

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Гаврилова Владислава Константиновича «Фосфино-диамидофосфитные и бисдиамидофосфитные лиганды в катализируемых палладием асимметрических реакциях», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия

Диссертационная работа Гаврилова Владислава Константиновича посвящена получению новых хиральных диамидофосфитных лигандов и оценки перспектив их использования в асимметрическом металлокомплексном катализе. Преимущество таких лигандов в устойчивости к окислению, простоте получения и доступности. Кроме того, диамидофосфиты обладают удачными электронными параметрами, сочетая свойства π -акцепторов и σ -доноров. Полезно также наличие у этого типа соединений возможностей модификации геометрических и электронных параметров путем варьирования заместителей у донорных центров. Подобные соединения обладают широкими перспективами в катализе энантиоселективных реакций в том числе и за счет присутствия стереогенного атома фосфора, что способствует более эффективной асимметрической индукции вследствие более близкого расположения асимметрического центра по отношению к субстрату. С учетом того, что работ по синтезу и исследованию лигандов такого типа мало, данная диссертационная работа представляется весьма актуальной.

Автором было получено несколько рядов хиральных лигандов, содержащих 1,3,2-диазафосфолидиновый цикл, которые можно разделить на две группы: 1) фосфино-диамидофосфитные бидентатные лиганды, комбинирующие 1,3,2-диазафосфолидиновый цикл с арилфосфиновым фрагментом; 2) бисдиамидофосфитные лиганды, в которых два 1,3,2-диазафосфолидиновых цикла связаны различными мостиковыми группами: 1,4-диолами, диамидами изофталевой, щавелевой и *m*-гидроксibenзойной кислот, а также ферроценом. Синтезированы комплексы полученных лигандов с палладием. Строение лигандов и комплексов в растворе исследовано методами ЯМР-спектроскопии, а кристаллические структуры были подтверждены методами РСА.

Эффективность полученных хиральных лигандов была исследована в реакциях аллильного замещения аллилацетата *p*-толилсульфинатом натрия, C-N кислотами и аминами, а также в циклизации карбаматного производного 1,3-циклопентендиола в оксазолон. В обоих случаях из соответствующих рацемической и мезо-форм исходных субстратов были получены хиральные продукты с различными величинами энантиомерных избытков.

Автором установлено, что наиболее эффективными среди фосфино-диамидофосфитных лигандов являются диастереомерные лиганды, обладающие аксиально-хиральным бинафтильным фрагментом наряду с хиральным 1,3,2-диазафосфолидиновым циклом. Показаны преимущества полученных бисдиамидофосфитных лигандов по сравнению с ранее известными. Так, в реакции алкилирования аллилацетата диметилмалонатом при катализе бисдиамидофосфитами,

связанными 1,4-диольными фрагментами, энантиомерные избытки составили 96-98%, превышая как минимум в 2 раза показатели известных аналогов. Аналогичные результаты порядка показал и бисдиамидофосфит со связывающими фрагментами амида *m*-гидроксibenзойной кислоты и 1,2-диаминоциклогексана, в то время как известный дифосфиновый Трост-лиганд с 1,2-диаминоциклогексановым мостиком позволяет получить только до 52% ее.

Среди всех полученных лигандов наиболее эффективными оказались бисдиамидофосфиты с линкерами на основе 1,4-диолов и амидов щавелевой кислоты, при этом эти две группы лигандов дополняют друг друга в реакциях с различными субстратами.

В качестве недостатков автореферата можно назвать некоторые стилистические погрешности и недочеты в оформлении. Так, при обосновании актуальности упомянута сложность извлечения металлокомплексных катализаторов из реакционной системы, препятствующая их многократному использованию. Однако, к теме данной работы это не относится, так как автор не ставит и не решает таких задач. Схемы, рисунки и таблицы разрывают предложения в тексте, встречаются различия в типе и размере шрифтов текста, схем, таблиц и подписей к рисункам и таблицам. В названии схемы 14 ошибка в наименовании лиганда (L13 вместо L12). Тем не менее, приведённые выше замечания не снижают общего положительного впечатления от автореферата.

В целом, судя по автореферату, следует высоко оценить диссертационную работу В.К. Гаврилова. Она представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне, автореферат написан логично и последовательно, содержит обширный новый материал, научно обоснованные выводы и обобщения. Полученные В.К. Гавриловым результаты имеют высокую теоретическую и практическую ценность и представляют интерес для специалистов в области асимметрического катализа и химии фосфорсодержащих соединений. Автореферат полностью соответствует требованиям ВАК, а автор диссертационного исследования Гаврилов Владислав Константинович без сомнения заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Тюрин Владимир Сергеевич,
кандидат химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия
старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н.
Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4
Телефон: +7 495 955 4694, e-mail : tv@org.chem.msu.ru

Подпись В.С. Тюрин заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН
к.х.н. И.Г. Варшавская





/В.С. Тюрин/