

**ОТЗЫВ**  
**на автореферат**  
диссертационной работы **Фирсина Ильи Дмитриевича**  
«Диамидофосфиты на основе  $\beta$ -гидроксиамидов и оксаламидов как индукторы  
хиральности в асимметрическом металлокомплексном катализе»,  
представленной на соискание ученой степени **кандидата химических наук**  
по специальности 1.4.3 – **органическая химия**

Поиск новых хиральных лигандов для асимметрического катализа представляет собой **актуальную** область исследований, значение которой обусловлено как высокой потребностью в хиральных молекулах в различных областях науки и техники, так и грандиозным структурным разнообразием таких молекул.

Диссертационная работа И. Д. Фирсина представляет собой составную часть систематических исследований  $P^*$ -хиральных лигандов фосфитного типа для гомогенного металлокомплексного катализа, проводимых научным коллективом под руководством проф. К. Н. Гаврилова, работы которого (судя по их цитируемости) давно получили международное признание. Преимущества этих лигандов по сравнению с другими хиральными индукторами заключаются в легкости их получения из доступных и дешевых предшественников и, что особенно важно, в максимальной приближенности хирального центра индуктора к формирующемуся новому хиральному центру в субстрате, что позволяет оказывать максимальное влияние на стереоиндуцию.

В работе И. Д. Фирсина из НО-содержащих амидов и хиральных предшественников **5**, содержащих связь Р-Cl, была синтезирована большая серия новых хиральных диамидофосфитных лигандов с 1,3,2-диазафосфолидиновым фрагментом. Диссертантом был получен ряд Pd-комплексов на основе некоторых лигандов и показано, что, в зависимости от строения лигандов, стехиометрия комплексов может быть различной. Эти комплексы, как и комплексы, генерированные *in situ* из синтезированных хиральных лигандов и палладиевых предшественников, были использованы автором работы для проведения каталитических экспериментов с целью выявления влияния структурных особенностей лиганда, соотношения металл/лиганд, типа каталитической реакции и других факторов на степень асимметрической индукции. Набор каталитических реакций, выбранных для этой цели, в значительной степени стандартен, что позволяет адекватно сравнивать эффективность лигандов, полученных в работе И. Д. Фирсина, с лигандами, описанными другими авторами. Наилучшие результаты, полученные в работе И. Д. Фирсина (приведены на стр. 20 автореферата) показывают, что ряд новых лигандов могут быть представлять интерес для разработки практически важных процессов. Здесь также уместно отметить очень неплохую асимметрическую индукцию (до 82% *ee*), показанную новыми лигандами в каталитической реакции, изображенной в автореферате на Схеме 6. В этой реакции новый хиральный центр в продукте возникает на атакующем нуклеофиле, т. е. на частице, находящейся с противоположной от хирального лиганда стороне  $\pi$ -аллильного фрагмента и максимально удаленного от  $P^*$ -центра. На стереохимический результат таких процессов трудно влиять.

Полученные в работе И. Д. Фирсина результаты позволили автору сделать важные, как в теоретическом, так и в практическом плане, выводы относительно структурных факторов, влияющих на свойства исследованного типа лигандов, как стереоиндукторов в каталитических реакциях различного типа. В этих результатах заключается **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы И. Д. Фирсина. В целом, эта работа заслуживает высокой оценки.

**Достоверность** полученных автором результатов сомнений не вызывает, поскольку базируется на данных современных методов анализа и установления строения органических соединений, включая различные методики ЯМР-экспериментов (в том числе, двумерных) и методы рентгеновской дифракции. Сделанные в работе выводы вытекают из полученных экспериментальных данных.

К тексту автореферата имеются одно **замечание**. В верхнем абзаце на стр. 10 лиганд **L2** назван «конформационно неоднородным». Из текста автореферата не понятно, какой смысл вкладывается автором в эту характеристику.

По материалам работы И. Д. Фирсина **опубликованы** шесть работ в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

Объем проведенных автором исследований, их уровень и научная значимость соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На основании вышеизложенного полагаю, что диссертационная работа И. Д. Фирсина представляет собой самостоятельное законченное научное исследование, которое по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, новизне и практической значимости соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Фирсин Илья Дмитриевич, заслуживает присуждения ему 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

25 апреля 2025 г.

Адрес организации:  
119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1

Телефон: 8 (499) 135-93-14  
E-mail: [skm@ineos.ac.ru](mailto:skm@ineos.ac.ru)

**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