

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Кашина Алексея Сергеевича на тему: «Развитие метода электронной микроскопии для изучения стехиометрических процессов с участием соединений переходных металлов и каталитических реакций тонкого органического синтеза в однородных и структурированных жидких средах», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14-Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Кашина А.С., следуя автореферату, связана с разработкой новой комплексной методологии изучения химических превращений, протекающих в жидких средах, основанной на использовании электронной микроскопии в разных вариантах: помимо просвечивающей и сканирующей, также в вариантах *жидкостной*, *in situ* и *operando*. Результаты применения этой методологии продемонстрировано автором на примере трёх крупных направлений (областей) исследований: а) превращения частиц переходных металлов в органических средах при протекании каталитических реакций образования связей углерод-углерод; б) эволюция тиолятов переходных металлов в каталитических реакциях образования связей углерод-сера и в) изменения под воздействием ряда факторов морфологии и динамики органических растворов на основе ионных жидкостей.

При проведении исследований по этим направлениям Кашиным А.С. было получено много новых и важных знаний о механизме формирования и направлениях превращений комплексов, кластеров и дисперсных частиц металлического золота и палладия в присутствии стабилизирующих органических лигандов, а в случае соединений палладия с азотсодержащими лигандами – также и о роли этих частиц в катализе реакции Хека, связанной с процессом образования связи углерод-углерод. Для этого процесса было установлено, что ключевую роль в формировании каталитически активного в образовании связи углерод-углерод состояния палладия играет один из участников реакции – арилгалогенид, способствующий стабилизации палладий-содержащих наночастиц за счёт вхождения в их состав атомов галогена.

Детальное, с применением комбинации электронной микроскопии в разных вариантах и ряда спектральных методов, изучение свойств серосодержащих координационных полимеров – тиолятов никеля позволило автору диссертации установить, что данные соединения способны отщеплять серосодержащие органические фрагменты S-Ar как субстраты для палладий-катализируемой реакции C-S-кросс-сочетания, находясь как в твёрдой фазе, так и в растворённом состоянии. Важно, что продуктами таких превращений

тиолятов никеля, в зависимости от состава газовой фазы и температуры, являлись сульфидные или оксидные соединения никеля (II) с различной морфологией частиц, представляющие самостоятельный интерес для применения в системах производства и запасания энергии. Реакция C-S-кросс-сочетания с участием никеля может протекать и при отсутствии соединений палладия, если её проводить в среде некоторых ионных жидкостей, выступающих в качестве ионных стабилизаторов активной формы катализатора. При исследовании аналогичных превращений, протекающих с тиолатными комплексами меди, было установлено, что в ионной жидкости тиофенолят меди более склонен к разложению, чем тиофенолят никеля. Выполненный Кашиным А.С. сопоставительный анализ результатов исследования реакционных смесей, содержащих комплексы никеля и меди, методом ПЭМ, а также данные ИЭР-МС сверхвысокого разрешения ионной жидкости позволил автору диссертации обоснованно заключить, что для протекания реакции C-S-кросс-сочетания необходимо наличие в растворе двух видов металл-содержащих частиц – кластерных, содержащих связь «металл-сера» и моноядерных комплексов, содержащих связь «металл-углерод», дальнейшее взаимодействие между которыми приводит к образованию связи «углерод-сера».

Результаты экспериментов, проведённых в среде ионных жидкостей, показали, что большой вклад в активность каталитических композиций вносит микроструктура самой жидкой фазы. Для понимания природы этого явления, Кашиным А.С. впервые, непосредственно в условиях камеры электронного микроскопа в режимах *in situ* и *operando*, была детально изучена морфология ионных жидкостей в исходном состоянии, а также динамика её изменений при различных видах воздействий – введения других жидкостей (воды, спиртов), температуры, УФ- и ультразвукового облучения. Было показано, что добавление небольших количеств воды к имидазолиевым ионным жидкостям позволяет получать эти бинарные системы в виде устойчивой микрофазы, имеющей микродоменную структуру, наличие которой приводит к стабилизации частиц катализатора и росту их активности, при этом управление динамикой этой структуры можно осуществлять воздействием на бинарную систему различных физических факторов (внешний нагрев, воздействие ультразвуком и т.п.).

В целом, Кашиным А.С. выполнено большое по объёму оригинальное исследование закономерностей протекания химических превращений в жидкофазных органических и металл-органических системах, основанное на прямой визуализации отдельных объектов на нано- и микроуровнях при помощи метода электронной микроскопии. Многие из представленных в автореферате результатов этой методологии исследования химических

процессов в жидкой фазе получены впервые, опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах и обсуждены на многочисленных конференциях. На основании вышеизложенного считаю, что исследование «Развитие метода электронной микроскопии для изучения стехиометрических процессов с участием соединений переходных металлов и каталитических реакций тонкого органического синтеза в однородных и структурированных жидких средах» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Кашин Алексей Сергеевич, заслуживает присвоения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Главный научный сотрудник ФИЦ Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, доктор химических наук (1984 г., 02.00.15 - Кинетика и катализ), член-корреспондент РАН, профессор,

Лихолобов Владимир Александрович “_06_” мая 2024 г.

630090, Новосибирск-90, проспект Академика Лаврентьева 5,

тел. 8-913-628-06-62; E-mail: likholobov47@mail.ru

Подпись д.х.н., чл.-корр. РАН, проф. В. А. Лихолобова удостоверяю:

заместитель директора по научной работе ФИЦ ИК СО РАН,



М.О. Казаков /Казаков М.О./ 06.05.2024