

# ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.222.01

К заседанию совета 16 декабря 2014 г., протокол № 17

по защите кандидатской диссертации Кашиным Алексеем Сергеевичем

по специальности 02.00.03 – органическая химия

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание, шифр специальности	Явка на заседание (подпись)	Получение бюллетеня (подпись)
1	Егоров Михаил Петрович председатель	академик РАН 02.00.03		
2	Никишин Геннадий Иванович заместитель председателя	чл.-корр. РАН 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
3	Родиновская Людмила Александровна ученый секретарь	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
4	Беленький Леонид Исаакович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
5	Бовин Николай Владимирович	д.х.н. 02.00.10		
6	Бубнов Юрий Николаевич	академик РАН 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
7	Веселовский Владимир Всеволодович	д.х.н. 02.00.10	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
8	Громов Сергей Пантелеймонович	чл.-корр. РАН 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
9	Дильман Александр Давидович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
10	Злотин Сергей Григорьевич	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
11	Иоффе Сема Лейбович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
12	Книрель Юрий Александрович	д.х.н. 02.00.10	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
13	Краюшкин Михаил Михайлович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
14	Махова Нина Николаевна	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
15	Нифантьев Николай Эдуардович	чл.-корр. РАН 02.00.10	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
16	Петросян Владимир Анушаванович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
17	Пивницкий Казимир Константинович	д.х.н. 02.00.10	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
18	Ракитин Олег Алексеевич	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
19	Семёнов Виктор Владимирович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
20	Смит Вильям Артурович	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
21	Тартаковский Владимир Александрович	академик РАН 02.00.03		
22	Томилов Юрий Васильевич	д.х.н. 02.00.03	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
23	Усов Анатолий Иванович	д.х.н. 02.00.10	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
24	Хомутов Алексей Радиевич	д.х.н. 02.00.10	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>

Ученый секретарь совета

д.х.н. Л.А. Родиновская

*Людмила А. Родиновская*  
ученый секретарь д.х.н. ч.к. Коршелев





## СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 002.222.01

при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН от 16 декабря 2014 г.

Председатель: чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Учёный секретарь: д.х.н. Родиновская Л.А.

На заседании Совета присутствуют следующие члены Совета:

1. Никишин Г.И.	чл.-корр. РАН	02.00.03
2. Родиновская Л.А.	д.х.н.	02.00.03
3. Беленький Л.И.	д.х.н., проф.	02.00.03
4. Бубнов Ю.Н.	академик	02.00.03
5. Веселовский В.В.	д.х.н. проф.	02.00.10
6. Громов С.П.	чл.-корр. РАН	02.00.03
7. Дильман А.Д.	д.х.н.	02.00.03
8. Злотин С.Г.	д.х.н., проф.	02.00.03
9. Иоффе С.Л.	д.х.н., проф.	02.00.03
10. Книрель Ю.А.	д.х.н., проф.	02.00.10
11. Краюшкин М.М.	д.х.н., проф.	02.00.03
12. Махова Н.Н.	д.х.н., проф.	02.00.03
13. Нифантьев Н. Э.	чл.-корр. РАН	02.00.10
14. Петросян В. А.	д.х.н., проф.	02.00.03
15. Пивницкий К.К.	д.х.н., проф.	02.00.10
16. Ракитин О.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
17. Семенов В.В.	д.х.н.	02.00.03
18. Смит В.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
19. Томилов Ю.В.	д.х.н., проф.	02.00.03
20. Усов А.И.	д.х.н., проф.	02.00.10

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Мы переходим к рассмотрению диссертации

**Кашина Алексея Сергеевича**, представившего работу «**Образование связей**



**углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания».** Лаборатория № 30. Научный руководитель: член-корр. РАН Анаников Валентин Павлович. Официальные оппоненты: д.х.н., профессор Федоров Алексей Юрьевич (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) и к.х.н. Чусов Денис Александрович (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова). Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. Слово предоставляется Родиновской Людмиле Александровне для ознакомления с документами диссертанта. Пожалуйста, Людмила Александровна.

д.х.н. Родиновская Л.А.: Читает документы.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Есть ли вопросы к тому, что было прочитано? Алексей Сергеевич, пожалуйста, докладывайте свою работу.

Кашин А.С.: Делает доклад.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Пожалуйста, вопросы.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: У меня два вопроса. Вопрос первый. Поясните, пожалуйста, как устроен ваш полимерный никелевый катализатор  $(ArS)_2Ni$ . Откуда берется  $n$  раз, что его держит в качестве полимера?

Кашин А.С.: Держит его донорно-акцепторное взаимодействие, которое реализуется за счет неподеленных электронных пар атомов серы.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: Вопрос второй. Можно картинку на 17 слайде? Она меня больше всего поразила. Известно, что сернистые соединения являются каталитическими ядами. Вы реакцию проводите 20 часов при 120 градусах, и у вас с высокими выходами (99%) получается тиофен, который является модельным соединением при исследовании каталитических ядов. Вы где-то объясняли низкий выход влиянием азота, аминогруппы, но сера – еще более сильный яд. Как вы с этим боретесь?

Кашин А.С.: Если говорить конкретно о реакции получения тиофена, то здесь (на слайде) представлен некаталитический вариант реакции без добавки второго металла. Это относится непосредственно к тиофену. А если говорить вообще о взаимодействии соединений серы с катализатором, то одним из



главных преимуществ разработанных реагентов – тиолятов никеля является то, что они не отравляют катализатор за счет снижения концентрации свободных тиольных групп в растворе. Это было показано на примере взаимодействия йодбензола, с одной стороны, с тифенолятом никеля, а с другой стороны, с тиофенолятом натрия.

д.х.н., проф. Смит В.А.: Можно ли взглянуть еще раз на ваши опыты по СЭМ в присутствии растворителя? Какое имеет значение растворитель? Понятно, что агрегация частиц будет зависеть от наличия растворителя, но все же возникает вопрос: зачем вы это делали?

