

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, Шмидт Александр Фёдорович, доктор химических наук, профессор, ректор ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

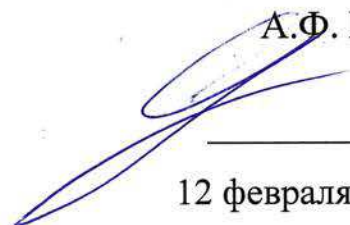
Доктор химических наук, профессор, ректор
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет»

А.Ф. Шмидт

Подпись д.х.н., проф. А.Ф. Шмидта, удостоверяю
на основании управления

Васильев Н.В. Васильев




12 февраля 2024 г.

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	Шмидт Александр Фёдорович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.15)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «ИГУ»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра физической и коллоидной химии
Почтовый индекс, адрес организации	664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1
Веб-сайт	https://isu.ru/
Телефон	+7 (3952) 521-900
Адрес электронной почты	aschmidt@chem.isu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за	1. Schmidt A.F. , Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. Time-resolved 3D Hammett correlation to monitor catalyst behavior with

последние пять лет по теме
диссертации (не более 15
публикаций)

- no differential data in hand // *Organometallics*. – 2023. – Т. 42. – № 24. – С. 3442–3453.
2. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Grigoryeva T.A., **Schmidt A.F.** Double Mizoroki-Heck arylation of terminal alkenes in the presence of “ligand-free” palladium catalytic systems // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – Т. 59. – С. 1704–1708.
 3. **Schmidt A.F.**, Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. Analysis of phase trajectories for studying the operational evolution of catalytic systems // *Fine Chemical Technologies*. – 2023. – Т. 18 – № 4 – С. 328–340.
 4. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., **Schmidt A.F.** The role of catalyst formation–deactivation processes and evidence for a nonlinear mechanism in the Mizoroki-Heck reaction with aryl chlorides // *Kinetics and Catalysis*. – 2022. – Т. 63. – С. 543–554.
 5. **Schmidt A.F.**, Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A. Fast reversible oxidative addition of demanding aryl chlorides to Pd under real conditions of catalysis in the Mizoroki-Heck reaction: The kinetic proof // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Т. 524. – С. 112260.
 6. Lagoda N.A., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., **Schmidt A.F.** The adequacy of the observed kinetic order in catalyst and the differential selectivity patterns to the hypothesis of the cooperative mechanism of catalysis of the Suzuki-Miyaura reaction // *Russian Chemical Bulletin*. – 2021. – Т. 70. – С. 1657–1664.

7. Larina E.V., Kurokhtina A.A., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A., **Schmidt A.F.** Experimental evidence for the direct involvement of Pd(0) and Pd(II) anionic phosphine complexes in the Mizoroki–Heck coupling reaction // *Molecular Catalysis*. – 2021. – T. 513. – C. 111778.
8. Lagoda N.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Kurokhtina A.A., **Schmidt A.F.** Activation of aryl chlorides in the Suzuki–Miyaura reaction by “ligand-free” Pd species through a homogeneous catalytic mechanism: distinguishing between homogeneous and heterogeneous catalytic mechanisms // *Organic Process Research & Development*. – 2021. – T. 25 – № 4 – C. 916–925.
9. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A., **Schmidt A.F.** A study of the step of alkene activation under ligand-free conditions in the Mizoroki–Heck reaction with unreactive aryl chlorides // *Kinetics and Catalysis*. – 2021. – T. 62. – C. 307–314.
10. **Schmidt A.F.**, Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A. Nonclassical cooperative mechanism in Suzuki–Miyaura reaction – Is it possible? // *Molecular Catalysis*. – 2021. – T. 499. – C. 111321.
11. **Schmidt A.F.**, Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Schmidt E. Yu., Lagoda N.A. Is the mechanistic scheme of the Heck-type coupling with unsaturated substrates needed to be revised? // *ChemCatChem*. – 2020. – T. 12 – № 21 – C. 5523–5533.
12. **Schmidt A.F.**, Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Lagoda N.A. Is oxidative addition indeed the rate-determining step of the Suzuki–Miyaura reaction with

	less-reactive aryl chlorides under “ligand-free” conditions? // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Т. 929. – С. 121571.
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, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по	Не являюсь

опубликованным работам по
теме _____ диссертационного
исследования?

