

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**

Работа В. С. Зимарева посвящена поиску новых хиральных лигандов для асимметрического катализа – области, чрезвычайно высокая **актуальность** которой обусловлена потребностью различных областей науки, техники, медицины и т. д. в хиральных органических соединениях с высокой оптической чистотой. Отличительной чертой работы В. С. Зимарева является то, что автор осуществлял свой поиск среди *P,S*-бидентатных лигандов – относительно малоизученного класса соединений, – пытаясь реализовать возможности, открываемые специфическими координационными свойствами атома серы. В работе были синтезированы и исследованы диамидофосфиты и фосфорамидиты, содержащие в боковой цепи группы AlkS или ArS .

Эффективность новых хиральных лигандов в качестве стереоиндукторов оценивалась, в основном, на стандартных модельных реакциях, что позволяет оценить их синтетический потенциал в сравнении с другими типами хиральных лигандов, в больших количествах представленных в литературе, и тем самым сделать важные, как в теоретическом, так и в практическом плане, выводы относительно перспектив поиска новых хиральных индукторов на основе *P,S*-бидентатных лигандов.

Большое внимание в своей работе автор уделил исследованию возможности реализации различных типов координации синтезированных хиральных лигандов с металлом (в том числе, и при варьировании соотношения металл/лиганд), что имеет первостепенное значение для надежной интерпретации стереохимического результата использованных в работе модельных реакций кросс-сочетания и гидрирования.

Полагаю, что одним из наиболее интересных и перспективных результатов работы В. С. Зимарева является продемонстрированная автором эффективность полученных им *P,S*-лигандов в реакциях кросс-сочетания, приведенных в Таблице 7 и на Схеме 6. В результате этих реакций хиральный центр в продукте образуется на четвертичном атоме углерода, причем обеспечить высокую энантиоселективность данного процесса очень непросто, т. к. этот хиральный центр образуется на атакующем нуклеофиле, а не на аллильном лиганде, координированном с металлом. Обычно для осуществления таких процессов используются хиральные лиганды особого строения, способные координироваться не только с атомом металла, но и с нуклеофильным центром. К сожалению, в автореферате ничего не говорится о региоселективности этих реакций.

В упомянутых выше результатах заключается **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы В. С. Зимарева, на основании чего полагаю, что эта работа заслуживает высокой оценки.

Объем проведенных автором исследований, их уровень и научная значимость соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. **Достоверность** полученных результатов базируется на данных современных методов анализа и установления строения органических соединений, включая методы рентгеновской диффракции, и сомнений не вызывает. Сделанные в работе выводы вытекают из полученных экспериментальных данных.

К тексту автореферата имеются два замечания.

1) Было бы желательно прокомментировать тот факт, что наилучшую стереодифференцирующую способность в реакции, приведенной на Схеме 2, проявили лиганды **L2** и **L3**, в которых атомы *P* и *S* разделены «слишком длинным» мостиком. Ведь при этом снижается вероятность хелатирования металла.

2) На стр. 14 имеется следующая фраза: «Низкая конверсия в случае $L_{12}/Pd = 2$ (35%, оп. 12) позволяет предположить, что избыток лиганда способствует прерыванию каталитического цикла». Эта мысль не вполне понятна, т. к. избыток лиганда присутствовал с самого начала процесса, а не вводился в ходе реакции.

По материалам работы В. С. Зимарева **опубликованы** семь работ в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

На основании вышеизложенного полагаю, что диссертационная работа В. С. Зимарева представляет собой самостоятельное законченное научное исследование, которое по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, новизне и практической значимости соответствует 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».

Заведующий лабораторией Тонкого органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН),
доктор химических наук, доцент
специальность: 02.00.03 – органическая химия (1.4.3. Органическая химия),

МОИСЕЕВ Сергей Константинович
13 мая 2024 г.

Собственноручную подпись МОИСЕЕВА Сергея Константиновича удостоверяю.

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
кандидат химических наук

Е. Н. Гулакова