Председателю диссертационного совета
Д002.222.01 на базе Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
академику РАН М.П. Егорову

Я, Слитиков Павел Владимирович, д.х.н., проф. МГТУ им. Н.Э. Баумана согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Гаврилова Владислава Константиновича "Фосфино-диамидофосфитные и бисдиамидофосфитные лиганды в катализируемых палладием асимметрических реакциях", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия в диссертационный совет Д 002.222.01 при ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., профессор кафедры химии

Научно-учебного комплекса «Фундаментальные науки»

МГТУ им. Н.Э. Баумана

П.В. Слитиков

В Е Р Н О: Зам началъника Управления кадров

МГТУ ИМ Н Э БАУМАНА

A T MATBEEB

## Сведения об официальном оппоненте

- 1. Ф.И.О. оппонента: Слитиков Павел Владимирович
- 2. Ученая степень: доктор химических наук
- 3. Специальность: 02.00.08 Химия элементоорганических соединений.
- 4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:
- 1. П.В. Слитиков, В.С. Болдырев, Ю.Б. Евдокименкова / Карбонильные комплексы родия(I) на основе нафтофосфациклофанов // Изв. АН. Сер. хим. **2017**. № 5. С. 924 926.
- 2. П.В. Слитиков / Оценка термодинамической возможности дисмутации диамидофенилфосфитов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 6. С. 96 102.
- 3. П.В. Слитиков, Е.Н. Расадкина / Аминометилирование нафталиновых систем, содержащих β-гидроксогруппы // Журн. орг. химии. **2016**. Т. 52. № 10. С. 1442 1445.
- 4. П.В. Слитиков, Е.Н. Расадкина / Фосфорилирование аминометилированных производных 2,7-дигидроксинафталина // Журн. Общ. химии. **2016**. Т. 86. С. 401 407.
- 5. P.V. Slitikov, E.N. Rasadkina / Phosphorilation of the 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethane and Synthesis of Phosphamacrocycles on its Basis // *Macroheterocycles*. **2015**. T. 8. C. 303 309.
- 6. Э.Е. Нифантьев, П.В. Слитиков, Е.Н. Расадкина / Бисаминометилированные дигидроксинафталины // Доклады АН. **2015**. Т. 463. С. 172 174.
- 7. Э.Е. Нифантьев, П.В. Слитиков, Е.Н. Расадкина / Аминометилированные производные 2,7-дигидроксинафталина // Доклады АН. **2014**. Т. 457. С. 182 184.
- 8. П.В. Слитиков Л.К. Васянина, И.И. Левина, Э.Е. Нифантьев, Е.Н. Расадкина / Изучение фосфорилирования ароматических диолов полными

амидами фосфористой кислоты со стерически нагруженными заместителями // Журн. Общ. химии. **2014**. Т. 84. С. 447 - 452.

- 9. П.В. Слитиков / Структурные особенности нафтофосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. **2014**. № 1. С. 94 105.
- 10. П.В. Слитиков Л.К. Васянина, Е.Н. Расадкина, Э.Е. Нифантьев / Циклические бисамидофосфиты на основе 1,6-дигидроксинафталина // Изв. *АН. Сер. хим.* **2013**. № 9. С. 2023 2031.
- 4. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: Научно-учебный комплекс «Фундаментальные науки» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана).
- **5. Занимаемая должность:** профессор кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Д.х.н., профессор кафедры химии

Научно-учебного комплекса «Фундаментальные науки»

МГТУ им. Н.Э. Баумана

П.В. Слитиков

BEPHO:

АЧАЛЪНИКА УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ

у им н э баумана

A.T MATBEEB

## ОТЗЫВ

официального оппонента Слитикова Павла Владимировича на диссертационную работу Гаврилова Владислава Константиновича «Фосфино-диамидофосфитные и бисдиамидофосфитные лиганды в катализируемых палладием асимметрических реакциях»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 –органическая химия

