

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 14.05.2024 г. № 05

О присуждении Кашину Алексею Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) учёной степени доктора химических наук.

Диссертация «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 принята к защите 9 февраля 2024 г., протокол № 02, диссертационным советом 24.1.092.02 (Д 002.222.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) в соответствии с приказом ВАК № 105 от 11 апреля 2012 года.

Соискатель, Кашин Алексей Сергеевич 1989 года рождения, в 2011 году с отличием окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», диплом специалиста номер ВСА 1043660, дата выдачи 23 июня 2011 года. Проходил обучение в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) с октября 2011 года по октябрь 2014 года. В декабре 2014 года защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук по теме «Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к

ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания», диплом кандидата наук КНД № 006447 (решение ВАК № 414/нк-15 от 27 апреля 2015 г.). В настоящее время работает старшим научным сотрудником Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН).

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30).

Научный консультант – заведующий Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), доктор химических наук, академик РАН Анаников Валентин Павлович.

Официальные оппоненты:

Шмидт Александр Фёдорович, доктор химических наук, профессор, ректор Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»,

Ремпель Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук, академик РАН, профессор, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук,

Карасик Андрей Анатольевич, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) в своём **положительном заключении**, подписанном Мартыновым Александром Германовичем, доктором химических наук, профессором РАН, ведущим научным сотрудником Лаборатории новых физикохимических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, указала, что 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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик проводимых научно-исследовательских работ: диссертация относится к области катализа, физико-химических исследований наночастиц и наноматериалов, а также химии металлоорганических соединений.

На автореферат поступило 6 положительных отзывов: член-корр. РАН, д.х.н. В.А. Лихолобов (главный научный сотрудник ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»), д.х.н. Л.М. Халилов (заведующий Лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения ФГБУН УФИЦ РАН), д.ф.-м.н. М.В. Федин (директор, главный научный сотрудник ФГБУН Института «Международный томографический

центр» СО РАН), д.х.н. П.С. Постников (профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»), д.ф.-м.н. М.О. Галлямов (профессор кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), д.х.н. С.П. Гаспарян (директор Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы. Замечания имеют характер дискуссионных вопросов о механизмах изучаемых процессов, представлении данных о размерах получаемых частиц металлов и возможном развитии результатов работы.

В дискуссии приняли участие: д.х.н. О.Л. Елисеев (заместитель директора ИОХ РАН, заведующий Лабораторией каталитических реакций оксидов углерода № 40 ИОХ РАН), д.х.н., проф. Т.С. Пивина (ведущий научный сотрудник Лаборатории молекулярного моделирования и направленного синтеза № 44 ИОХ РАН), д.х.н., проф. П.А. Чернавский (ведущий научный сотрудник Лаборатории гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15 ИОХ РАН), д.х.н. В.И. Исаева (ведущий научный сотрудник Лаборатории гетероциклических соединений № 3 ИОХ РАН), д.х.н. А.М. Сахаров (заведующий Лабораторией химии полимеров № 16 ИОХ РАН), д.х.н. В.М. Коган (заведующий Лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями № 38 ИОХ РАН), член-корр. РАН, д.х.н. У.М. Джемилев (главный научный сотрудник Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул № 1 ИОХ РАН), д.х.н. К.П. Брыляков (заведующий Лабораторией селективного окислительного катализа № 36 ИОХ РАН), д.х.н. В.И. Богдан (заведующий Лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15 ИОХ РАН), д.х.н., проф. А.Ф. Шмидт (ректор Федерального государственного бюджетного учреждения

высшего образования «Иркутский государственный университет»), д.х.н., проф. А.Ю. Стахеев (заведующий Лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами № 35), А.Д. Кобелев (студент Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН).

Соискатель имеет 44 работы, опубликованные в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в международных информационно-аналитических системах научного цитирования Web of Science и Scopus, из них 23 по теме диссертации. Также по результатам диссертационной работы опубликовано 7 тезисов докладов.

Наиболее значимые научные публикации по теме диссертации:

Главы в книгах:

1. Galushko A.S., **Kashin A.S.**, Eremin D.B., Polynski M.V., Pentsak E.O., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Introduction to dynamic catalysis and the interface between molecular and heterogeneous catalysts / Nanoparticles in catalysis: Advances in synthesis and applications / под ред. Philippot K., Roucoux A. // Wiley-VCH GmbH – 2021. – С. 13–42. ISBN: 978-3-527-34607-3 (печатная версия).