/Шмидт А.Ф./

Подпись д.х.н., проф. Шмидта А.Ф. удостоверяю

начальник управления



Юсупов А.В. Валеева

19 февраля 2024 г.

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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», представляемой на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.14. Кинетика и катализ.

Физико-химические методы исследования, связанные с использованием различных вариантов электронной микроскопии, в настоящее время широко используются при изучении сложных химических систем, включая каталитические превращения. Привлекательность этих методов обусловлена возможностью визуализации строения объектов с высокой разрешающей способностью (вплоть до отдельных атомов) при разумных временных затратах. Таким образом, актуальность диссертации, связанной с развитием экспериментальных методов исследования, основанных на использовании электронной микроскопии, приводящих к существенному расширению спектра исследуемых объектов, не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в разработке методологии применения электронной микроскопии *in situ* и *operando* для исследования жидкофазных реакций, что позволяет получать наиболее адекватные реальным химическим процессам данные о реализующихся в системах превращениях. Следует отдельно отметить новизну развитых автором подходов, связанных с учетом разрушающего действия электронного пучка в камере микроскопа, что выгодно отличает их от абсолютного большинства методов исследований в этой области. Автором получены уникальные данные по визуализации превращений отдельных частиц в реальном времени химического процесса в жидких реакционных средах, были использованы для формулировки гипотез механизмов формирования наноразмерной фазы переходных металлов – золота и палладия – в условиях синтетически важных

каталитических процессов, а также механизмов инкапсулирования веществ-участников различных химических процессов в структурированные реакционные среды на основе ионных жидкостей.

Практическая значимость работы заключается в установлении закономерностей образования и функционирования упорядоченных структур (микроструктурированных сред с наноразмерными объектами), что, в конечном счете, может быть использовано для создания высокоэффективных катализаторов и микрореакторов для практической реализации синтетически важных реакций сочетания C-C и C-гетероатом, а также для хранения и утилизации соединений - поверхностно-активных веществ, лекарственных препаратов и проч.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования в сочетании с анализом имеющихся в научной литературе гипотез о маршрутах превращений частиц металлов и их соединений, а также микродоменных структур ионных жидкостей в используемых автором объектах исследования.

Диссертация Кашина А.С. (290 стр.) включает введение, 3 основные главы, выводы, а также список использованной литературы (267 наименований). Работа написана ясным научным языком, логически структурирована.

Во **введении** автор обосновывает актуальность исследования, формулирует цель работы и задачи, решение которых является необходимым для ее достижения, а также положения, выносимые на защиту, научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

Глава 2 (литературный обзор) посвящена анализу существующих подходов с использованием методов, основанных на электронной микроскопии, для решения химических задач на основании результатов визуализации превращений микро- и наноразмерных объектов. Автором рассмотрены основы метода жидкофазной электронной микроскопии, включая особенности аппаратного обеспечения различных вариантов его реализации, а также многочисленные примеры использования метода (в сканирующем и просвечивающем вариантах) в исследованиях превращений наноразмерных частиц (в растворе или на твердой поверхности), электрохимических процессов и процессов в частично упорядоченных

средах. Автором был сделан акцент на анализ подобных исследований в режимах *in situ*, которые являются наиболее сложными для реализации, но и одновременно наиболее адекватными для изучения закономерностей в сложных динамических системах.

Глава 3 содержит описание и анализ собственных экспериментальных результатов. Исследования динамических превращений различных форм переходных металлов (на примере золота и палладия) с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии проводились как для твердых образцов (в том числе, осаждаемых из раствора на носитель), так и в жидких средах с использованием ионных жидкостей, позволяющих реализовать исследования в камере электронного микроскопа без дополнительной стабилизации. На основании совокупности полученных результатов автором установлены закономерности формирования наноразмерной металлсодержащей фазы из растворов солей или комплексов переходного металла и характер влияния на эти процессы присутствующих в системах лигандов или превращаемых каталитически субстратов. Результаты, указывающие на определяющую роль природы арилгалогенида на формирование и стабилизацию образующихся частиц палладия, которое длительное время обосновывалось исследователями лишь на основании косвенных данных, в настоящий момент получили прямые экспериментальные доказательства и могут быть использованы для повышения активности и/или стабильности палладиевых катализаторов в синтетически важных реакциях сочетания.