Кашин А.С.: В первую очередь, нам необходимо было проверить влияние растворителя на структуру никелевых полимеров. Да, самое простое, что могло произойти при удалении растворителя – это агрегация, но мы не были до конца уверены, что это единственный эффект вызываемый высушиванием. Уже в результате проведенного исследования оказалось, что главным из эффектов является агрегация, но нужно было убедиться в наличии или отсутствии влияния других факторов.

д.х.н., проф. Смит В.А.: Можно ли дать количественную оценку степени агрегации? Какой процент частиц одного размера, какой другого? Результаты без количественной оценки не вызывают у меня большого доверия.

Кашин А.С.: Да, конечно, можно и, наверное, следовало бы дать количественную оценку степени агрегации, но полученные на качественном уровне результаты, как мне кажется, вопросов не вызывают, поскольку они носят описательный характер. Выводы, соответственно, делаются именно на основании наблюдений за структурой на качественном уровне.

д.х.н., проф. Смит В.А.: Вы изучали легкость изомеризации *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена в различных растворителях. Механизм изомеризации вы не изучали. Чем вы руководствовались, зачем вы все это делали? Тем более, что в дальнейших опытах это было не важно, сульфиды у вас образовывались в виде смеси изомеров.

Кашин А.С.: Во-первых, в дальнейших опытах (по синтезу сульфидов), при замене *N,N*-диметилформамида на диметилсульфоксид изомеризацию



удалось подавить. А, во-вторых, опыты по влиянию растворителей проводились с целью изучения стабильности *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диена в растворе. Мы пытались выяснить, имеет ли смысл вообще проводить реакции с *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диеном в растворе, не вызывает ли даже небольшое нагревание раствора разрушения структуры дидоддиена. Оказалось, что он стабилен. А наличие процесса изомеризации – это дополнительное наблюдение.

д.х.н., проф. Смит В.А.: У вас в автореферате есть фраза: «Был обнаружен уникальный эффект структурного контроля реакционной способности донора SAr групп в реакции кросс-сочетания». Что это значит? В чем уникальность структурного контроля?

Кашин А.С.: Обычно реакционную способность связывают либо с размером частиц, либо с площадью поверхности. В нашем случае зависимость реакционной способности от размера частиц не соблюдалась, она определялась наличием упорядоченной структуры и определенной упаковки никелевых полимеров. То есть здесь не размерный эффект, а некоторый другой, названный «эффектом структурного контроля».

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Казимир Константинович, пожалуйста.

д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: Вы обнаружили разный размер образующихся частиц полифенилсульфида никеля в зависимости от того, какое количество тиола используется при его получении. Как вы можете объяснить влияние избытка реактива в реакции на размер частиц выпадающего осадка?

Кашин А.С.: Спасибо за вопрос. Одним из возможных объяснений данного явления может быть высокая скорость нуклеации (образования зародышей) при высокой концентрации реагента. Лимитирующей стадией процесса в этом случае является рост частиц, а образование зародышей происходит быстро и во всем объеме, что способствует получению небольших частиц и большей структурной однородности.

д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: Химический состав образующихся осадков абсолютно одинаков?

Кашин А.С.: Да.



д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: А вы не проводили изучение кристаллической структуры?

Кашин А.С.: Нет, не проводили.

д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: Можно слайд 8? Здесь вы сравниваете различные замещенные арилы на предмет выхода и размера частиц. Частицы полимера с *пара*-бром заместителями самые крупные, а с *орто*-аминогруппой самые мелкие, а выход – одинаковый. Какая же связь выхода реакции с размером частиц?

Кашин А.С.: Здесь имеется в виду выход замещенных тиолятов никеля, а он не зависит от их структуры. Да, была обнаружена зависимость выхода продукта реакции кросс-сочетания от структуры никелевого полимера, но рассматриваемый слайд относится к синтезу исходных соединений.

д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: Это вы пускаете дальше в реакцию. И тиолят никеля с *пара*-бром заместителями, с самыми большими частицами, дает выход 90%?

Кашин А.С.: Да, так и есть. Когда я отвечал на вопрос о структурном контроле, я упоминал о том, что имеет место влияние упаковки, а не размера частиц.

д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: Значит, в одном случае, объяснение упаковкой, а в другом – размером частиц?

Кашин А.С.: Нет, все объясняется в данном случае структурой, то есть упаковкой. Я как раз говорил, что размерный эффект здесь не влияет.

д.х.н., проф. Пивницкий К.К.: А можно предсказать будет ли он влиять или не будет? В одном случае влияет, а в другом случае не влияет.

Кашин А.С.: Тогда это уже будет некое комплексное влияние, которое будет достаточно сложно описать.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Сергей Пантелеймонович, пожалуйста.

чл.-корр. РАН Громов С.П.: У меня вопрос к 11 слайду. И в этом случае, и на 6 слайде используется тиолят никеля с добавкой ацетата меди. Какова роль ацетата меди? Может быть в том, что в процессе реакции получается тиолят



меди? Тогда, может быть, просто взять тиолят меди, и реакция будет идти хорошо?

Кашин А.С.: Из различных полимерных тиолятов мы выбрали тиоляты никеля, поскольку данные соединения уже использовались в нашей лаборатории, с ними работали, метод их синтеза, по крайней мере, для одного из тиолятов – незамещенного тилфенолята никеля, был известен. С тиолятом меди такая реакция возможна. Скажем, в этом случае (*показывает на слайде*), при реакции с тиофенолятом натрия в присутствии ацетата меди происходит образование медных тиольных комплексов, правда, эта реакция идет с более низким выходом.

чл.-корр. РАН Громов С.П.: То есть вы думаете, что если взять тиолят меди, то выходы будут хуже, но не проверяли?

Кашин А.С.: Да.