Обзоры:

2. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Monitoring chemical reactions in liquid media using electron microscopy // Nat. Rev. Chem. – 2019. – Т. 3. – С. 624–637.

3. Бухтияров В.И., Зайковский В.И., **Кашин А.С.**, Анаников В.П. Современная электронная микроскопия в изучении химических систем на стыке органического синтеза и катализа // Успехи химии – 2016. – Т. 85. – С. 1198–1214.

Статьи:

4. **Kashin A.S.**, Degtyareva E.S., Eremin D.B., Ananikov V.P. Exploring the performance of nanostructured reagents with organic-group-defined morphology in cross-coupling reaction // Nat. Commun. – 2018. – Т. 9. – С. 2936.

5. **Kashin A.S.**, Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V.P. Direct observation of self-organized water-containing structures in the liquid phase and their influence on 5-(hydroxymethyl)furfural formation in ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – T. 55. – C. 2161–2166.

6. **Kashin A.S.**, Prima D.O., Arkhipova D.M., Ananikov V.P. An unusual microdomain factor controls interaction of organic halides with the palladium phase and influences catalytic activity in the Mizoroki-Heck reaction // *Small.* – 2023. – T. 19. – C. 2302999.

7. **Kashin A.S.**, Boiko D.A., Ananikov V.P. Neural network analysis of electron microscopy video data reveals the temperature-driven microphase dynamics in the ions/water system // *Small.* – 2021. – T. 17. – C. 2007726.

8. **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Nanoscale advancement continues – from catalysts and reagents to restructuring of reaction media // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – T. 60. – C. 18926–18928.

9. **Kashin A.S.**, Degtyareva E.S., Ananikov V.P. Visualization of the mechanical wave effect on liquid microphases and its application for the tuning of dissipative soft microreactors // *JACS Au.* – 2021. – T. 1. – C. 87–97.

10. **Kashin A.S.**, Galushko A.S., Degtyareva E.S., Ananikov V.P. Solid-state C-S coupling in nickel organochalcogenide frameworks as a route to hierarchical structure transfer to binary nanomaterials // *Inorg. Chem.* – 2020. – T. 59. – C. 10835–10844.

11. Boiko D.A., **Kashin A.S.**, Sorokin V.R., Agaev Yu.V., Zaytsev R.G., Ananikov V.P. Analyzing ionic liquid systems using real-time electron microscopy and a computational framework combining deep learning and classic computer vision techniques // *J. Mol. Liq.* – 2023. – T. 376. – C. 121407.

12. Galushko A.S., Gordeev E.G., **Kashin A.S.**, Zubavichus Y.V., Ananikov V.P. Visualization of catalyst dynamics and development of a practical procedure to study complex “cocktail”-type catalytic systems // *Faraday Discuss.* – 2021. – T. 229. – C. 458–474.

13. Degtyareva E.S., Erokhin K.S., **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Switchable Ni-catalyzed bis-thiolation of acetylene with aryl disulfides as an access to functionalized alkenes and 1,3-dienes // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. – Т. 571. – С. 170–179.

14. Panova Y.S., **Kashin A.S.**, Vorobev M.G., Degtyareva E.S., Ananikov V.P. Nature of the copper-oxide-mediated C-S cross-coupling reaction: Leaching of catalytically active species from the metal oxide surface // *ACS Catal.* – 2016. – Т. 6. – С. 3637–3643.

15. Zalesskiy S.S., Sedykh A.E., **Kashin A.S.**, Ananikov V.P. Efficient general procedure to access a diversity of gold(0) particles and gold(I) phosphine complexes from a simple HAuCl_4 source. Localization of homogeneous/heterogeneous system's interface and field-emission scanning electron microscopy study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Т. 135. – С. 3550–3559.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что в рамках диссертационной работы соискателем **предложена** новая комплексная методология использования электронной микроскопии для исследования жидкофазных процессов;

впервые выполнено систематическое исследование механизмов действия катализаторов на основе соединений переходных металлов в практически важных реакциях тонкого органического синтеза с использованием жидкофазной электронной микроскопии;

