использование кислотных катализаторов, необходимых для протекания ключевой стадии реакции – образования промежуточного карбокатиона. Очевидно, что анионные субстраты, соединения, чувствительные к действию кислот (такие, как, к примеру, пиррол), а также способные протонироваться и, таким образом, дезактивироваться в кислой среде (имидазол, амины и т.д.), не могут быть использованы в этих реакциях в качестве нуклеофилов. Это обстоятельство существенно ограничивает круг производных ферроцена, доступных с использованием реакций ферроценилалкилирования.

Учитывая вышесказанное, работа Шевалдиной Е.В., направленная на разработку нового метода, позволяющего осуществлять реакции ферроценилалкилирования в нейтральных условиях, безусловно, является весьма актуальной и обладает практической значимостью.

Для достижения поставленной цели автором в качестве исходных соединений использованы (α-ферроценилалкил)карбонаты, способные к самопроизвольному гетеролитическому разрыву связи (R)C-O в нейтральной среде с образованием α-ферроценилкарбокатиона и карбонат-аниона. В результате проведённых исследований автором разработан метод генерации карбонатов *in situ*, изучена их стабильность, сопровождающие их разложение побочные процессы, предложены и реализованы пути их минимизации. Изучена реакционная способность (α-ферроценилалкил)карбонатов по отношению к целому ряду C-, O-, N- и S-нуклеофилов (ацетилацетон, диметилмалоновый эфир, фенолы, ароматические и алифатические амины, азолы, аминокислоты, меркаптосоединения). В результате получен обширный ряд производных ферроцена, синтез которых другими методами затруднён либо вовсе невозможен. Кроме того, изучена биологическая активность некоторых из полученных соединений и продемонстрирована их способность проявлять как гербицидный, так и ростстимулирующий эффект.

Оценивая представленную работу, хочется особо отметить как изящество положенной в её основу идеи – генерирование α-ферроценилкарбокатиона в нейтральной среде путём самопроизвольного гетеролитического разложения ферроценосодержащих соединений, так и высокий уровень её практической реализации.

Принципиальных вопросов по прочтению автореферата диссертации Шевалдиной Е.В. не возникает. Тем не менее, имеются следующие замечания:

- 1) На стр. 13-14 автор обсуждает взаимодействие фенолов с (α-ферроценилалкил)карбонатами, отмечая, что в результате реакции были выделены продукты O-алкилирования с умеренными выходами (29-58%). В то же время, фенолы хорошо известны своей вы-

сокой реакционной способностью в реакциях электрофильного ароматического замещения. Какова конверсия использованных фенолов, и наблюдалось ли в ходе реакции образование продуктов C-алкилирования?

- 2) На стр. 15 (Таблица 3) автором приведены результаты алкилирования замещённых анилинов (α -ферроценилалкил)карбонатами. Обращает на себя внимание сопоставимый выход целевых соединений как в случае ароматических аминов, содержащих сильные электронодонорные заместители в ароматическом цикле (соединение **29a**, 54%), так и в случае аминов, содержащих сильные электроноакцепторы (соединение **30a**, 60%). Оказывает ли влияние природа заместителя в ароматическом фрагменте амина на протекание этой реакции?

Вышеуказанные замечания не влияют на общее весьма благоприятное впечатление от работы. Диссертация Шевалдиной Екатерины Вадимовны «(α -Ферроценилалкил)карбонаты — новые реагенты в синтезе ферроценовых производных» представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автором опубликовано 3 статьи в ведущих международных журналах, работа прошла апробацию на научных конференциях различного уровня. Результаты исследований представляют несомненный теоретический и практический интерес как с точки зрения развития фундаментальных представлений об устойчивости и механизме распада (α -ферроценилалкил)карбонатов, так с точки зрения создания новых методов синтеза производных ферроцена.

Считаю, что представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям («Положение о присуждении учёных степеней», утверждённое постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, приказ Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093), а её автор, Шевалдина Екатерина Вадимовна, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Старший научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук, 02.00.03 – органическая химия

Газизов Альмир Сабирович

Адрес организации:
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

Телефон: 8 (843) 272-73-24
E-mail: agazizov@ioprc.ru

