

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию 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.**

Диссертационное исследование Зимарева В.С. посвящено синтезу репрезентативной серии хиральных лигандов, содержащих атомы фосфора и серы в положениях, предусматривающих возможность хелатного связывания, а также апробации полученных лигандов в стереоселективных реакциях аллильного замещения и асимметрического гидрирования.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения, а также списка литературы, включающего 226 источников.

Литературный обзор описывает синтетическое применение описанных ранее *P,S*-хиральных лигандов различного типа. В основном такие лиганды использовались в реакциях аллильного замещения. Часто в этих реакциях удавалось подобрать лиганды, которые позволяли получать ожидаемые продукты с высокими оптическими выходами (90-98% ee). Другие известные примеры успешного применения хиральных *P,S*-лигандов включают в себя хиральные реакции Дильса-Альдера, различные реакции циклоприсоединения и асимметрическое гидрирование. Содержание литературного обзора полностью соответствует выполненному экспериментальному исследованию.

Обсуждение результатов включает в себя пять разделов: *P,S*-бидентатные диамидофосфит-тиоэфиры, *P,S*-бидентатные фосфорамидит-тиоэфиры, фосфорамидит-тиоэфиры на основе TADDOL в асимметрических реакциях, Pd-катализируемое асимметрическое аллильное замещение, Rh-катализируемое асимметрическое гидрирование 1-арилвинилфосфонатов.

Эта часть посвящена описанию экспериментальных данных, полученных при выполнении диссертационной работы. В главе описаны к синтезы новых модульных P,S-хиральных лигандов, изучение их строения и поведения в растворе. Наибольший интерес представляют главы, посвященные использованию синтезированных комплексов P,S-хиральных лигандов в реакциях аллильного замещения и асимметрического гидрирования. Показано, что внимательный скрининг структурно различных комплексов позволяет в каждом случае обнаружить хиральные катализаторы, обеспечивающие количественные превращения с высокими оптическими выходами (до 99% ee). Этот результат демонстрирует продуктивность экспериментального подхода, выбранного диссертантом – синтез лигандов «модульного строения» - позволяющий относительно легко модифицировать структуры синтезированных лигандов, создавая достаточное количество структурно различных катализаторов для эффективного поиска оптимальных структур.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение и свойства полученных автором соединений надежно установлены с использованием совокупности физико-химических методов.

Работа прошла необходимую апробацию. Материал диссертационного исследования отражен в автореферате, а также в семи научных статьях, среди которых две опубликованы в высокорейтинговых журналах (*Organometallics* и *Organic and Biomolecular Chemistry*). Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Полученные Зимаревым В.С. результаты могут быть с успехом использованы для синтеза хиральных лекарственных средств и прекурсоров для тонкого органического синтеза.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Я не вполне согласен с готовностью автора к механистическому обсуждению структурных причин повышения или понижения оптических выходов, основанного лишь на структурных формулах сравниваемых лигандов. Каталитические циклы – многостадийные процессы, более того, вариации структуры катализатора могут приводить к изменениям в самих каталитических циклах, в том числе и в стадии, определяющей энантиоселективность.

2. В ряде случаев количество примеров для скрининга представляется мне избыточным. Так, в таблице 8 из 19 исследованных лигандов 11 дают продукты с оптическими выходами выше 90% ee и только 3 – ниже 75% ee. В такой ситуации, с практическими целями оптимальный лиганд можно было найти гораздо быстрее, а механистические соображения не слишком убедительны (см. п.1).

3. Обидно, что имея на руках комплекс $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L15a}]\text{BF}_4$, автор не попытался охарактеризовать комплексы катализатор-субстрат с наиболее эффективным фосфонатом.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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 *паспорту специальности 1.4.3. – «Органическая химия» (по химическим наукам), а именно пунктам 1 – Выделение и очистка новых соединений, 7 – Выявление закономерности «структура – свойство», 10 – Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.* Диссертация также соответствует 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, а также оформлена согласно требованиям «Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

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

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ГРИДНЕВ Илья Дмитриевич

Место работы Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 47,

Место работы Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем (лаб. №9).

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника ИОХ РАН им. Н. Д.

Зелинского И. Д. Гриднева удостоверяю: Ученый Секретарь И. К. Коршевец

20 мая 2024 г.