

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.

Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

12.02.2024 № 12105-01-12/170a

На № _____ от _____
Ответ на запрос о согласии ведущей организации

Председателю диссертационного совета 24.1.092.02
при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
член-корр. РАН Лapidусу А.Л.

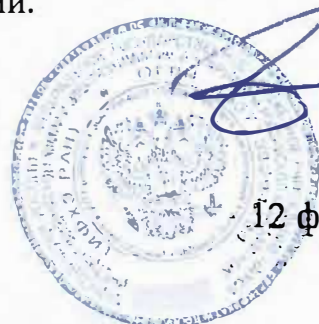
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

Уважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе 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 и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

Приложение: сведения о ведущей организации.

Директор ИФХЭ РАН, член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор



А.К. Буряк

12 февраля 2024 г.

Сведения о ведущей организации

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

| | |
|---|--|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук |
| Сокращённое наименование организации в соответствии с уставом | ИФХЭ РАН |
| Ведомственная принадлежность организации | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Почтовый индекс и адрес организации | 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4 |
| Веб-сайт | https://www.phyche.ac.ru/ |
| Телефон | +7 (495) 955-46-01 |
| Факс | +7 (495) 952-53-08, +7 (495) 633-77-02 |
| Адрес электронной почты | dir@phyche.ac.ru |

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

- 1 Sokolov, M. R.; Enakieva, Y. Y.; Yapryntsev, A. D.; Shiryaev, A. A.; Zvyagina, A. I.; Kalinina, M. A. Intercalation of Porphyrin-Based SURMOF in Layered Eu(III) Hydroxide: An Approach Toward Symbiotic Hybrid Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (27), 2000681. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000681>.
- 2 Abdulaeva, I. A.; Birin, K. P.; Polivanovskaia, D. A.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: Catalysis matters. *RSC Adv.* **2020**, *10* (69), 42388–42399. <https://doi.org/10.1039/d0ra08603g>. Cailler, L. P.; Kroitor, A. P.; Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Sorokin, A. B. Selective carbene transfer to

- amines and olefins catalyzed by ruthenium phthalocyanine complexes with donor substituents. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (6), 2023–2031.
<https://doi.org/10.1039/D0DT04090H>.
- 3 Polivanovskaia, D. A.; Abdulaeva, I. A.; Birin, K. P.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. Diaryl-pyrazinoporphyrins – Prospective photocatalysts for efficient sulfoxidation. *J. Catal.* **2022**, 413, 342–352.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.046>.
 - 4 Kroitor, A. P.; Dmitrienko, A. A.; Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Sorokin, A. B. Substitution pattern in ruthenium octa-n-butoxyphthalocyanine complexes influence their reactivity in N–H carbene insertions. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21 (1), 69–74.
<https://doi.org/10.1039/D2OB01861F>.
 - 5 Sokolov, M. R.; Tumbinskiy, K. A.; Varlamova, E. A.; Averin, A. A.; Shkolin, A. V.; Kalinina, M. A. Noncovalent Self-Assembly of Single-Layer MoS₂ Nanosheets and Zinc Porphyrin into Stable SURMOF Nanohybrids with Multimodal Photocatalytic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (42), 49299–49311.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c11698>.
 - 6 Sokolov, M.; Nugmanova, A.; Shkolin, A.; Zvyagina, A.; Senchikhin, I.; Kalinina, M. Ion-Mediated Self-Assembly of Graphene Oxide and Functionalized Perylene Diimides into Hybrid Materials with Photocatalytic Properties. *J. Compos. Sci.* **2023**, 7 (1), 14.
<https://doi.org/10.3390/jcs7010014>.
 - 7 Urodkova, E. K.; Uryupina, O. Y.; Tikhonov, V. E.; Grammatikova, N. E.; Bol'shakova, A. V.; Sinelshchikova, A. A.; Zvyagina, A. I.; Khmelenin, D. N.; Zhavoronok, E. S.; Senchikhin, I. N. Formation Kinetics and Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticle Dispersions Based on N-Reacetylated Oligochitosan Solutions for Biomedical Applications. *Pharmaceutics* **2023**, 15 (12), 2690.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15122690>.
 - 8 Kroitor, A. P.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; Kirakosyan, G. A.; Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Sorokin, A. B. Picket-fence ruthenium(II) phthalocyaninates bearing (1R,2S,5R)-menthoxy groups as prototype of chiral catalysts. *Dyes Pigm.* **2024**, 222 (September 2023), 111830. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111830>.