Важным направлением современной органической ХИМИИ является ассиметрический металлокомплексный катализ. На сегодняшний день без этого невозможен синтез фармацевтических препаратов, полимеров, средств защиты растений, а также развитие тонкого органического синтеза. Стереоселективность и реакционная способность металлокомплексов определяются прежде всего правильностью подхода к разработке стратегии синтеза и дизайна хиральных лигандов, в том числе и фосфорсодержащих. Существующие в настоящее время ограничения использовании ассиметрического при металлокомплексного катализа. такие как невозможность многократного использования катализатора в связи со сложностью извлечения его из реакционной системы, а также субстратная специфичность, требуют поиска новых, недорогих и эффективных индукторов хиральности. Как показывает анализ литературы, известные на сегодняшний день бисамидофосфитные лиганды очень немногочисленны, а фосфино-диамидофосфитные вообще являются редкостью в синтетической практике. К тому же замена атомов кислорода у атома фосфора на атомы азота значительно увеличивает энантиоселективность. В связи с вышесказанным, тема диссертационной работы Гаврилова В.К. является актуальной для современного органического синтеза.

Рецензируемая диссертация написана в традиционном ключе и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы и 42 рисунка. Список литературы включает 226 наименований.

Цель представленной работы: дизайн и синтез хиральных фосфино-

диамидофосфитов и бисдиамидофосфитов как ассимтерических индукторов для Pdкатализируемых энантиоселективных превращений, сопоставление результативности различных групп лигандов диамидофосфитной природы.

**Литературный обзор** диссертации (38 стр.) посвященного синтезу и использованию Р-моно, Р,N- и Р,Р-бидентатных лигандов с различной природой атомов фосфора в ассиметрическом катализе. Обзор литературы охватывает 109 источников, подавляющее большинство которых это работы последних 15 лет.

В обсуждении полученных результатов (56 стр.) описано 19 неизвестных фосфино-диамидофосфитных бисдиамидофосфитных И индукторов хиральности, содержащих 1,3,2-диазафосфолидиновые циклы. Новые индукторы были исследованы в Pd-катализируемых энантиоселективных превращениях на классических аллильного замещения участием (E)-1,3примерах дифенилаллилацетата (сульфонилирование, алкилирование диметилмалонатом и пирролидином), также десимметризации N,N'-дитозил-мезо-циклопентен-4-диола-1,3 бискарбамата.

Было показано, что лучшими стереоселекторами (до 95% ee) являются диастереомерные лиганды, содержащие аксиально-хиральные бинафтильные заместители. При этом гомо-комбинации  $P^*$ -монодентатных диамидофосфитов обеспечивают большую каталитическую активность и энантиоселективность, чем соответствующие гетеро-комбинации  $P^*$ -монодентатный диамидофосфит/ $PPh_3$ .

результативными Экспериментально установлено, ЧТО наиболее взаимодополняющими лигандными группами являются бисамидофосфиты как на основе 1,4-диолов, так и на основе диамидов щавелевой кислоты. Следует отметить, что Р-содержащие лиганды на базе гидроксилсодержащих амидов карбоновых кислот являются редкостью в Pd-катализируемых реакциях и на сегодняшний день практически не изучены. Помимо вышеуказанных примеров аллильного замещения некоторые каталитические системы на основе бисамидофосфитов 1,4-диолов были редких процессах алкилирования исследованы достаточно циклогексенилпирролидином и аминирования диэтил(аминометил)фосфонатом с хорошими результатами (до 92 и 96% ее соответственно). Сходную с оксаламидными лигандами активность показали комплексы на основе бисамидофосфитов с удаленными атомами фосфора.

Особо хочется отметить использование полученных катализаторов в ассиметрическом алкилировании циннамилацетата 2-оксоциклогексанкарбоксилатом, при котором происходит формирование в образующимся β-кетоэфире ассиметрического атома углерода.

Помимо синтеза и изучения каталитической активности полученных систем в обсуждении результатов уделяется должное внимание строению и идентификации полученных соединений. С привлечением современных методик ЯМР и РСА охарактеризованы строение и структуры синтезированных лигандов и комплексов.

