

Отзыв

На автореферат диссертационной работы Зимарева Владислава Сергеевича
«*P,S-бидентатные диамидофосфиты и фосфорамидиты в асимметрическом
металлокомплексном катализе*»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
1.4.3 - Органическая химия

Асимметрический металлокомплексный катализ является одним из основных методов получения оптически активных органических соединений. Прогресс в этой области связан прежде всего с дизайном новых доступных и эффективных лигандов-стереоиндукторов. Среди фосфорсодержащих лигандов интерес в последние годы смещается в сторону фосфорамидитов и диамидофосфитов, имеющих ряд преимуществ в сравнении с более традиционными фосфинами и отличающихся относительной простотой получения, возможностью варьирования заместителей у атомов азота и кислорода, большей устойчивостью к окислению и хорошей растворимостью соответствующих комплексов переходных металлов. Особый интерес представляет применение хиральных бидентатных гетеродонорных лигандов, заданная стереохимия которых способствует расположению субстрата возле каталитического центра преимущественно или строго определенным образом, а различие в электронных эффектах донорных центров (*транс*-эффектов) определяет направление атаки нуклеофила. В литературе широко представлены гетеродонорные *P,P'*- и *P,N*-бидентатные лиганды. В то же время число примеров хиральных *P,S*-бидентатных лигандов крайне ограничено, хотя включение тиоэфирного донорного атома серы в состав лиганда весьма перспективно, поскольку *P,S*-лиганды обладают следующими важными качествами. Целью работы является создание новых эффективных и универсальных *P,S*-бидентатных лигандов для асимметрического металлокомплексного катализа..

В ходе выполнения диссертационной работы автором получен ряд интересных результатов. Так, Зимарев В.С. синтезировал более тридцати новых оптически активных диамидофосфит- и фосфорамидит-тиоэфиров как потенциальных лигандов для асимметрического катализа. Впервые было показано, что диамидофосфит-тиоэфиры способны стабилизировать аллильные комплексы палладия(II), содержащие как один, так и два лиганда на металл, играя роль как *P,S*-бидентатных (хелатирующих или мостиковых), так и *P*-монодентатных лигандов. Установлено, что при комплексообразовании с Pd(II) фосфорамидит-тиоэфиры на основе TADDOL выступают исключительно в роли *P,S*-бидентатных хелатирующих лигандов, образуя шести- и семичленные палладациклы. Впервые, продемонстрирована возможность использования фосфорамидит-тиоэфирных лигандов на основе (*R_a*)-BINOL для дивергентного синтеза энантиомерных продуктов Pd-катализируемого аллильного алкилирования. Новые фосфорамидит-тиоэфиры на основе TADDOL продемонстрировали высокую стереодифференцирующую способность в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения, превосходя по эффективности аналогичные *P,N*-бидентатные фосфорамидит-амины, *P,S*-бидентатные фосфит-тиоэфиры, *P,P*-бидентатные и *P*-монодентатные фосфорамидиты. В энантиоселективном Rh(I)-катализируемом гидрировании диизопропил(1-арилвинил)фосфонатов фосфорамидит-тиоэфиры на основе TADDOL обеспечили до 99% *ee*, что демонстрирует их универсальность.

Практическая значимость научной работы заключается в эффективности и универсальности новых *P,S*-бидентатных лигандов, использование которых позволяет синтезировать оптически активные органические соединения, в том числе, биоактивные. Так, аллилирование β-дикарбонильных соединений открывает возможность получения труднодоступных хиральных соединений с четвертичным асимметрическим атомом

углерода – важных строительных блоков, используемых в том числе в химии макроциклических лактонов. Аллиламины применяются для получения α -аминокислот и азагетероциклов. Тризамещенные 2*H*-пирролы – продукты асимметрической деароматизации 2,5-дизамещенных пирролов, важны для получения хиральных 1-пирролинов и пирролидинов. Продукты гидрирования 1-арилвинилфосфонатов – 1-арилэтилфосфонаты, являются структурными фосфорными аналогами 2-арилпропионовых кислот (известного класса нестероидных противовоспалительных и болеутоляющих препаратов).

Достоверность научных результатов диссертационной работы обеспечивает широкое привлечение современных методов физико-химического анализа: структуры полученных *P,S*-бидентатных диамидофосфитов и фосфорамидитов, а также их Pd- и Rh-комплексов надежно охарактеризованы с помощью методов РСА, РФА, ЯМР, ИК. По теме диссертации опубликовано 7 статей в высокорейтинговых зарубежных и российских журналах.

Автореферат изложен ясным, строгим, логичным языком и читается с большим интересом. Работа выполнена на высоком научном уровне, к ней нет замечаний в части актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов.

Учитывая все вышесказанное, считаю, диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3. – «Органическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденном приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом от 20.12.2023.

Таким образом, соискатель Зимарев Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Дата составления отзыва: «20» мая 2024 г.

Загидуллин Алмаз Анварович,
Кандидат химических наук по специальности
02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»,
заведующий лабораторией элементоорганических соединений и полимеров
Института органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.