

## ОТЗЫВ

### на автореферат диссертации 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

Несмотря на значительные успехи, достигнутые к настоящему времени в асимметрическом металлокомплексном катализе, молекулярный дизайн лигандов продолжает оставаться одним из приоритетных направлений современной химии. Это связано как с постоянно расширяющимся кругом асимметрических превращений, катализируемых комплексами металлов, так и относительно узким «спектром действия» катализаторов и каталитических систем. Хотя первоначально внимание научных групп привлекали преимущественно бидентатные лиганды, обладающие  $C_2$ -симметрией, дальнейшее развитие исследований в области асимметрического катализа показало, что комплексы с монодентатными лигандами, в частности фосфорамидитами, подчас оказываются эффективнее в плане обеспечения приемлемых выходов продуктов и высокой энантиоселективности. Кроме того, преимуществом фосфорамидитных и диамидофосфитных лигандов является их «модульная» структура, что обеспечивает возможность получения целых семейств лигандов путем простой сборки из доступных билдинг-блоков. Свою диссертационную работу В.С. Зимарев посвятил созданию новых типов бидентатных фосфорамидитных и диамидофосфитных лигандов, содержащих в своей структуре, помимо атома фосфора еще один донорный атом серы. В свете вышесказанного ее **актуальность не вызывает сомнений.**

**Научная новизна** диссертационного исследования состоит в разработке ранее неизвестных типов бидентатных хиральных лигандов, содержащих, наряду с фосфорамидитным или диамидофосфитным фрагментами, сульфидную группу, а также комплексов палладия и родия на их основе.

Работа обладает несомненной **практической значимостью**, поскольку ряд предложенных В.С. Зимаревым катализаторов и каталитических систем на основе TADDOL показал высокую эффективность в реакциях аллильного замещения и гидрирования, обеспечивая энантиомерные избытки для продуктов реакций до 99%.

Диссертационная работа Владислава Сергеевича удачно сочетает всестороннее и глубокое исследование координационных свойств синтезированных лигандов с привлечением комплекса современных аналитических методов с весьма успешным их применением в качестве катализаторов. Достаточно упомянуть, что большинство полученных автором комплексов Pd с лигандами на основе TADDOL обеспечивает энантиоселективность аллильного замещения в диапазоне 80-99%. Превосходная энантиоселективность была также достигнута в реакциях асимметрического гидрирования в условиях катализа комплексом родия с фосфорамидитно-сульфидным лигандом на основе TADDOL. Можно предполагать, что потенциал лигандов такого типа далеко не исчерпан изученными в рамках диссертации модельными реакциями. Безусловно, сильной стороной исследования является препаративный синтез комплексов металлов, строение которых подтверждено методом PCA (наряду с традиционно используемыми в асимметрическом катализе каталитическими системами предкатализатор / лиганд).

**Достоверность** полученных автором результатов **не вызывает сомнений**, поскольку исследование выполнено с использованием комплекса современных методов анализа (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , двумерные корреляционные эксперименты, масс-спектрометрия высокого разрешения, PCA), позволяющих однозначно установить строение синтезированных соединений. По диссертации опубликовано 7 статей в научных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует опубликованным работам.

По автореферату имеются лишь незначительные замечания, касающиеся терминологии:

1) термин «гидроксил-тиоэфиры», употребляемый автором на с. 6 представляется не совсем удачным (лучше – гидрокситиоэфиры или гидроксисульфиды);

2) вместо «количественная конверсия» (с. 8) лучше использовать «полная конверсия».

3) «конформационно ограниченный амин (*S*)-2-((фенилтио)метил)-пирролидин» (с. 17) (очевидно, имеется в виду конформационная жесткость не самого амина, а хелата, образуемого лигандом, полученным на его основе).

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают высокую научную и практическую ценность диссертационной работы.

На основании вышеизложенного считаю, что, судя по автореферату, по актуальности, новизне и практической значимости диссертация В.С. Зимарева «*P,S*-бидентатные диамидофосфиты и фосфорамидиты в асимметрическом металлокомплексном катализе» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует паспорту 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.

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

РЕЗНИКОВ Александр Николаевич  
Д.х.н., доцент, профессор  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,  
кафедра «Органическая химия»

Подпись А.Н. Резникова заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»  
проф., д.т.н.

Ю.А. Малиновская