

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Зимарева Владислава Сергеевича на тему: «*P,S*-бидентатные диамидофосфиты и фосфорамидиты в асимметрическом металлокомплексном катализе» 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 с дизайном новых доступных и эффективных лигандов - индукторов. Особый интерес представляет применение хиральных бидентатных гетеродонорных лигандов, заданная стереохимия которых способствует оптимальному расположению субстрата возле каталитического центра, а различие в электронных эффектах донорных центров определяет направление атаки нуклеофила. Целью представленной работы явилось создание новых эффективных и универсальных *P,S*-бидентатных лигандов для асимметрического металлокомплексного катализа. В этом отношении ее **актуальность** не вызывает сомнений.

Автором осуществлен синтез неописанных ранее фосфор-содержащих индукторов хиральности с тиоэфирными фрагментами. Изучено их координационное поведение. Впервые продемонстрирован гемилабильный характер некоторых *P,S*-бидентатных лигандов. Новые индукторы хиральности диамидофосфитной природы протестированы в модельной реакции Pd-катализируемого аллильного алкилирования *rac*-(*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом. В этой реакции достигнуты высокие результаты - до 94% *ee*.

Эффективность новых *P,S*-бидентатных лигандов продемонстрирована на примере практически значимых каталитических превращений, открывающих доступ к ценным хиральным соединениям, в том числе, биоактивным. Так, продукты Pd-катализируемого аллилирования диметилмалоната могут быть легко превращены в оптически активные ненасыщенные карбоновые кислоты. Аллилирование β-дикарбонильных соединений обеспечивает возможность получения труднодоступных хиральных соединений с четвертичным асимметрическим атомом

углерода – важных строительных блоков, используемых в том числе в химии макроциклических лактонов.

**Выносимые на защиту положения в полной мере отражают основное содержание работы, отвечают критериям научной новизны и свидетельствуют о значительном личном вкладе автора.** Большой объём экспериментальных данных, на которых основаны данные положения, а также корректная интерпретация полученных результатов с помощью совокупности современных физико-химических методов анализа позволяют сделать вывод об их **достоверности**.

Основные результаты диссертации представлены в 7 печатных работах, опубликованных в высокорейтинговых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3 «Органическая химия». Материалы работы широко обсуждены на престижных научных форумах.

По работе имеются следующие **вопросы и пожелания**:

1. В работе (судя по тексту автореферата) основное внимание уделяется проблемам энантиомерии. Неясным, однако, остается вопрос о возможном образовании регио- и стереоизомеров. Наблюдаются ли другие направления исследуемых процессов, характерные для металлокомплексного катализа?

2. Можно ли на основании полученных данных направленно предсказывать структуру лигандов для осуществления процессов с максимальной энантиоселективностью? Целесообразно ли использовать для этого квантово-химические методы и подходы?

Отмеченные выше недостатки, носящие, скорее, характер пожеланий, несколько не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов формирования катализаторов, их применения и характеризует его как высококвалифицированного и творчески мыслящего специалиста.

Судя по автореферату, диссертация Зимарева В.С. 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».

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

**Флид Виталий Рафаилович**

Адрес места работы: 119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78; Рабочий