



«УТВЕРЖДАЮ»

Временный генеральный директор

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»

член-корр. РАН

П.А. Стороженко

« 23 » 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Государственного научного центра Российской Федерации АО
«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»**

**на диссертационную работу Шевалдиной Екатерины Вадимовны по теме:
« α -Ферроценилалкилкарбонаты – новые реагенты в синтезе ферроценовых
производных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»**

Функционально замещенные ферроцены находят все более широкое применение в различных отраслях техники в качестве антидетонаторов, стабилизаторов полимерных композиций, катализаторов горения твердых топлив и т.п. Соединения с ферроценилалкильным фрагментом в молекуле используются в агрохимии и медицине, поскольку обладают различными видами биологической активности. В этой связи создание новых дешевых методов синтеза этих соединений является актуальной и практически важной задачей.

Поскольку общим методом синтеза замещенных ферроценов является реакция ферроценилалкилирования различных С-, О-, N- и S-нуклеофилов α -ферроценилалкилкатионами, то разработка новых эффективных реагентов для генерирования таких катионов, исследование строения, стабильности и реакционной способности этих прекурсоров представляют значительный интерес для теоретической элементоорганической химии.

Учитывая изложенное выше, диссертационная работа Шевалдиной Екатерины Вадимовны является важной и актуальной как в практическом плане, так и в теоретическом отношении.

Отметим, что данная работа является логическим продолжением многолетних исследований в области химии ферроценов, проводимых в ИНЭОС РАН имени А.Н.Несмеянова.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка

литературы. Работа изложена на 151 странице, содержит 32 таблицы, 15 рисунков и 67 схем. Список литературы включает 142 наименования.

Во введении аргументированно обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, перечислены поставленные задачи и описана научная новизна работы.

В литературном обзоре проведен подробный анализ современной научной литературы по тематике диссертации. Рассмотрены различные известные ферроценилалкилирующие реагенты и условия проведения процесса ферроценилалкилирования в присутствии кислот, в нейтральной среде «на воде», а также при катализе кислотами Льюиса – солями различных металлов. Описывая литературные данные, автор акцентирует внимание на возможностях и границах применения различных методик ферроценилалкилирования для синтеза широкого круга соединений с ферроценовым фрагментом в молекуле, приводит большое количество данных по выходам этих веществ.

В начале обсуждения результатов приведены данные исследований по синтезу нестабильных не описанных ранее α -ферроценилалкилкарбонатов и карбаматов *one-pot* реакцией α -гидроксиалкилферроценов с *n*-BuLi с последующей обработкой реакционной смеси хлорформиатами или карбамоилхлоридом. Автор сообщает, что этот процесс проходит при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана с количественным выходом.

Во втором разделе обсуждения результатов автор рассматривает механизм реакции ферроценилалкилирования различных нуклеофилов и убедительно показывает, что этот процесс сопровождается гетеролитическим распадом ферроценилалкилкарбонатов, приводящим к ферроценилалкильному катиону. Последний далее взаимодействует с нуклеофилом, давая замещенные алкилферроцены.

Третья часть обсуждения касается термической стабильности синтезированных ферроценилалкилкарбонатов в зависимости от алкильного заместителя у экзоциклического α атома углерода. На основании измерений скоростей образования эфиров типа FcCHROEt диссертант делает вывод, что стабильность ферроценилалкилкарбонатов уменьшается в ряду R=H, Me, Ph.

В четвертой главе обсуждения результатов проведен теоретический анализ возможных побочных реакций при ферроценилалкилировании нуклеофилов с помощью реагентов общей формулы FcCHROC(O)X, где X=OMe, OEt, O*n*-Bu, NMe₂. Автором детально рассмотрены конкурентные процессы (схема 5), влияющие на результат

ферроценилалкилирования и приведены убедительные экспериментальные доказательства протекания всех представленных на схеме реакций.

Пятая глава обсуждения результатов посвящена рассмотрению влияния уходящей группы X в различных синтезированных α -ферроценилалкилкарбонатах (X=OMe, OEt, O*Bu*-t) и карбаматах (X=NMe₂) на состав продуктов ферроценилалкилирования ими ацетилаcetона. Было установлено, что выходы целевых продуктов типа FcCH(R)CH(COCH₃)₂ уменьшаются с 70-76% до следовых количеств в ряду OEt, OMe, O*Bu*-t, NMe₂. Низкие выходы продуктов FcCH(R)CH(COCH₃)₂ в случае карбаматов автор резонно объясняет эффективной атакой высоко нуклеофильного Me₂N⁻ аниона на карбонильный атом углерода карбамата FcCH(R)OC(O)NMe₂, приводящей к исходному ферроценилкарбинолу.