Директор ИФХЭ РАН
Чл.-корр. РАН

12 февраля 2024 г.



А.К. Буряк

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук
чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Буряк А.К.

" 18 " апреля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Неоценимый вклад подходов, связанных с использованием гомогенного металлокомплексного катализа в формирование облика современной органической химии, определяет важность всестороннего изучения каталитических процессов для более глубокого понимания их механизмов и дизайна новых каталитических систем. В дополнение к традиционно-используемым спектроскопическим методам, связанным преимущественно с молекулярным уровнем функционирования катализаторов, в диссертационной работе Кашина Алексея Сергеевича, *развито направление*, связанное с использованием методов электронной микроскопии для исследования наноразмерного уровня каталитических систем, особенно *актуального* в рамках концепции «коктейля катализаторов». Данная концепция подразумевает динамическое формирование нано- и микрофаз из комплексов металлов в присутствии лигандов и субстратов, при этом размерные факторы и морфология образующихся фаз может оказывать колоссальное влияние на их каталитическую активность. Методы электронной микроскопии, позволяющие проводить прямую визуализацию широкого круга объектов с пространственным разрешением вплоть до атомарного, в том числе, в режиме реального времени,

особенно хорошо подходят для решения целей и задач диссертационного исследования.

Главной *целью* работы в контексте озвученной проблематики явилась разработка нового подхода к исследованию закономерностей протекания химических превращений в жидкофазных органических и металл-органических системах, основанного на прямой визуализации отдельных объектов и сложных реакционных сред на нано- и микроуровне при помощи метода электронной микроскопии. Стоит сразу отметить, что на основании представленного материала можно сделать вывод о *достижении* автором заявленной цели работы и *получении новых научных результатов*.

Структурно диссертация Кашина А.С. построена по классической схеме и состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы, благодарности, список опубликованных работ по теме диссертации и список использованной литературы. Материал диссертации изложен на 290 страницах машинописного текста и содержит 97 рисунков и 17 таблиц, список литературы насчитывает 267 наименований.

Во *Введении* диссертации даётся общая характеристика работы, обсуждается актуальность темы работы, формулируется её цель, тезисно описывается научная новизна полученных результатов и их практическая значимость. Также данная глава содержит сведения о структуре работы, её апробации и личном вкладе автора.

Литературный обзор (вторая глава) посвящён анализу современного состояния научных исследований и технического оснащения в области жидкофазной электронной микроскопии. Автором рассмотрены доступные в настоящее время техники исследования образцов в жидкой фазе, их преимущества и ограничения. Из порядка 230 литературных источников выбраны и представлены наиболее яркие примеры применения жидкофазной электронной микроскопии для изучения химических процессов с участием различных типов наночастиц, объектов «мягкой материи», а также для исследования поведения сложных электрохимических систем. Материалы, представленные в обзоре литературы, позволяют не только получить представление об актуальности собственных исследований автора, но и показывают своевременность проводимых в работе исследований в контексте мировых тенденций в области использования и развития методов электронной микроскопии.

Обсуждение результатов (третья глава) состоит из 3 крупных разделов, построенных на основании природы исследуемых объектов (частицы металлов, частицы координационных полимеров, органические жидкофазные реакционные среды с собственной микродоменной структурой). Представление результатов ведётся от простого к сложному: от изучения структуры изолированной металлсодержащей фазы к детектированию каталитически активных частиц в многокомпонентных реакционных средах и наблюдению кооперации между металлсодержащей фазой, субстратами и растворителем (жидкой средой). Наибольшее внимание уделяется металлорганическим системам на основе соединений золота, палладия, никеля и меди, используемым в реакциях образования связей углерод-углерод и углерод-сера. Отдельно рассматривается вопрос о формировании микродоменной структуры у ряда жидких органических реакционных сред на основе ионных жидкостей, в виду уникальности данного явления и его существенного влияния на наблюдаемое химическое поведение таких сред.

Экспериментальная часть (четвертая глава) диссертации предоставляет исчерпывающую информацию об использованных в работе синтетических процедурах и аналитических методах, применённом оборудовании и использованных материалах. В виду особенности темы диссертационного исследования, в данном разделе приводится подробное описание задействованных в работе методов электронной микроскопии. В целом, экспериментальная часть диссертации изложена достаточно подробно, что позволяет сделать положительное заключение о достоверности полученных результатов.

Представленные в пятой главе **Выводы** отражают основные результаты проведённых исследований и являются научно обоснованными.

