

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета №92 от «05» июня 2024 г.

О присуждении Зимареву Владиславу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*P,S*-бидентатные диамидофосфиты и фосфорамидиты в асимметрическом металлокомплексном катализе» по специальности 1.4.3 – органическая химия принята к защите диссертационным советом протокол № 886 от 10 апреля 2024 г.

Соискатель Зимарев Владислав Сергеевич 1995 года рождения в 2019 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования (ФГБОУ ВО) "Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина" по специальности «Органическая химия». В 2019-2023 гг. обучался в очной аспирантуре химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», которую успешно закончил в 2023 году.

Соискатель в настоящее время не работает.

Диссертация выполнена в лаборатории Элементоорганических соединений на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: Гулюкина Наталия Сергеевна, кандидат химических наук, работает в должности доцента кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты:

1. Асаченко Андрей Федорович, доктор химических наук, ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН», заведующий лабораторией органического катализа (лаборатория № 22)

2. Гриднев Илья Дмитриевич, доктор химических наук, ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории органических и металл-органических азот-кислородных систем (№ 9)

3. Осипов Сергей Николаевич, доктор химических наук, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», заведующий лабораторией экологической химии

дали положительные отзывы на диссертацию.

На автореферат диссертации поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 7 работ, из них 7 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим.

1. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Zheglov S.V., Firsin I.D., Zimarev V.S., Gavrilov V.K., Maximychev A.V., Perepukhov A.M., Goulioukina N.S. First *P**,*S*-bidentate diamidophosphite ligand in Pd-catalyzed asymmetric reactions // *Mendeleev Communications*. – 2020. – V. 30. – № 1. – P. 31–33. IF = 1.9 (Web of Science). Объем 0.40 п.л. Личный вклад автора 40%.

2. Chuchelkin I.V., Gavrilov K.N., Gavrilov V.K., Zheglov S.V., Firsin I.D., Perepukhov A.M., Maximychev A.V., Borisova N.E., Zamilatskov I.A., Tyurin V.S., Dejoie C., Chernyshev V.V., Zimarev V.S., Goulioukina N.S. Formation of Allylpalladium Complexes and Asymmetric Allylation Involving Modular Bridging Diamidophosphite-Sulfides Based on 1,4-Thioether Alcohols // *Organometallics*. – 2021. – V. 40. – № 21. – P. 3645–3658. IF = 2.8 (Web of Science). Объем 1.96 п.л. Личный вклад автора 25%.

3. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Zheglov S.V., Firsin I.D., Trunina V.M., Gavrilov V.K., Borisova N.E., Zimarev V.S., Denesh A.A., Goulioukina N.S. Novel BIPHEN H₂ based *P,S*-bidentate phos-phoramidite ligand in palladium-catalyzed asymmetric allylation // *Mendeleev Communications* – 2021. – V. 31 – № 5. – P. 651–653. IF = 1.9 (Web of Science). Объем 0.43 п.л. Личный вклад автора 40%.

4. Firsin I.D., Chuchelkin I.V., Gavrilov V.K., Trunina V.M., Zimarev V.S., Zheglov S.V., Gavrilov K.N., Goulioukina N.S. Chiral *P**,*S*-bidentate diamidophosphites with 1,2-thioether alcohol-based exocyclic substituents in asymmetric Pd-catalyzed reactions // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2021. – V. 197 – № 5–6. – P. 518–519. IF = 1.3 (Web of Science). Объем 0.17 п.л. Личный вклад автора 20%.

5. Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Трунина В.М., Фирсин И.Д., Битяк Я.П., Федоров Д.А., Зимарев В.С., Гулюкина Н.С. *P,S*-Бидентатные амидофосфиты с ядром (Ra)-BINOL в катализируемом палладием асимметрическом аллильном замещении // *Журнал общей химии*. – 2022. – Т

92. – № 12. – С. 1884–1892. IF = 0.619 (РИНЦ). Объем 0.65 п.л. Личный вклад автора 40%.

[Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Trunina V.M., Firsin I.D., Bityak Y.P., Fedorov D.A., Zimarev V.S., Goulioukina N.S. *P,S*-bidentate amidophosphites with (*R*_a)-BINOL core in palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution // *Russian Journal of General Chemistry* – 2020. – V. 92. – № 12. – P. 1884–1892. IF = 0.8 (Web of Science)].

6. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Firsin I.D., Trunina V.M., Gavrilov V.K., Zheglov S.V., Fedorov D.A., Tafeenko V.A., Zamilatskov I.A., Zimarev V.S., Goulioukina N.S. TADDOL-based *P,S*-bidentate phosphoramidite ligands in palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2024. – № 22. – P. 538–549. IF = 3.2 (Web of Science). Объем 0.96 п.л. Личный вклад автора 60%.

7. Zimarev V.S., Chuchelkin I.V., Gavrilov K.N., Zamilatskov I.A., Tafeenko V.A., Lokshin B.V., Goulioukina N.S. Neutral dinuclear palladium(II) complex containing chiral *P,S*-bridging diamidophosphite-thioether ligands // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34. – № 2. – P. 195–197. IF = 1.9 (Web of Science). Объем 0.46 п.л. Личный вклад автора 50%.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области металлокомплексного катализа и асимметрического синтеза, а также имеющимися у них научными публикациями по теме, родственной теме диссертации и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- Осуществлен синтез тридцати четырех новых оптически активных диамидофосфит- и фосфорамидит-тиоэфиров как потенциальных лигандов для асимметрического катализа.
- Установлено, что при комплексообразовании с Pd(II) фосфорамидит-тиоэфиры на основе TADDOL выступают исключительно в роли *P,S*-бидентатных хелатирующих лигандов, образуя шести- и семичленные палладациклы.
- Новые фосфорамидит-тиоэфиры на основе TADDOL продемонстрировали высокую стереодифференцирующую способность в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения, превосходя по эффективности аналогичные *P,N*-бидентатные фосфорамидит-амины, *P,S*-бидентатные фосфит-тиоэфиры, *P,P*-бидентатные и *P*-монодентатные фосфорамидиты. Их модульное строение позволило оптимизировать структуру лиганда в соответствии с потребностями конкретных асимметрических каталитических превращений.

- В энантиоселективном Rh(I)-катализируемом гидрировании диизопропил(1-арилвинил)фосфонатов лиганд **L15a** обеспечил до 99% *ee*, что демонстрирует универсальность предложенных фосфорамидит-тиоэфирных стереоиндукторов на основе TADDOL.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- Устойчивый результат, демонстрируемый фосфорамидит-тиоэфирами на основе TADDOL в Pd-катализируемых асимметрических превращениях, коррелирует с их способностью выступать при комплексообразовании с Pd(II) исключительно в роли хелатирующих лигандов.
- В Pd-катализируемом аллильном алкилировании при использовании фосфорамидит-тиоэфиров на основе (*R_a*)-BINOL абсолютная конфигурация продукта реакции зависит от мольного соотношения лиганд/палладий.
- Новые диамидофосфит-тиоэфиры демонстрируют способность стабилизировать аллильные комплексы палладия(II) разных типов и в модельных реакциях значительно уступают фосфорамидит-тиоэфирам на основе TADDOL в стереодифференцирующей способности.

На заседании 05.06.2024 года диссертационный совет принял решение присудить Зимареву Владиславу Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия» - 6 человек, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 14, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель совета, д.х.н., профессор,
академик

Белецкая И. П.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.

5 июня 2024 года.