

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

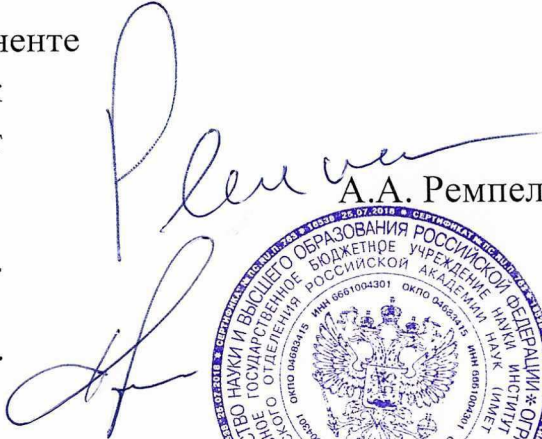

Я, Ремпель Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук, академик РАН, профессор, директор ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Кашина Алексея Сергеевича на тему: «Развитие метода электронной микроскопии для изучения стехиометрических процессов с участием соединений переходных металлов и каталитических реакций тонкого органического синтеза в однородных и структурированных жидких средах» по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор физико-математических наук, академик РАН, профессор, директор ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН

Подпись д.ф.-м.н., академика РАН, проф. А.А. Ремпеля удостоверяю
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.
Котенков П.В. 14 февраля 2024 г.


А.А. Ремпель


Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Кашина Алексея Сергеевича

«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» по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ на соискание ученой степени доктора химических наук

Фамилия, имя, отчество	Ремпель Андрей Андреевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор физико-математических наук (02.00.04)
Ученое звание	Профессор, академик РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМЕТ УрО РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Лаборатория высокоэнтропийных сплавов
Почтовый индекс, адрес организации	620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
Веб-сайт	http://www.imet-uran.ru/
Телефон	+7 (343) 232-91-09
Адрес электронной почты	rempel.imet@mail.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях,	1. Valeeva A.A., Sushnikova A.A., Rempel A.A. Phase composition tuning by high-

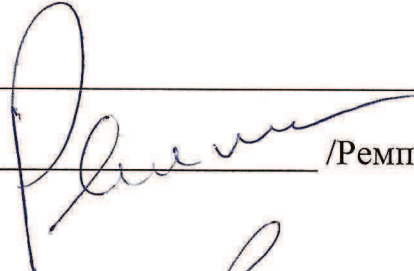
монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)

- energy ball milling of titanium dioxide powders // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Т. 159. – С. 111727.
2. Kuznetsova Yu.V, Popov I.D., Gerasimov E.Yu., **Rempel A.A.** Cadmium sulfide quantum dots in water media: Enhanced photoluminescence, dispersion and stability // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Т. 371. – С. 121084.
 3. Bachina A.K., Popkov V.I., Seroglazova A.S., Enikeeva M.O., Kurenkova A.Yu., Kozlova E.A., Gerasimov E.Y., Valeeva A.A., **Rempel A.A.** Synthesis, characterization and photocatalytic activity of spherulite-like *r*-TiO₂ in hydrogen evolution reaction and methyl violet photodegradation // Catalysts. – 2022. – Т. 12. – № 12. – С. 1546.
 4. Chebanenko M.I., Popkov V.I., Schröettner H., Sushnikova A.A., **Rempel A.A.**, Valeeva A.A. Sorption-photocatalytic performance of NbO_x nanocrystals synthesized via heat-stimulated oxidation of niobium carbide // Applied Surface Science. – 2022. – Т. 582. – С. 152422.
 5. Trestsova M.A., Utepova I.A., Chupakhin O.N., Semenov M.V., Pevtsov D.N., Nikolenko L.M., Tovstun S.A., Gadomska A.V., Shchepochkin A.V., Kim G.A., Razumov V.F., Dorosheva I.B., **Rempel A.A.** Oxidative C-H/C-H coupling of dipyrromethanes with azines by TiO₂-based photocatalytic system. Synthesis of new BODIPY dyes and their photophysical and electrochemical properties // Molecules. – 2021. – Т. 26. – № 18. – С. 5549.
 6. Dorosheva I.B., Valeeva A.A., **Rempel A.A.**, Trestsova M.A., I.A. Utepova, Chupakhin