чл.-корр. РАН Громов С.П.: И второй вопрос. Тиолят никеля получается при взаимодействии ацетилацетоната никеля с тиофенолом. А почему это нельзя делать в одном сосуде? Взять ацетилацетонат никеля, тиофенол, может быть, ацетат меди и осуществить реакцию в одном сосуде. Нужно ли получать заранее тиолят никеля?

Кашин А.С.: Спасибо за вопрос. Такие реакции были нами проведены, но в диссертационной работе я их не представил, поскольку если брать тиофенол, ацетилацетонат никеля и необходимое в данном случае основание, то получается гомогенная система с абсолютно другими свойствами. В случае реакции с йодбензолом в такой системе можно получить продукт, в других случаях мы не проверяли. Целью нашей работы было изучение взаимодействия с твердофазными реагентами, поэтому гомогенные системы, хоть и были исследованы, но в диссертационную работу не вошли.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Сема Лейбович, да, пожалуйста.

д.х.н., проф. Иоффе С.Л.: У меня два вопроса. Один – к 11 слайду. Он довольно простой. Что такое выход по данным ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и с какой точностью это определялось?



Кашин А.С.: Для определения выходов по ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  была использована методика углеродной спектроскопии ЯМР с обратной прерываемой развязкой. Параметры эксперимента были настроены так, чтобы снизить влияние эффекта релаксации и ядерного эффекта Оверхаузера. Для арилгалогенидов проводили исследование влияния данных эффектов на количественные соотношения. Ошибка была порядка 5%.

д.х.н., проф. Иоффе С.Л.: И еще, 16 слайд. А что будет, если смешать эти два растворителя? Изучали ли вы как-нибудь стереодинамику процесса в разных растворителях?

Кашин А.С.: Если брать смеси растворителей, то даже при небольшой добавке бензола порядка 5%, изомеризация происходит. Это специально не исследовалось, но возникали проблемы с хроматографией соединений, синтезированных из дийодбутадиена. Такие соединения очень сложно хроматографировать в системе, содержащей ароматические растворители, в частности, бензол, поскольку даже при небольшой его концентрации происходит изомеризация.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Так, пожалуйста, еще вопросы. Владимир Всеволодович, пожалуйста.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.: Эти полимеры устойчивы?

Кашин А.С.: Да, они очень устойчивы.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.: А с более активными электрофилами вы реакцию не пробовали?

Кашин А.С.: Нет, не пробовали.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Так, какие еще вопросы?

д.х.н., проф. Смит В.А.: У вас есть какие-нибудь соображения, почему бензол оказывает такое губительное воздействие?

Кашин А.С.: При изучении стабильности растворов *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена было сделано наблюдение, что изомеризация сопровождается выделением йода, и, скорее всего, идет через реакцию дейодирования. По-видимому, это равновесный процесс, а растворитель смещает равновесие. Правда, это только предположение.



д.х.н., проф. Смит В.А.: У вас в четвертом выводе написано, что был изучен процесс изомеризации, а у вас тут просто ряд наблюдений.

Кашин А.С.: Согласен, следовало бы написать по-другому.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Еще вопросы? Пожалуйста, Нина Николаевна.

д.х.н., проф. Махова Н.Н.: Скажите, пожалуйста, вам удалось стабилизировать равновесие при помощи ДМСО, а конечный биссерасодержащий продукт в виде какого изомера получается?

Кашин А.С.: Образуется *E,E* изомер. Реакция идет с сохранением конфигурации.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Какова логика перехода к *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена? Зачем нужны биссерасодержащие диеновые продукты?

Кашин А.С.: Такие диеновые продукты в литературе встречаются достаточно редко, но описаны аналогичные сульфоны, которые используются, например, в реакции Дильса-Альдера.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Отличная работа. Так, садитесь, пожалуйста. Мы слушаем научного руководителя. Валентин Павлович, пожалуйста.

чл.-корр. РАН Анаников В.П.: Выступает с отзывом о Кашине А.С. (отзыв прилагается).

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Мы слушаем отзывы, которые поступили в Совет.

д.х.н. Родиновская Л.А.: Зачитывает выписку из протокола лабораторного коллоквиума, заключение ведущей организации и отзывы, поступившие на автореферат диссертации Кашина А. С. (документы прилагаются).

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Алексей Сергеевич, пожалуйста, ответьте на замечания, которые содержались в письменных отзывах.

Кашин А.С.: Спасибо. По поводу замечания ведущей организации, касающегося построения материала диссертации. Диссертацию глобально можно разделить на две части: первая посвящена синтезу, а вторая исследованию микроструктуры. При комбинировании этих частей материал из литературного обзора, касающийся электронной микроскопии, был перенесен в



раздел «обсуждение результатов», а раздел, касающийся синтеза и использования полимерных арилсульфидов никеля, был разбит на два. Касательно реакции замещенных алкинов с системой  $I_2/NaI$  на платиновом катализаторе. Да, такая реакция проводилась, однако главным продуктом реакции был продукт присоединения йода к тройной связи алкина. Каталитическая система обладала крайне низкой активностью и не позволила получить целевые дийоддиены. По отзывам на автореферат. Вопрос о рисунках 4а и 4б. Да, действительно, эти рисунки даны для одного и того же соединения в одинаковом масштабе. Сделано это для того, чтобы исключить влияние случайных факторов (для статистики). Вопрос об эффекте растворителя в реакции синтеза дийодбутадиена. Предположение о том, что температура и растворитель имеют сильное влияние на выход реакции, было сделано на этапе постановки задачи и является логичным, поскольку растворимость газов имеет большое значение для реакций в системе «жидкость-газ». Однако уже на основании результатов работы можно сказать, что растворимость – это всего лишь один из факторов, а растворитель может влиять на стабильность каталитической системы как таковой, например, на устойчивость платиновых комплексов. На вопрос о влиянии растворителя на изомеризацию *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена уже отвечал, но еще раз скажу, что, вероятно, растворитель влияет на равновесие процесса дейодирования. О наличии супрамолекулярных взаимодействий в кристалле *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена. В кристалле *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диен упакован так, что реализуются достаточно близкие контакты I...I с межзатомными расстояниями порядка 3.8-3.9Å. Что касается литературных данных по синтезу и использованию биссерзамещенных диенов, то, как я уже говорил, в литературе эти соединения описаны мало, известны их аналоги – сульфоны, которые используются в качестве реагентов для реакции Дильса-Альдера, и эти сульфиды также могут быть использованы для данной цели. Теоретически возможно их применение в качестве основы для синтеза полимеров, комплексов металлов и т.п. С остальными замечаниями я согласен.



чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо, присаживайтесь. Мы переходим к обсуждению работы. Я предоставляю слово профессору Федорову Алексею Юрьевичу.

д.х.н. Федоров А.Ю.: Выступает с отзывом официального оппонента (отзыв прилагается).

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Алексей Сергеевич, пожалуйста, отвечайте на замечания. И на мой вопрос о литературных данных по арилсульфидам никеля, который я задавал оппоненту.

Кашин А.С.: Спасибо, Алексей Юрьевич. Вопрос о том, насколько полимерные тиоляты никеля могут служить альтернативой тиолам. Сравнение реакционной способности тиолятов никеля с тиолами не проводилось, однако были сделаны эксперименты с тиолятом натрия, который по природе более похож на тиоляты никеля. В этих экспериментах была показана более высокая активность последних. Разработанные твердофазные реагенты также могут служить хорошей альтернативой тиолам в случае, если используемые для реакции субстраты чувствительны к свободным тиольным группам. Вопрос о никелевых катализаторах. На первом этапе работы мы использовали соединения никеля в качестве катализаторов, однако они показали гораздо более низкую активность, чем соединения меди, и дальнейшая оптимизация не проводилась. Хотя, я согласен с оппонентом – соединения никеля могут быть использованы при изучении механизмов реакции. Что касается вашего вопроса, Геннадий Иванович, то я могу сказать, что эти соединения – тиоляты никеля встречаются в литературе. В ранних работах они рассматривались, как тупиковая ветвь в синтезе тиольных комплексов никеля, некоторое время назад в нашей лаборатории были разработаны каталитические системы на основе подобных соединений. Примеров же их использования в качестве реагентов в литературе не встречалось.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Так, следующий оппонент. Я предоставляю слово Денису Александровичу Чусову.

к.х.н. Чусов Д.А.: Выступает с отзывом официального оппонента (отзыв прилагается).



чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Денис Александрович, спасибо. Алексей Сергеевич, пожалуйста, ответьте на замечания оппонента.

Кашин А.С.: Спасибо, Денис Александрович. По вопросам, касающимся оформления литературного обзора. В ряде случаев, действительно, на схемах отсутствуют выходы продуктов, но, в большинстве из них (Схемы 17, 25, 35, 37, 39), выходы не указаны в оригинальной статье, либо схема является обобщением группы реакций без указания конкретных субстратов и выходов. Схема 15 является дополнительной иллюстрацией к подходу к синтезу полиеновых структур, описанному на примере схемы 14, поэтому ей уделяется меньше внимания. С остальными замечаниями по данному разделу я согласен. По вопросам, касающимся идентификации веществ. Идентификация сульфидов производилась согласно литературным данным, все ссылки на литературные спектры приведены в экспериментальной части, эти спектры отдельно не описываются. Для количественных измерений использовалась методика спектроскопии  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , о которой я уже упоминал. Что же касается определения строения и состава синтезированных арилсульфидов никеля, то единственным методом определения состава, обладающим достаточной чувствительностью является элементный анализ. Однако этот метод имеет недостаток. Полимеры имеют различный состав звена и концевых групп. Для ряда органических полимеров, как известно из литературы, расхождение в элементном анализе может достигать 3-5%. Для синтезированных нами соединений, в одном из случаев проявилось такое несоответствие (расхождение на 1%), однако данные все равно были пригодны для установления брутто формулы звена, что и было сделано. Температура плавления синтезированных арилсульфидов никеля не определялась, поскольку эти соединения не плавятся, а разлагаются при очень высоких температурах с образованием легкоплавкого и тугоплавкого продуктов, что не позволяет достичь условий, необходимых для измерения температуры плавления по известным методикам. О вопросах по спектрам биссеразамещенных диенов. Во-первых, ароматические протоны соединений 5ab и 5ac представляют собой спиновую систему типа AA'BB'. Сигналы этих протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  представляют собой не дублеты, а



мультиплеты, что и было указано в работе. Уширение сигнала в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  для соединения 5ае вызвано наличием константы спин-спинового взаимодействия  $^4J_{\text{CF}}$ , которая недостаточно велика для полного разделения компонент дублета. С остальными упомянутыми оппонентом замечаниями по оформлению части работы, касающейся идентификации соединений, я согласен. Вопрос о растворимости ацетилена. Растворимости, указанные в таблице даны для комнатной температуры и атмосферного давления, что соответствует условиям приготовления растворов. Указанные температуры соответствуют условиям проведения реакций. Перемешивание для гетерогенных реакций осуществлялось, но скорость перемешивания не фиксировалась. С остальными замечаниями и предложениями я согласен.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Обращаюсь ко всем присутствующим. Кто хотел бы что-то сказать по обсуждаемой работе?

д.х.н., проф. Иоффе С.Л.: Я постараюсь кратко, поскольку всё совершенно очевидно. Сначала несколько слов о диссертанте. Никто пока не сказал, и я восполню этот пробел, что свой путь он начинал в Московском химическом лицее. Сегодня праздник для Лицея, для его директора – еще один человек заканчивает, и, по-моему, весьма успешно, свое химическое образование. Теперь, несколько слов о работе. Она учит такой философской истине, что если иметь в руках очень хорошее оснащение и быть внимательным, то в каждом явлении всегда можно найти что-то новое. На меня в этом плане произвела большое впечатление глава об изомеризации дийодбутадиена. Априорно я бы сказал, что во всех растворителях его ЯМР спектры должны выглядеть совершенно одинаково. И тут, конечно, еще одна философская максима. Что дальше со всем этим делать? Можно начать внимательно это новое явление изучать, но тогда либо работы не будет вообще, либо она будет в совсем другом качестве. Нужно иметь определенное мужество, чтобы, найдя это явление, оставить его для дальнейших исследований и пойти дальше. В этом плане мне и работа, и подход диссертанта очень понравились. Я не сомневаюсь, что мы поддержим эту работу, и призываю всех за неё проголосовать.



чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Кто еще хотел бы что-то сказать? Что касается меня, то на меня впечатление произвела часть об электронной микроскопии, наверное, потому, что в ИОХе начинает очень мощно развиваться этот метод. Тут заслуга, конечно, и диссертанта, и Валентина Павловича Ананикова. Надо сказать, что в нашей лаборатории, где я работаю Советником Российской академии наук, мы тоже начали применять этот метод и уже опубликовали работу с такими же прекрасными рисунками. Видите, какое великое дело делает для ИОХа лаборатория В.П. Ананикова. Есть ли еще кто-нибудь, кто хотел бы что-то сказать? Пожалуйста.

д.х.н., проф. Смит В.А.: Работа меня заинтересовала, понравилась. Но я бы все-таки хотел сделать некоторые замечания. Данные, которые сегодня приводились, очень убедительно показывают, насколько важна морфология катализатора для того, чтобы он проявлял требуемую активность. Мы видим в диссертации факты, показывающие, как меняется морфология в зависимости от растворителя, очевидно, от условий высушивания. Данные безусловно полезные. Но возникает вопрос, какова воспроизводимость результатов? Ставились ли какие-либо специальные опыты по воспроизводимости?

Кашин А.С.: Да ставились. Результаты воспроизводятся.

д.х.н., проф. Смит В.А.: Это хорошо. Очень хорошо, что есть возможность использовать поверхность в реакции, но прогресс, как мне кажется, наступит тогда, когда вы научитесь давать хотя бы полуколичественную характеристику морфологии своих образцов. Но я полагаю, что это просто следующий этап. А так, это очень хорошая работа и чрезвычайно полезная.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Если нет больше желающих выступить, то вам предоставляется заключительное слово. Пожалуйста.

Кашин А.С.: Выступает с благодарностями.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Предлагаю следующую счетную комиссию Александр Давидович Дильман, Леонид Исаакович Беленький и Сергей Пантелеймонович Громов. Нет возражений? Если возражений нет, то мы тогда единогласно эту комиссию утверждаем. Приглашаю всех голосовать.



## **После перерыва**

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Счетная комиссия оглашает результаты.

д.х.н. Дильман А.Д.: Зачитывает протокол счетной комиссии, избранной для подсчета голосов при баллотировании Кашина Алексея Сергеевича на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г. № 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59. Присутствовало на заседании 20 членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации – 15. Роздано бюллетеней – 19, осталось не розданных бюллетеней – 5, оказалось в урне бюллетеней – 19. Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата химических наук Кашину Алексею Сергеевичу: за – 19, против – нет, недействительных – нет. Председатель счетной комиссии – д.х.н. Дильман А.Д. Члены комиссии – д.х.н., проф. Беленький Л.И., член-корр. РАН Громов С.П.

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Мы должны утвердить протокол счетной комиссии и заключение по диссертации. Есть предложение утвердить и то, и другое. Кто за это – прошу голосовать. Против – нет. Воздержались – нет. Таким образом, Алексей Сергеевич, вам присуждается степень кандидата химических наук. Поздравляем вас. Новых успехов вам.

## **ПОСТАНОВИЛИ:**

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**Разработаны** новые подходы к синтезу замещенных диарилсульфидов и *E,E*-1,4-бис(арилсульфанил)бута-1,3-диенов на основе реакций кросс-сочетания углерод-сера с использованием полимерных тиолятов никеля в качестве источников SAr групп и реакции ацетилена с системой I<sub>2</sub>/NaI, сопровождающейся образованием связей C-C и C-I.



**Предложены** каталитические системы на основе соединений палладия и меди, позволяющие осуществлять реакции создания связей C-S в двухфазной системе с участием нового типа твердофазных реагентов – серасодержащих полимерных координационных соединений никеля.

**Доказано** влияние морфологии полимерных тиолятов никеля на их реакционную способность в реакциях кросс-сочетания углерод-сера с различными органическими галогенопроизводными.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**Доказана** возможность распространения методологии каталитического органического синтеза с участием твердофазных реагентов на реакции кросс-сочетания углерод-сера.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы** традиционные экспериментальные методики синтетической органической и координационной химии, а также комплекс базовых физико-химических методов анализа для установления структуры полученных веществ.

**Изложены** экспериментальные и литературные данные, позволившие предложить вероятные механизмы описанных в работе каталитических реакций образования связей углерод-углерод и углерод-сера.

**Изучено** влияние растворителя, природы реагентов и других факторов на выходы продуктов и стереохимический результат реакции *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолями и сульфидами различных металлов.

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

**Созданы** новые методы каталитической органической химии, а именно: впервые осуществлены реакции кросс-сочетания углерод-сера с участием наноструктурированных твердофазных реагентов; разработана новая селективная методика получения *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилена и йода, характеризующаяся высокой эффективностью используемой



каталитической системы, позволяющая получать продукт реакции с высоким выходом и чистотой более 99%.

**Определены** границы применения предложенных методов.

**Представлены** методические рекомендации по использованию методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа для изучения структуры и состава твердой фазы гетерогенных реакционных смесей, а также для исследования образцов суспензий сложного состава в естественных условиях в среде органических растворителей.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**Экспериментальные работы** выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты синтезированных соединений **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия ЯМР, элементный анализ, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.

**Теоретическая интерпретация** полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по реакциям образования связей углерод-углерод и углерод-сера, катализируемым комплексами переходных металлов.