При изучении эволюции тиолятов переходных металлов в каталитических реакциях образования связи углерод-сера, с помощью электронной микроскопии исследовались строение и роль никель- и медьсодержащих частиц, образующихся в условиях указанных процессов. Использование комбинации методов масс-спектрометрии и электронной микроскопии для кинетического контроля количеств металлсодержащих интермедиатов позволило автору выдвинуть гипотезу механизма образования продуктов C-S сочетания под действием никелевого катализатора. На основании результатов исследования процесса C-S сочетания под действием катализатора на основе оксида меди с помощью криогенной сканирующей электронной микроскопии автором выдвинута

гипотеза трансформации активного катализатора в ходе каталитического процесса.

Для систем на основе ионных жидкостей и их смесей с водой изучены зависимости образования структурных единиц от соотношения компонентов жидкой среды и различных типов внешнего воздействия (температурного, ультразвукового, УФ-облучения). Автором наглядно продемонстрирована возможность использования сканирующей электронной микроскопии в среде ионных жидкостей для визуализации микроструктуры сложных систем, что имеет особенное значение для исследования свойств растворов синтетических органических и природных соединений, имеющих низкую устойчивость и не проявляющих специфического контраста в сканирующей электронной микроскопии. Также на примерах растворов биомолекул (глюкоза, сывороточный альбумин и др.), а также моющих средств, лекарственных препаратов, инсектицидов, удобрений и гербицидов продемонстрирована возможность использования систем ионная жидкость-вода для инкапсулирования указанных соединений с целью их стабилизации в растворимой форме, консервации или изменения реакционной способности.

В главе 4 приведено полное описание используемых автором в работе экспериментальных методов исследования, включая аппаратное обеспечение и процесс обработки полученных данных, а также методик синтеза исходных соединений.

В качестве замечаний по диссертационной работе, имеющих дискуссионный характер, можно отметить следующее:

1. У меня нет никаких сомнений, что разработанные автором новые методики микроскопических исследований относятся к группе *in situ* методов изучения сложных динамических систем. Однако применение к ним термина *operando* исследования представляется мне спорным. Под *operando* исследованиями обычно подразумевается именно комбинация *in situ* измерений неких физико-химических параметров системы с одновременным измерением параметров, характеризующих «работу» этой системы. В классическом варианте это *in situ* спектроскопическое исследование «работающего» катализатора с одновременным измерением показателей его работы (активность, селективность, скорость реакции и т.п.). В данном случае действительно *in situ* микроскопическое исследование каталитических

систем реакций образования C-C и C-S связей не сопровождалось одновременным измерением показателей «работы» катализатора, а в разделе, посвященном структуре и исследованию физико-химических свойств органических растворов на основе ионных жидкостей трудно выделить некую «сущность», характеристики «работы» которой дополняли бы результаты *in situ* микроскопического исследования. Косвенным подтверждением отсутствия именно *operando* исследований в диссертационной работе является применение автором термина *operando*, только в разделе «Научная новизна» и в разделе «Выводы», если не считать раздел «Литературный обзор», где автор обсуждает три работы, посвященные *in situ* и *operando* подходам именно как двум принципиально различным техникам исследования.

2. Проблема различения вкладов в катализ наноразмерных частиц, находящихся в растворе или на поверхности какого-либо носителя, и истинно растворенных молекулярных соединений металла является чрезвычайно сложной. На мой взгляд, в работе прослеживается склонность к отнесению без соответствующего обсуждения всей наблюдаемой каталитической активности к исключительно контрастным специям, детектируемым электронной микроскопией. В частности, предполагается, что вся каталитическая активность в реакции Хека связана с превращениями на поверхности частиц палладия (Рис. 40); получающиеся *in situ* наночастицы являются каталитически активными и ответственны за высокую реакционную способность арилиодидов (стр. 105); высокоактивная металлическая фаза после окисления диарилдисульфидом (Ar_2S_2) дает реакционноспособные кластеры $M(SAr)_n$, из которых, в конечном итоге, образуется целевой продукт. При этом в литературе существует и альтернативная концепция, согласно которой твердые соединения металла оказывают определяющее влияние на свойства каталитических систем, являясь при этом лишь «резервуаром» молекулярных растворенных соединений палладия, проявляющих каталитическую активность.