раскрыт потенциал метода электронной микроскопии применительно к изучению превращений металлических частиц и частиц координационных полимеров в жидкофазных органических средах, **предложены** методики проведения электронно-микроскопических измерений в естественной реакционной среде, в том числе и в режиме реального времени;

исследованы процессы генерации, функционирования и дезактивации катализаторов на основе палладия, никеля и меди в реакциях образования связей углерод-углерод и углерод-сера, **установлено** влияние структуры

субстратов, лигандов и природы растворителя на морфологию активной металлсодержащей фазы на нано- и микроуровнях и, как следствие, на наблюдаемую каталитическую активность;

изучено явление формирования микродоменной структуры у жидкофазных реакционных сред на основе ионных жидкостей и определена его роль в управлении реакционной способностью соединений переходных металлов и органических субстратов, инкапсулированных в таких системах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в результате работы была предложена универсальная методология для изучения механизмов и оптимизации условий каталитических процессов, основанная на прямой визуализации многокомпонентных реакционных сред с использованием метода электронной микроскопии. С применением данного подхода было впервые проведено систематическое исследование превращений с участием частиц переходных металлов и координационных полимеров в условиях реакций каталитического органического синтеза, в результате чего были сформулированы рекомендации по получению высокоактивных каталитических систем для реакций образования связей углерод-углерод и углерод-сера. Обнаружено уникальное явление структурирования реакционных сред на основе ионных жидкостей, открывающее путь к управлению стабильностью и реакционной способностью малых молекул в жидкой фазе через подбор оптимальной микроструктуры растворителя.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) впервые были получены следующие научные результаты: разработана комплексная методология применения электронной микроскопии для исследования механизмов химических процессов в жидких органических средах, основанная на прямой визуализации структуры и динамического поведения реагирующих частиц на нано- и микроуровнях, что позволило выявить ключевые процессы, отвечающие за формирование активной формы катализатора в реакциях образования связей углерод-углерод

и углерод-сера. **Изучено** влияние структуры органических лигандов и субстратов, а также природы растворителя на морфологию и состав металлической фазы, генерируемой из солей и комплексов золота и палладия. **Обнаружено**, что реакционная способность арилгалогенидов в каталитических реакциях органического синтеза, в частности, в реакциях создания связи углерод-углерод, определяется их склонностью к стабилизации активной наноразмерной формы металла. На основании результатов данного наблюдения был **предложен** новый подход к созданию каталитических систем, позволяющий эффективно использовать субстраты, обладающие низкой реакционной способностью, например, арилбромиды. Также при помощи разработанного подхода **исследованы** закономерности формирования и деградации серасодержащих координационных полимеров – тиолятов никеля и меди в органических средах. **Показано**, что данные соединения способны легко отщеплять тиолятные группы, как в твёрдой фазе, так и в среде органических растворителей, с формированием металлических центров различной природы, что позволяет использовать их в роли универсальных катализаторов реакций образования связей углерод-сера, а также в качестве синтетических эквивалентов тиолов и дисульфидов в органических превращениях. На основании обнаруженных новых путей трансформации серасодержащих координационных полимеров был **предложен** ряд каталитических систем для синтеза практически важных серасодержащих органических молекул. При помощи метода сканирующей электронной микроскопии *in situ* было впервые **осуществлено** прямое наблюдение структуры жидких микродоменов, образующихся в простых бинарных системах и сложных реакционных средах на основе ионных жидкостей. **Изучены** закономерности формирования микроструктуры в таких системах, а также **исследовано** влияние внешних воздействий (электронного пучка, нагрева, ультразвука) на морфологию и динамику жидких микрообъектов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработан новый подход к изучению механизмов каталитических реакций органического синтеза с использованием электронной микроскопии. **Обнаружены** не описанные ранее структурные факторы, определяющие высокую каталитическую активность широко используемых соединений переходных металлов в практически важных реакциях создания связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, что позволяет перевести на новый уровень процесс разработки новых и усовершенствования известных катализаторов для реакций тонкого органического синтеза. Как результат, **предложены** практические рекомендации для применения наноразмерных катализаторов на основе наночастиц металлов и координационных полимеров для создания высокоактивных жидкофазных каталитических систем. **Разработаны** новые методы синтеза наноструктурированных бинарных материалов (оксидов и сульфидов никеля), которые могут найти применение не только в катализе, но и, например, при создании новых устройств хранения и генерации энергии. **Продемонстрированы** подходы к управлению микродоменной структурой многокомпонентных жидкофазных систем, что открывает широкие возможности для контроля физико-химических свойств инкапсулированных в них соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, наблюдение морфологии и динамики нано- и микроразмерной фазы, определение качественного и количественного состава реакционных смесей, подтверждение строения соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, а также контроль чистоты используемых реактивов проводились на современном сертифицированном научном оборудовании, обеспечивающем получение надёжных данных. В работе были использованы современные методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, инфракрасной и световой микроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии (в том числе высокого и ультравысокого разрешения), рентгеновской абсорбционной

спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии термогравиметрического анализа, а также ряд инструментальных хроматографических методов.

Идея базируется на обобщении и анализе литературных данных по использованию электронной микроскопии для наблюдения реакций получения наночастиц, процессов в электрохимических системах, а также динамических явлений с участием макромолекул (биомacroмолекул) в жидкой фазе; тематика диссертации является **новой** для ИОХ РАН и служит независимым вкладом в разрабатываемую в лаборатории соискателя в ИОХ РАН концепцию динамического катализа; в работе **использованы** современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты научных статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке цели и задач исследования, обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также обобщении полученных результатов. Автор самостоятельно выполнял все СЭМ- и ПЭМ-измерения с использованием инфраструктуры ИОХ РАН, разрабатывал методики анализа, собирал экспериментальные установки, регистрировал и интерпретировал данные электронной микроскопии. Обработка СЭМ-изображений с использованием алгоритмов машинного обучения осуществлялась сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ РАН и ЮРГПУ (ИПИ) им. М.И. Платова (группа доц. Р.Г. Зайцева). Химические эксперименты выполнялись как автором лично, так и в ходе совместных исследований с сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ РАН, ЮРГПУ (ИПИ) им. М.И. Платова (лаборатория проф., д.х.н. В.М. Чернышева) и СПбГУ (лаборатория академика В.П. Ананикова). Физико-химические исследования, проведённые в рамках сформулированных автором задач, осуществлялись сотрудниками Лаборатории № 30 ИОХ РАН (ЯМР, масс-спектрометрия, инструментальные хроматографические методы), НИЦ «Курчатовский институт» (РФЭС, рентгеноабсорбционная спектроскопия), Европейского

центра синхротронного излучения (рентгеноабсорбционная спектроскопия, при личном участии автора), СПбГУ, МГУ, НИТУ МИСиС (СЭМ, при личном участии автора), ИНЭОС РАН (ТГА). Автор осуществлял подготовку публикаций по результатам исследований и представлял доклады на конференциях.

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи по изучению закономерностей протекания химических (в частности, каталитических) превращений в жидкофазных органических и металл-органических системах с использованием удобного и универсального подхода, основанного на прямой визуализации отдельных объектов и сложных реакционных сред на нано- и микроуровне при помощи метода электронной микроскопии. Диссертационная работа соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, законченности исследования, концептуальности и взаимосвязи выводов. Опубликованные в печати работы и автореферат в полной мере отражают основное содержание работы. Тематика диссертации соответствует Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и Перечню критических технологий РФ.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая 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, 26.10.2023 № 1786), а именно, в диссертации разработаны следующие теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение: впервые при помощи предложенных в работе подходов, основанных на прямой визуализации строения изучаемых химических систем с использованием электронной микроскопии, проведено систематическое исследование механизмов активации, функционирования и деградации

каталитически активной фазы в практически важных реакциях тонкого органического синтеза с целью рационализации процесса поиска новых и усовершенствования существующих каталитических систем. На базе полученных в работе результатов предложен ряд практических рекомендаций для улучшения характеристик катализаторов на основе соединений палладия, никеля и меди в реакциях создания связей углерод-углерод и углерод-сера, применяемых в синтезе органических соединений, перспективных для использования в фармацевтической химии и материаловедении. На основании этого диссертационный совет принял решение присудить Кашину Алексею Сергеевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.14. – кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.14. – кинетика и катализа рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 16, против присуждения учёной степени – 1, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета д.х.н., проф.

А.Ю. Стахеев

Учёный секретарь

диссертационного совета к.х.н.

Е.А. Редина

14 мая 2024 года

Подписи А.Ю. Стахеева и Е.А. Рединой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