**Идея базируется** на обобщении и анализе литературных данных по каталитическим реакциям с участием твердофазных реагентов.

**Личный вклад соискателя состоит в:** поиске, анализе и обобщении научной информации по использованию твердофазных реагентов в каталитических реакциях кросс-сочетания, а также по методам синтеза и областям применения дийоддиенов; самостоятельном выполнении описанных в диссертации химических экспериментов; анализе и общении полученных данных; создании методик синтеза замещенных диарилсульфидов и *E,E*-1,4-бис(арилсульфанил)бута-1,3-диенов на основе реакций кросс-сочетания углерод-сера с использованием полимерных тиолятов никеля; установлении влияния природы катализатора и структуры реагентов на выходы целевых

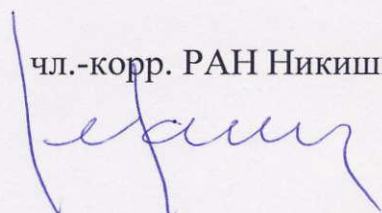


продуктов; проведении исследований методами спектроскопии ЯМР и сканирующей электронной микроскопии; интерпретации данных физико-химических методов анализа; подготовке публикаций по теме диссертационной работы.


Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Кашину Алексею Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук.

На основании обсуждения и результатов тайного голосования **присудить Кашину Алексею Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.**

Заместитель председателя  
Диссертационного совета

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.  


Ученый секретарь  
Диссертационного совета

 д.х.н. Родиновская Л.А.

16 декабря 2014 г.

Подписи Г.И. Никишина и Л.А. Родиновской заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,  
к.х.н. И.К. Коршевец





## ПРОТОКОЛ № 17

заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.01  
при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
от 16 декабря 2014 г.

Состав избранной комиссии: Дильман А.Д. - председатель,  
Бремько Л.И. Тролов С.П.

Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по  
вопросу о присуждении

### Кашину Алексею Сергеевичу

ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г.  
№ 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 чело-  
век на период действия номенклатуры специальностей научных работников,  
утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59.

В состав совета диссертационного совета дополнительно введены \_\_\_ чел.

Присутствовало на заседании 20 членов совета, в том числе докторов наук  
по профилю рассматриваемой диссертации \_\_\_\_\_.

Роздано бюллетеней 19 \_\_\_\_\_.

Осталось не розданных бюллетеней 5 \_\_\_\_\_.

Оказалось в урне бюллетеней 19 \_\_\_\_\_.

Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата  
химических наук

### Кашину Алексею Сергеевичу

за 19 \_\_\_\_\_,

против нет \_\_\_\_\_,

недействительных бюллетеней нет \_\_\_\_\_.

Председатель счетной комиссии: Дильман (Дильман А.Д.)

Члены комиссии: Бремько (Бремько Л.И.)

Тролов (Тролов С.П.)

Подписи Дильман А.Д.,  
Бремько Л.И., Тролов С.П. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.



И.К. Коршевец



ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.222.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 16.12.2014 г. № 17

О присуждении Кашину Алексею Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания» по специальности 02.00.03 (Органическая химия) принята к защите 07 октября 2014 г., протокол № 11, диссертационным советом Д 002.222.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Соискатель Кашин Алексей Сергеевич 1989 года рождения, в 2011 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом с отличием ВСА 1043660, с октября 2011 г. по октябрь 2014 г. обучался в очной аспирантуре ИОХ РАН, работает инженером-исследователем в ИОХ РАН.

**Диссертация выполнена** в лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН; **научный руководитель** — заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов член-корреспондент РАН Анаников Валентин Павлович.

**Официальные оппоненты:**

Федоров Алексей Юрьевич (доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского");



Чусов Денис Александрович (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук) дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук в своем **положительном заключении**, подписанном Бухтияровым Валерием Ивановичем (член-корреспондент РАН, заместитель директора института, заведующий лабораторией исследования поверхности), указала, что диссертационная работа А.С. Кашина по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Кашин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям каталитических реакций синтеза органических соединений и исследования процессов в гетерогенных каталитических системах.

**На автореферат поступило 3 положительных отзыва:** член-корр. РАН У. М. Джемилева (Директор ИНК РАН, г. Уфа) и д.х.н. Р.И. Хуснутдинова (Заведующий лабораторией химии углеводов ИНК РАН, г. Уфа); д.х.н. Н. В. Белковой (Ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН, г. Москва); д.х.н. С.З. Вацадзе (Профессор кафедры органической химии Химического факультета МГУ, г. Москва). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера. В отзыве д.х.н. Белковой Н.В. содержатся замечания по оформлению автореферата, а также вопросы, касающиеся объяснения эффекта растворителя в реакциях синтеза и изомеризации *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена. Д.х.н. С.З. Вацадзе в своем отзыве задает вопросы о существовании супрамолекулярных структур в кристалле *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена, а также о



литературных данных, касающихся синтеза и использования биссеразамещенных диенов.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. Беленький Л.И. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Смит В.А. (В.н.с. лаб. №11 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Пивницкий К.К. (В.н.с. лаб. №7 ИОХ РАН); член-корр. РАН Громов С.П. (Заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН); д.х.н., проф. Иоффе С.Л. (В.н.с. лаб. №42 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Веселовский В.В. (Заведующий лаб. №7 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Махова Н.Н. (Заведующая лаб. №19 ИОХ РАН); член-корр. РАН Никишин Г.И. (Советник РАН).

Соискатель имеет **19 опубликованных работ**, в том числе **9 работ по теме диссертации**, из которых **5 опубликованы в рецензируемых научных изданиях (из них 2 – в российских рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК)**. Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях и 2 обзорах, подготовленных Кашиным А.С. и опубликованных в ведущих отечественных и международных журналах. Статьи посвящены каталитическим реакциям образования связи углерод-сера с использованием наноструктурированных арилсульфидов никеля в качестве источников SAr групп, синтезу *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена и изучению влияния пробоподготовки, используемой в методе сканирующей электронной микроскопии, на морфологию исследуемых образцов. Обзоры, охватывающие данные, полученные в рамках диссертационной работы, посвящены применению физических методов исследования (в частности, электронной микроскопии) в органической химии и современным аспектам каталитических реакций образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Остальные 4 публикации по теме диссертации являются тезисами докладов на научных конференциях.