Научная новизна результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, связана как с развитием метода электронной микроскопии в сторону новых приложений в металлокомплексном катализе и органической химии, так и с получением новых знаний о структуре и динамике жидкофазных каталитических систем, широко востребованных в органическом синтезе для создания связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. В частности: (1) была разработана новая комплексная методология исследования механизмов химических превращений в жидкофазных органических реакционных средах, основанная на прямой визуализации их строения с использованием электронной микроскопии; (2) впервые с использованием электронной микроскопии было проведено

систематическое исследование превращений металлсодержащих частиц в жидкофазных органических системах на основе соединений золота и палладия, в результате чего были предложены механизмы формирования наноразмерной металлической фазы из различных солей и комплексов металлов, в которые наибольший вклад вносят процессы с участием лигандов и субстратов; (3) ключевая роль тиолятов металлов (в частности, никеля и меди) в процессах образования связей углерод-сера была впервые установлена с помощью методов прямой визуализации структуры реакционных сред с использованием техники электронной микроскопии; (4) впервые благодаря применению метода сканирующей электронной микроскопии проведено непосредственное наблюдение микродоменной структуры растворов на основе ионных жидкостей и выполнено систематическое исследование влияния природы компонентов и внешних воздействий на наблюдаемую морфологию системы.

Практическая значимость полученных результатов заключается в систематическом применении для проведения электронно-микроскопических исследований в области органической химии и металлокомплексного катализа, что позволило выявить ключевые структурные факторы, определяющие высокую каталитическую активность соединений ряда переходных металлов, широко используемых в катализе, в реакциях создания связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, востребованных в практике органического синтеза, что позволяет перевести на новый уровень процесс разработки новых и усовершенствования известных катализаторов.

Диссертация, в целом, производит положительное впечатление, она написана хорошим научным языком, в ней практически отсутствуют стилистические ошибки. Работа очень аккуратно *оформлена* и содержит большое количество иллюстративного материала – схем реакций, микрофотографий и результатов применения различных современных физико-химических методов, включающих использование источников синхротронного излучения.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. О хорошей апробации работы свидетельствует публикация её отдельных результатов в ведущих рецензируемых научных изданиях (22 статьи в журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus, в том числе в авторитетных журналах Nature Communications, Angewandte Chemie, ACS Catalysis, Journal of the American Chemical Society и других) а также их представление на различных международных научных конференциях.

К работе имеется ряд уточняющих вопросов и замечаний:

1. Формулировка «Развитие метода электронной микроскопии...» в названии работы выглядит амбициозно, однако работа не связана с развитием метода как такового – в работе используются коммерческие микроскопы и стандартные ячейки/сетки для пробоподготовки (например, стр. 69), сами по себе методы микроскопии не развивались и новые технологические решения не были целью данной работы. О принципиальной новизне сконструированного компактного источника ультразвука для проведения исследований в разделе 3.3.3 судить довольно сложно. В названии диссертации следовало бы использовать более нейтральное словосочетание «Использование метода электронной микроскопии...», тем более что именно этому посвящена работа.
2. В литературном обзоре было бы уместно дать информацию о коммерческой доступности ячеек, использованных для исследования жидких сред или о конструкциях, предложенных авторами соответствующих статей.
3. Общее замечание к интерпретации данных электронной микроскопии – при исследовании каталитически систем не учитывается вклад коллоидно-химических эффектов, связанных с изменением размеров частиц, их поверхностной энергии и процессами растворения/агрегации. Так, например, механизм формирования осадка частиц на металлической подложке помимо природы поверхности зависит и от других факторов, в числе которых состав дисперсионной среды, природа и концентрация частиц, и др. – как эти факторы учитывались в эксперименте и при анализе результатов? Проводился ли анализ полученных дисперсий наночастиц методами электронной спектроскопии поглощения и динамического рассеяния света и сопоставление с данными ЭМ? Использование ЭСП могло бы также дать информацию о положении полос поверхностного плазмонного резонанса наночастиц, интересного с точки зрения их применения в других областях, помимо катализа.
4. Раздел 3.1 – огромное количество работ, посвященных получению наночастиц золота (НЧ-Au) различных форм и размеров требует хотя бы небольшого обзора для того, чтобы более четко обозначить новизну предложенного метода получения НЧ-Au контролируемого размера с использованием добавки трифенилфосфина при восстановлении HAuCl_4 .