В экспериментальной части (29 стр.) приводятся данные, необходимые для идентификации полученных соединений. Автором применен комплекс современных физико-химических методов: спектроскопия ЯМР <sup>31</sup>Р, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>С с гомо- и гетероядерной корреляцией, данные ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии методами электронного удара и лазерной десорбции, РСА, ВЭЖХ на хиральных стационарных фазах, а также данные элементного анализа. На основании приведенных данных можно утверждать, что достоверность полученных результатов не вызывает сомнения.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 16 работах, в том числе в 8 статьях, опубликованных в ведущих зарубежных (Tetrahedron; Tetrahedron Asymmetry; Phosphorus, Sulfur, and Silikon) и отечественном (Известия АН. Сер. химическая) журналах, входящих в перечень научных изданий ВАК РФ, и в 8 тезисах докладов на конференциях высокого уровня.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Гаврилова В.К. можно утверждать, что поставленные задачи полностью выполнены, а цель работы, сформулированная в постановочной части, автором достигнута. Представленные в работе научные положения и выводы являются обоснованными. Автореферат и публикации отражают содержание диссертации.

Тем не менее, по работе могут быть сделаны некоторые замечания и заданы вопросы:

1. В диссертации приведена крайне неудачная нумерация соединений как в литературном обзоре, так и в обсуждении результатов. Намного удобнее было бы пронумеровать соединения в литобзоре римскими цифрами, а в обсуждении

- результатов арабскими. В представленном виде нумерация запутывает читателя:
- 2. Если лиганды L1b-f образуют очень прочные сольваты с толуолом, то почему не использовали другой растворитель для их синтеза. Это намного бы упростило задачу;
- 3. В некоторых случаях в качестве катализаторов были использованы целенаправленно полученные комплексы, а в некоторых каталитическую систему получали непосредственно в реакционной смеси. Согласно данным по каталитическому алкилированию (напр. табл. 4), большой разницы в итоговых данных по конверсии и энантиомерной чистоте практически нет. И в тексте диссертации также не дается оценка результата: что же лучше готовый комплекс или смесь лиганд с предкатализатором?
- 4. Почему именно лиганд L1b и комплекс K2 были выбраны для расширенного тестирования аллильного алкилирования диметилмалонатом в различных растворителях? Почему в этом случае в качестве дополнительного основания был выбран именно Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?
- 5. В экспериментальной части не указано, как регистрировали ИК-спектры в растворе или твердой фазе?
- 6. Какую матрицу использовали при регистрации масс-спектров методом MALDI-TOF? Также ни в одной методике не приведено значение теоретической молярной массы. С чем сравнивать экспериментальные значения?
- 7. В целом текст диссертации содержит небольшое количество опечаток и стилистически неудачных выражений («значения ЯМР  $^{31}$ Р-спектроскопии» вместо «значения  $\delta_{P}$ », «предложенная структура» вместо «предложенное строение» и т.п.).

В целом, несмотря на отмеченные замечания и вопросы, диссертация Гаврилова В.К. представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему в области синтеза и сопоставления результативности хиральных ассиметрических индукторов бисамидофосфитной и фосфин-диамидофосфитной природы для Рd-катализируемых реакций. Работа соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.03 – Органическая химия в области исследований: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 7. Выявление закономерностей типа

«структура — свойства»; 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития синтетических подходов к получению хиральных фосфорсодержащих индукторов для энантиоселективных превращений.

На основании вышеизложенного можно сказать, что представленная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., №842, а её автор, Гаврилов Владислав Константинович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

## Официальный оппонент:

доктор химических наук

(специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений),
профессор кафедры химии

Московского государственного технического
университета имени Н.Э. Баумана

(национального исследовательского университета)

Слитиков Павел Владимирович

им Н Э БАУМАНА

Почтовый адрес организации: 105005 Москва, 2-я Бауманская, д. Бустрелия кадров

Телефон: 8(499)2636377

Адрес электронной почты: pavlasiy@mailru

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)