#### **Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

##### **Статьи:**

1. Kashin A.S., Ananikov V.P., Nano-Structured Metal Chalcogenides as Reagents for the Catalytic Carbon-Sulfur Bond Formation in Cross-Coupling Reaction // *Top. Catal.* – 2013. – Vol. 56. – Issue 13-14. – P. 1246-1252.

DOI: 10.1007/s11244-013-0091-5



2. Ananikov V.P., Kashin A.S., Hazipov O.V., Beletskaya I.P., Starikova Z.A. Highly Selective Catalytic Synthesis of (*E,E*)-1,4-Diiodobuta-1,3-diene via Atom-Efficient Addition of Acetylene and Iodine: A Versatile (*E,E*)-1,3-Diene Building Block in Cross-Coupling Reactions // *Synlett* – 2011. – Issue 14. – P. 2021-2024. DOI: 10.1055/s-0030-1261166
3. Кашин А.С., Анаников В.П. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии // *Изв. АН сер. хим.* – 2011. – № 12 – С. 2551-2556. DOI: 10.1007/s11172-011-0399-x (англ.)

### Обзоры:

1. Kashin A.S., Ananikov V.P., Catalytic C-C and C-Heteroatom Bond Formation Reactions: In Situ Generated or Preformed Catalysts? Complicated Mechanistic Picture Behind Well-Known Experimental Procedures // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78. – Issue 22. – P. 11117-11125. DOI: 10.1021/jo402038p
2. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П., Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // *Успехи химии* – 2013. – Том. 82. – № 7. – С. 648-685.  
DOI: 10.1070/RC2013v082n07ABEH004413 (англ.)

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработаны** новые подходы к синтезу замещенных диарилсульфидов и *E,E*-1,4-бис(арилсульфанил)бута-1,3-диенов на основе реакций кросс-сочетания углерод-сера с использованием полимерных тиолятов никеля в качестве источников SAr групп и реакции ацетилена с системой I<sub>2</sub>/NaI, сопровождающейся образованием связей C-C и C-I.

**Предложены** каталитические системы на основе соединений палладия и меди, позволяющие осуществлять реакции создания связей C-S в двухфазной системе с участием нового типа твердофазных реагентов – серасодержащих полимерных координационных соединений никеля.



**Доказано** влияние морфологии полимерных тиолятов никеля на их реакционную способность в реакциях кросс-сочетания углерод-сера с различными органическими галогенопроизводными.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**Доказана** возможность распространения методологии каталитического органического синтеза с участием твердофазных реагентов на реакции кросс-сочетания углерод-сера.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы** традиционные экспериментальные методики синтетической органической и координационной химии, а также комплекс базовых физико-химических методов анализа для установления структуры полученных веществ.

**Изложены** экспериментальные и литературные данные, позволившие предложить вероятные механизмы описанных в работе каталитических реакций образования связей углерод-углерод и углерод-сера.

**Изучено** влияние растворителя, природы реагентов и других факторов на выходы продуктов и стереохимический результат реакции *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолятами и сульфидами различных металлов.

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

**Созданы** новые методы каталитической органической химии, а именно: впервые осуществлены реакции кросс-сочетания углерод-сера с участием наноструктурированных твердофазных реагентов; разработана новая селективная методика получения *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилена и йода, характеризующаяся высокой эффективностью используемой каталитической системы, позволяющая получать продукт реакции с высоким выходом и чистотой более 99%.

**Определены** границы применения предложенных методов.

**Представлены** методические рекомендации по использованию методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа для изучения структуры и состава твердой фазы гетерогенных реакционных смесей, а



также для исследования образцов суспензий сложного состава в естественных условиях в среде органических растворителей.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**Экспериментальные работы** выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты синтезированных соединений **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия ЯМР, элементный анализ, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.

**Теоретическая интерпретация** полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по реакциям образования связей углерод-углерод и углерод-сера, катализируемым комплексами переходных металлов.

**Идея базируется** на обобщении и анализе литературных данных по каталитическим реакциям с участием твердофазных реагентов.

**Личный вклад соискателя состоит в:** поиске, анализе и обобщении научной информации по использованию твердофазных реагентов в каталитических реакциях кросс-сочетания, а также по методам синтеза и областям применения дийоддиенов; самостоятельном выполнении описанных в диссертации химических экспериментов; анализе и обобщении полученных данных; создании методик синтеза замещенных диарилсульфидов и *E,E*-1,4-бис(арилсульфанил)бута-1,3-диенов на основе реакций кросс-сочетания углерод-сера с использованием полимерных тиолятов никеля; установлении влияния природы катализатора и структуры реагентов на выходы целевых продуктов; проведении исследований методами спектроскопии ЯМР и сканирующей электронной микроскопии; интерпретации данных физико-химических методов анализа; подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

**Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что** диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Кашину Алексею



Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук.

На заседании присутствовало 20 человек, роздано бюллетеней – 19. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 19, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя  
Диссертационного совета

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

д.х.н. Родиновская Л.А.

16 декабря 2014 г.

Подписи Г.И. Никишина и Л.А. Родиновской заверяю  
Ученый секретарь ИОХ РАН,  
к.х.н. И.К. Коршевец





ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИОХ РАН)

ПРОТОКОЛ

16.12.2014 № 17

Москва

[ заседания диссертационного ]  
совета Д 002.222.01 при ИОХ РАН

Присутствовали: 20 членов совета (из них 15 докторов наук по специальности диссертации – 02.00.03- органическая химия) и 56сотрудников ИОХ РАН и приглашенных.