5. На стр. 82 утверждается, что возможность участия ННС в восстановительном элиминировании была «подтверждена на основании результатов спектральных исследований и квантовохимических расчетов», однако в работе отсутствуют эти данные. Если эти результаты уже опубликованы, то было бы правильно привести ссылки на соответствующие работы.
6. В разделе 3.1.3 приведены интересные результаты, посвященные изучению микроструктурных эффектов с участием арилгалогенидов и комплексов палладия в ионных жидкостях. При этом отсутствуют данные контрольных экспериментов по изучению структуры растворов субстратов в ИЖ в отсутствие палладия. Образуются ли микрокапли из чистого йодбензола в использованных ионных жидкостях?
7. Раздел 3.2.1 – можно ли на основании полученных данных высказать предположение о структуре тиолятных комплексов никеля с аминотиофенолом? В этом же разделе на стр. 116 говорится о визуализации сферических частиц тиофенолята никеля, полученного из дифенилдисульфида и PPh_3 на различных этапах роста, при этом не говорится о том, в каких временных интервалах проводился отбор проб.
8. В разделе 3.2.2 было бы интересно провести рентгеноспектральный микроанализ для остатков, полученных на разных стадиях термолиза бром- и амино-замещенных тиофенолятных комплексов, характеризующихся сложными кривыми ТГА.
9. В разделе 3.2.3 на стр. 130 автор пишет о растворении частиц тиофенолята никеля в присутствии $Pd(OAc)_2$ и лиганда $dppre$. Каковы стехиометрия реагентов и возможный механизм данного процесса? Как разделить чисто химические эффекты и эффекты радиолиза? Автор пишет о том, что «облучение смеси электронным пучком ... не вызвало никаких побочных явлений», однако ранее демонстрировалась возможность радиолитического восстановления тиолятного комплекса трифенилфосфином (стр. 114).
10. На рис. 65 показано влияние морфологии частиц тиолятов никеля на скорости их взаимодействия с йодбензолом. Было бы интересно получить динамические масс-спектрометрические данные с распределением интермедиатов реакции во времени, чтобы более четко обосновать

наличие двух режимов реакции – в растворе и на поверхности, приводящее к двум максимумам на кривой интенсивности сигнала промежуточно-образующегося комплекса палладия (m/z 712 на рис. 63).

11. Из данных, приведенных в таблице 8 видно, что при использовании тетрафторбората N-бутилпиридиния в качестве растворителя продукт каталитического кросс-сочетания *мета*-йодтолуола с тиофенолом или дифенилдисульфидом образуется с наибольшим выходом, тогда как в случае других ионных жидкостей выход продукта сочетания существенно снижается. Также, использование других ионных жидкостей неэффективно при использовании в качестве реагента Ph_2S_2 . Что может быть причиной такой разницы во влиянии природы растворителей?
12. Насколько новой является каталитическая система для образования связи углерод-сера, представленная в разделе 3.2.4?
13. Можно ли однозначно делать вывод об образовании частиц металлической меди, а не оксидов меди, в реакции тиолята меди с *мета*-йодтолуолом и карбонатом калия (стр. 145), тем более, что невозможность образования частиц $\text{Ni}(0)$ в схожих условиях определялась их окислением примесями воды и/или кислорода в ионных жидкостях (стр. 152)?
14. В разделе 3.3.4 рассмотрено исследование структуры органических растворов в ионных жидкостях. Не совсем понятны концепции хранения или утилизации вредных/токсичных веществ в ионных жидкостях, а использование стирального порошка в качестве объекта выглядит довольно странным вследствие многокомпонентного состава такого объекта, зависящего от его марки (в работе она не указана). Насколько целесообразно использование ионной жидкости для указанных целей с экономической и экологической точек зрения?

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

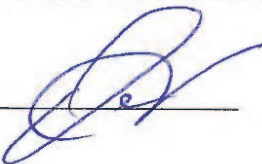
В целом, диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями

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.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании коллоквиума секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 174 от 17 апреля 2024 г.).

Отзыв составил:

Ведущий научный сотрудник Лаборатории новых физикохимических проблем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия, профессор РАН



Мартынов Александр Германович

18 апреля 2024 года

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

Тел.: +7 (903) 174-6245. E-mail: martynov@phycbe.ac.ru

Даю согласие на обработку моих персональных данных.

Подпись доктора химических наук, профессора РАН Мартынова А.Г. заверяю:
Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



Варшавская Ираида Германовна