3. В разделе 3.1.2. «Исследование закономерностей формирования частиц палладия в органических реакционных средах» был сделан вывод, что одним из этапов активации простых солей палладия в каталитических превращениях под действием арилиодидов, является «восстановительное

элиминирование соответствующего бифенила из двух ArPdI фрагментов, сопровождающееся формированием частично восстановленных палладиевых центров...». Почему автором на основании проведенного исследования предполагается участие именно двух ArPdI фрагментов? В тексте диссертации обоснование этого вывода, на мой взгляд, нет, при этом такой нелинейный механизм образования биариллов по реакции гомосочетания крайне редко встречается в литературе. Аналогичный вопрос возникает и в разделе 3.2.4., в котором предполагается нелинейный механизм реакции C-S кросс-сочетания, через взаимодействие двух металлсодержащих частиц с предварительной отдельной активацией двух сочетающихся субстратов. Механизмы катализа, в которых разные типы активных центров отвечают за активацию субстрата и реагента можно отнести к т.н. кооперативному катализу. В последнее время появились экспериментальные доказательства их реализации, в том числе, и в ранее хорошо изученных процессах кросс-сочетания. Интересно мнение автора диссертации о вероятности вкладов подобных процессов в катализ.

4. В разделе 3.2.3 при обсуждении рисунка 63 утверждается, что вид кривых, отражающих зависимость интенсивности сигналов ионов от времени, полностью соответствовал классическим представлениям о поведении интермедиатов в реакции. По-видимому, имеется в виду ожидаемое в случае интермедиатов прохождение зависимостей через максимум. Однако, анализ рисунка позволяет заметить и некоторые странности. Автор справедливо отмечает, что у одного из предполагаемых интермедиатов (m/z 712) на зависимости наблюдается два максимума, что связывается им с реализацией сначала гетерогенного, а затем гомогенного режимов протекания реакции. Однако автором не обсуждается то, что сигнал от продукта каталитической реакции начинает детектироваться еще до появления сигналов от всех предполагаемых интермедиатов. С чем это может быть связано? Отмечу, что в этом разделе применение ИЭР-МС исследования жидкой фазы, сразу показало важность процессов, происходящих в жидкой фазе с участием истинно растворенных соединений.

6. В разделе 3.2.5. утверждается «Дополнительным подтверждением предлагаемого механизма активации предшественника катализатора стало отсутствие выраженной зависимости активности каталитической системы от

природы используемого оксида. Модельная реакция между тиофенолом и пара-иодтолуолом протекала с выходами от 92% до 99%...». Следует отметить, что высокие выходы (более 90%), достигаемые за фиксированное время реакции, не позволяют делать выводы о неизменности каталитической активности без проведения дополнительных экспериментов или без осуществления кинетического контроля реакции в разные моменты времени. По данным обсуждающихся в диссертации экспериментов можно сделать вывод о том, что используемый оксид не влиял на выход продукта, однако, он мог влиять на каталитическую активность (скорость реакции).

Все высказанные замечания носят терминологический, неконцептуальный частный характер и не влияют на общую очень высокую оценку диссертационной работы. Все защищаемые автором положения в полной мере обоснованы полученными в ходе диссертационного исследования результатами. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Основные результаты диссертационной работы в полной мере представлены публикациями в высокорейтинговых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus (21 статья в журналах категории Q1-Q2), а также главой в книге, что указывает на выполнение автором работы требований по количеству публикаций, предъявляемых ВАК к соискателям ученой степени доктора химических наук (п. 13 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 с изменениями и дополнениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 26 октября 2023 г. № 1786).

Диссертация 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» представляет собой законченную научную квалификационную работу, содержащую решение научной проблемы создания комплексной методологии применения техник твердофазной и жидкофазной электронной микроскопии для исследования механизмов химических процессов в жидких органических средах, использование которой позволяет осуществлять прямую визуализацию структуры и динамического поведения

присутствующих в исследуемых системах частиц на нано- и микроуровне. По своему объему, научному уровню, новизне и достоверности получаемых результатов и их научной и практической значимости работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в текущей редакции), а ее автор Кашин Алексей Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Шмидт Александр Федорович, доктор химических наук (02.00.15 - кинетика и катализ), профессор, ректор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет». Адрес: 664003, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1.

Телефон: +7(3952) 521-900; e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

«15» апреля 2024 г.

Подпись Шмидта Александра Федоровича заверяю:

Начальник управления
кадров
15.04.2024.