Председатель: чл.-корр. Г.И. Никишин  
Секретарь: д.х.н. Л.А. Родиновская

Повестка дня:

Защита диссертации **Кашина Алексея Сергеевича**

1. **СЛУШАЛИ:** защиту диссертации **Кашиным Алексеем Сергеевичем** (ИОХ РАН) на тему *«Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях кросс-сочетания»* по специальности 02.00.03 (Органическая химия)

Вопросы задавали: д.х.н., проф. Беленький Л.И. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Смит В.А. (В.н.с. лаб. №11 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Пивницкий К.К. (В.н.с. лаб. №7 ИОХ РАН); член-корр. РАН Громов С.П. (Заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН); д.х.н., проф. Иоффе С.Л. (В.н.с. лаб. №42 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Веселовский В.В. (Заведующий лаб. №7 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Махова Н.Н. (Заведующая лаб. №19 ИОХ РАН); член-корр. РАН Никишин Г.И. (Советник РАН).

А.С. Кашин отвечает на вопросы.

Выступление научного руководителя член-корра РАН В.П. Ананикова.



Л.А. Родиновская зачитывает заключение ИОХ РАН (выписка из протокола заседания научного коллоквиума лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН), отзыв ведущей организации (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) и поступившие отзывы на автореферат диссертации А.С. Кашина.

А.С. Кашин отвечает на замечания, содержащиеся в отзывах.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н. А.Ю. Федорову

А.С. Кашин отвечает на замечания оппонента.

Слово предоставляется официальному оппоненту к.х.н. Д.А. Чусову

А.С. Кашин отвечает на замечания оппонента.

В прениях выступили: проф. Иоффе С.Л. (В.н.с. лаб. №42 ИОХ РАН); член-корр. РАН Никишин Г.И. (Советник РАН) д.х.н., проф. Смит В.А. (В.н.с. лаб. №11 ИОХ РАН).

Избирается (единогласно) счетная комиссия в составе: Председатель счетной комиссии – д.х.н. Дильман А.Д. Члены комиссии – д.х.н., проф. Беленький Л.И., член-корр. РАН Громов С.П.

Заключительное слово предоставляется А.С. Кашину.

Было роздано 19 бюллетеней. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек (из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 02.00.03 – органическая химия), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (кворум имеется), проголосовал: за -19, против - нет, недействительных бюллетеней – нет.

### **ПОСТАНОВИЛИ:**

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработаны** новые подходы к синтезу замещенных диарилсульфидов и *E,E*-1,4-бис(арилсульфанил)бута-1,3-диенов на основе реакций кросс-сочетания углерод-сера с использованием полимерных тиолятов никеля в качестве источников SAr групп и реакции ацетилена с системой  $I_2/NaI$ , сопровождающейся образованием связей C-C и C-I.

**Предложены** каталитические системы на основе соединений палладия и меди, позволяющие осуществлять реакции создания связей C-S в двухфазной системе с участием нового типа твердофазных реагентов – серасодержащих полимерных координационных соединений никеля.

**Доказано** влияние морфологии полимерных тиолятов никеля на их реакционную способность в реакциях кросс-сочетания углерод-сера с различными органическими галогенопроизводными.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**Доказана** возможность распространения методологии каталитического органического синтеза с участием твердофазных реагентов на реакции кросс-сочетания углерод-сера.



**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы** традиционные экспериментальные методики синтетической органической и координационной химии, а также комплекс базовых физико-химических методов анализа для установления структуры полученных веществ.

**Изложены** экспериментальные и литературные данные, позволившие предложить вероятные механизмы описанных в работе каталитических реакций образования связей углерод-углерод и углерод-сера.

**Изучено** влияние растворителя, природы реагентов и других факторов на выходы продуктов и стереохимический результат реакции *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолями и сульфидами различных металлов.

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

**Созданы** новые методы каталитической органической химии, а именно: впервые осуществлены реакции кросс-сочетания углерод-сера с участием наноструктурированных твердофазных реагентов; разработана новая селективная методика получения *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилена и йода, характеризующаяся высокой эффективностью используемой каталитической системы, позволяющая получать продукт реакции с высоким выходом и чистотой более 99%.

**Определены** границы применения предложенных методов.

**Представлены** методические рекомендации по использованию методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа для изучения структуры и состава твердой фазы гетерогенных реакционных смесей, а также для исследования образцов суспензий сложного состава в естественных условиях в среде органических растворителей.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**Экспериментальные работы** выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты синтезированных соединений **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия ЯМР, элементный анализ, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ.

**Теоретическая интерпретация** полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по реакциям образования связей углерод-углерод и углерод-сера, катализируемым комплексами переходных металлов.

**Идея базируется** на обобщении и анализе литературных данных по каталитическим реакциям с участием твердофазных реагентов.



**Личный вклад соискателя состоит в:** поиске, анализе и обобщении научной информации по использованию твердофазных реагентов в каталитических реакциях кросс-сочетания, а также по методам синтеза и областям применения дийоддиенов; самостоятельном выполнении описанных в диссертации химических экспериментов; анализе и обобщении полученных данных; создании методик синтеза замещенных диарилсульфидов и *E,E*-1,4-бис(арилсульфанил)бута-1,3-диенов на основе реакций кросс-сочетания углерод-сера с использованием полимерных тиолятов никеля; установлении влияния природы катализатора и структуры реагентов на выходы целевых продуктов; проведении исследований методами спектроскопии ЯМР и сканирующей электронной микроскопии; интерпретации данных физико-химических методов анализа; подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

**Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что** диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Кашину Алексею Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук.

На заседании присутствовало 20 человек, роздано бюллетеней – 19. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 14 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 19, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя  
Диссертационного совета

чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

д.х.н. Родиновская Л.А.

16 декабря 2014 г.

Подписи Г.И. Никишина и Л.А. Родиновской заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,  
к.х.н. И.К. Коршевец