Шестой, самый большой раздел обсуждения результатов посвящен синтетическому применению α -ферроценилалкилкарбонатов в реакциях с широким спектром C-, O- и S-нуклеофилов, ароматических и алифатических аминов, гетероциклических соединений ряда имидазолов, меркаптобензотиазола и фенилтетразола. В данной части работы приводится большой массив данных по выходам синтезированных соединений, обсуждаются детали проведения реакций с теми или иными субстратами. Следует отметить надежность полученных результатов – состав и строение полученных веществ подтверждено комплексом современных методов анализа, включая спектроскопию ЯМР и рентгеноструктурный анализ.

В заключительном разделе обсуждения результатов автор приводит результаты исследований рострегулирующей и антидотной по отношению к гербицидам активности некоторых синтезированных ферроценов. Следует отметить перспективность практического применения данной части работы, поскольку для ряда ферроценилсодержащих производных азолов была обнаружена рострегулирующая и антидотная противогербицидная активность. Последняя является особенно важной, поскольку нивелирование негативного эффекта применения гербицидов является весьма актуальным для современного сельского хозяйства.

В экспериментальной части диссертации подробно описаны методики проведения экспериментов, методы анализа и спектральные данные синтезированных автором замещенных ферроценов.

Таким образом, полученные в работе новые результаты представляют научный и практический интерес и могут быть рекомендованы к использованию в ряде организаций, например, в МГУ имени М.В.Ломоносова, РХТУ им. Д.И.Менделеева, АО ГНЦ РФ

«ГНИИХТЭОС», ФГУП ВНИИХСЗР, ФГБНУ «ВНИИ фитопатологии», ФГУП «ГосНИОХТ», РГАУ - МСХА имени К.А.Тимирязева и других.

Материал диссертации изложен логично, хорошим литературным языком, выводы убедительны и соответствуют полученным экспериментальным данным, однако можно выделить ряд замечаний:

1. Говоря о стабильности α -ферроценилалкильных катионов, автор опирается лишь на кинетические данные образования соответствующих этиловых эфиров, которые могут зависеть также от стерических факторов. Для подтверждения сделанных выводов было бы крайне желательно провести сравнительные квантово-химические расчеты термодинамических параметров ферроценильных катионов с различными заместителями при α -атоме углерода. Это позволило бы окончательно оценить термодинамическую стабильность этих частиц.

2. Все синтезы, описанные в экспериментальной части, проведены на миллиграммовых количествах веществ. Для практической применимости разработанного метода представляется целесообразным проверить его масштабируемость хотя бы на загрузках 100-200 граммов, поскольку прибавление n -BuLi к раствору оксиметилферроцена в ТГФ будет при этом занимать продолжительное время, за которое может пойти нежелательная реакция расщепления ТГФ n -бутиллитием.

3. В экспериментальной части для многих синтезированных соединений не приводятся данные элементных анализов.

Отметим, что замечания носят характер пожеланий и не затрагивают основных выводов и защищаемых положений диссертационной работы Шевалдиной Екатерины Вадимовны.

Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Основные положения диссертации опубликованы в 3-х статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и доложены на 6-ти конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

На основании вышеизложенного считаем, что рецензируемая диссертация Шевалдиной Е.К. « α -Ферроценилалкилкарбонаты – новые реагенты в синтезе ферроценовых производных» является завершенной научно-исследовательской работой, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, уровню апробаций и публикаций основных положений в открытой печати полностью удовлетворяет всем требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям и паспорту заявленной специальности 02.00.08 «Химия

элементоорганических соединений» (п.1.2 формулы специальности и п.1.2.7 области исследований). В работе разработаны новые прекурсоры для синтеза производных ферроцена – α -ферроценилалкилкарбонаты, изучена их реакционная способность по отношению к широкому спектру нуклеофильных реагентов, с помощью современных физико-химических методов надежно установлены состав и строение синтезированных соединений, получены первые данные о практически полезных свойствах ферроценилсодержащих производных азолов - рострегулирующей и антидотной противогербицидной активности.

Автор диссертационной работы Шевалдина Екатерина Вадимовна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений».

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании Ученого Совета Государственного научного центра Российской Федерации АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», протокол № 6 от 23 октября 2019 г.

Отзыв подготовил к.х.н. (специальность 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»), начальник лаборатории функционально замещенных элементоорганических соединений Государственного научного центра Российской Федерации АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» Монин Евгений Алексеевич.

Монин Евгений Алексеевич

105118 г.Москва, шоссе Энтузиастов, 38, monin@eos.su, тел.8-(495)-6737924

Подпись Е.А.Монина заверяю

Ученый секретарь Государственного научного центра Российской Федерации АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» кандидат химических наук



Н.И.Кирилина