	<p>O.N. Synthesis and physicochemical properties of nanostructured TiO₂ with enhanced photocatalytic activity // <i>Inorganic Materials</i>. – 2021. – T. 57. – № 5. – C. 503–510.</p> <p>7. Chebanenko M.I., Danilovich D.P., Lobinsky A.A., Popkov V.I., Rempel A.A., Valeeva A.A. Novel high stable electrocatalyst based on non-stoichiometric nanocrystalline niobium carbide toward effective hydrogen evolution // <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>. – 2021. – T. 46. – № 32. – C. 16907–16916.</p> <p>8. Kuznetsova Yu.V., Balyakin I.A., Popov I.D., Schummer B., Sochor B., Rempel S.V., Rempel A.A. Ag₂S interparticle interaction in an aqueous solution: Mechanism of steric and electrostatic stabilization // <i>Journal of Molecular Liquids</i>. – 2021. – T. 335. – C. 116130.</p> <p>9. Rempel A.A., Kuznetsova Yu.V., Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Weinstein I.A., Kozlova E.A., Saraev A.A., Selishchev D.S. High photocatalytic activity under visible light of sandwich structures based on anodic TiO₂/CdS nanoparticles/sol-gel TiO₂ // <i>Topics in Catalysis</i>. – 2020. – T. 63. – C. 130–138.</p> <p>10. Rempel S.V., Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A. Self-assembly of Ag₂S colloidal nanoparticles stabilized by MPS in water solution // <i>ACS omega</i>. – 2020. – T. 5. – № 27. – C. 16826–16832.</p> <p>11. Rempel S.V., Rempel A.A., Valeeva A.A. Effect of stoichiometry and ordering on the microstructure of titanium monoxide TiO_y // <i>ACS omega</i>. – 2020. – T. 5. – № 35. – C.</p>
--	--

	22513–22519. 12. Dorosheva I.B., Rempel A.A. , Trestsova M.A., Utepova I.A., Chupakhin O.N. Synthesis of a TiO ₂ photocatalyst for dehydrogenative cross-coupling of (hetero)arenes // Inorganic Materials. – 2019. – T. 55. – С. 155–161.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета,	Не являюсь

принявшего диссертацию к защите?	
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь


/Ремпель А.А./

Подпись д.ф.-м.н., академика РАН, проф.
Ремпеля А.А. удостоверяю
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.

Котенков П.В.

14 февраля 2024 г.



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Кашина Алексея Сергеевича** «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», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Диссертационная работа Алексея Сергеевича Кашина посвящена развитию метода электронной микроскопии для исследования динамических явлений в жидкофазных коллоидных системах и многокомпонентных реакционных средах на основе классических органических растворителей, а также ионных жидкостей, как на микронном, так и на нанометровом масштабах. Кроме классической электронной микроскопии, в диссертации развиты методы электронной микроскопии *in situ* и *operando*. Важным направлением исследования является установление природы каталитически активных центров и наблюдение их эволюции в металл-катализируемых реакциях образования связей углерод–углерод и углерод–гетероатом, востребованных при синтезе практически важных органических соединений.

Диссертация А.С. Кашина состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей, списка опубликованных работ по теме диссертации и списка использованной литературы. Материал диссертации изложен на 290 страницах машинописного текста и включает в себя 97 рисунков, а также 17 таблиц. Список литературы насчитывает 267 источников.

Во введении даётся общая характеристика диссертационной работы, обсуждается её актуальность, новизна и практическая значимость. Приводятся факты, позволяющие оценить достоверность полученных результатов, сведения об апробации работы и личном вкладе автора.

Обзор литературы посвящён анализу подходов к исследованию динамических процессов в жидкофазных системах на микронном и нанометровом масштабах с использованием электронной микроскопии. В начале обзора автором рассматриваются и анализируются общие экспериментальные подходы, позволяющие проводить исследования жидкофазных образцов при помощи методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а затем, в последующих подразделах, обсуждаются примеры использования данной техники для изучения химических и электрохимических процессов с участием металлсодержащих наночастиц, объектов мягкой материи и биологических образцов. В целом, обзор достаточно подробен, основан на содержании и результатах, изложенных более чем в 200 публикациях, сопровождается

иллюстративным материалом в виде 29 рисунков. Представленный результат работы с литературой позволяет оценить современное состояние исследований в области жидкофазной электронной микроскопии и, соответственно, раскрывает актуальность темы диссертации.

Обсуждение результатов разбито на три раздела в соответствии с типом изучаемых объектов. В виду наличия взаимосвязи между изучаемыми объектами, может показаться, что деление на такие разделы не является строгим, а служит лишь для структурирования излагаемого в работе материала. На самом деле, типы изучаемых объектов отличаются друг от друга своей природой, поэтому деление на разделы, предложенной автором диссертации, является полностью обоснованным.

Первый раздел посвящён применению электронной микроскопии для исследования превращений с участием наночастиц переходных металлов, а именно золота и палладия, в классических органических растворителях, в среде ионных жидкостей в присутствии лигандов и субстратов, а также для изучения влияния динамического поведения наночастиц в растворе на их каталитическую активность в реакциях образования связей углерод–углерод.

Во втором разделе показана возможность распространения разработанных методик электронной микроскопии на наблюдение за каталитическими реакциями образования связей углерод–сера. Основными объектами исследования в данной части работы являются серасодержащие координационные полимеры – тиоляты никеля и меди. Основное внимание уделяется синтезу координационных полимеров, а также исследованию их превращений в твёрдой фазе и в жидких реакционных средах, в том числе и в ионных жидкостях, при помощи электронной микроскопии и спектральных методов анализа. Полученные данные о динамическом поведении тиолятов металлов используются для расшифровки комплексного механизма реакции кросс-сочетания углерод–сера.

В третьем разделе обобщаются и дополняются полученные в ходе работы данные о наличии у ряда смесей и реакционных сред на основе ионных жидкостей уникальной микродоменной структуры. В этом разделе диссертации приводятся подробные результаты исследования физико-химических свойств структурированных сред на основе ионных жидкостей, и демонстрируется возможность управления химическими превращениями в этих средах за счёт контроля их микроструктуры.

Экспериментальная часть диссертации содержит сведения об использованных в работе материалах и оборудовании, а также о методиках проведения измерений и подбора

химических реакций в объеме, достаточном для проведения оценки достоверности полученных данных и воспроизведения результатов экспериментов.

Выводы, сделанные диссертантом, обобщают основные достижения работы. Так в выводах указывается, что в результате выполнения работы была создана новая комплексная методология применения техник твердофазной и жидкофазной электронной микроскопии, которая позволила осуществить исследование механизмов химических процессов в жидких органических средах, основанное на прямой визуализации структуры и динамического поведения реагирующих частиц на нанометровом и микронном масштабах. С использованием разработанной методологии был изучен ряд металл-органических систем на основе соединений золота, палладия, никеля и меди, и было установлено, что: (1) восстановление комплексов золота в растворе в присутствии фосфинового лиганда в свободной или связанной форме позволяет получить наночастицы металла, не доступные в аналогичных безлигандных условиях; (2) реакция простых солей и комплексов палладия с органическими субстратами – арилгалогенидами в условиях каталитических реакций образования связей углерод–углерод играет ключевую роль в формировании металлсодержащей активной фазы; (3) соли меди и никеля могут вступать в реакцию с сераорганическими соединениями с образованием тиолятов соответствующих металлов, которые, в свою очередь, способны легко отщеплять тиолятные группы как из твердой фазы, так и в среде органических растворителей, с формированием металлических центров различной природы, в частности, проявляющих каталитическую активность в реакциях образования связей углерод–сера. Также в выводах делается акцент на том, что при помощи метода сканирующей электронной микроскопии была осуществлена прямая визуализация структуры жидких микродоменов, присутствующих в смесях на основе ионных жидкостей. Был исследован ряд физико-химических свойств таких микроструктурированных сред, а также была показана связь между строением микродоменов и результатом химических превращений в них.

Несмотря на подробное изложение результатов и методов, которыми они были получены, к диссертанту имеются вопросы:

1. После введения и обзора современного состояния научной проблемы, решаемой в диссертации, нет отдельной главы или раздела об использованных методах. Сразу после обширного литературного обзора начинается обсуждение результатов. А в конце работы (глава 4) приводится очень подробное описание проведенных экспериментов и методик наблюдений по всем пунктам полученных выше результатов. Такое строение диссертационной работы представляется необычным. Чем это вызвано?

2. С.155-156: Неясно, относительно чего взят 1 мол.% оксида меди (I). Относительно числа молей всех компонентов? Как его наносили на основание из карбоната цезия?

3. С.157. Если «Частицы исходного оксида меди (I), имевшие ярко выраженную октаэдрическую форму (Рисунок 73Б) в реакционной смеси отсутствовали», то может ли указанный оксид рассматриваться как катализатор? Ведь он расходуется в процессе реакционных превращений.

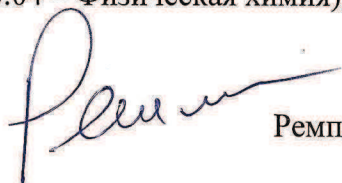
4. В разделе 3.3 анонсируется «Прямое наблюдение структуры и исследование физико-химических свойств органических растворов на основе ионных жидкостей». Однако, в этом обширном разделе представлены, главным образом, исследования морфологии сложных смесей различных органических соединений, а также воды – с ионными жидкостями, при различных условиях. При этом оригинальными методами визуализации тщательно изучена эволюция микро- и наноструктур. В то же время, собственно физико-химические свойства и зависимости (например, вязкость, поверхностное натяжение, термодинамические характеристики и т.д.) – в разделе (вопреки заголовку) не представлены. Почему ?

Сделанные замечания и вопросы не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем 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), а её автор Кашин Алексей Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент
директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института металлургии
Уральского отделения Российской академии наук,
доктор физико-математических наук (02.00.04 – Физическая химия),
академик РАН, профессор

«16» апреля 2024 г.



Ремпель Андрей Андреевич

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.
Тел.: 8 (343) 232-91-09. E-mail: rempel.imet@mail.ru.
Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись д.ф.-м.н., академика РАН,
проф. Ремпеля А.А. удостоверяю
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Козенков Павел Валерьевич