

ОТЗЫВ

официального оппонента Карлова Сергея Сергеевича на диссертацию Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационное исследование Зуевой Анны Юрьевны посвящено **актуальной проблеме** современной неорганической химии – направленному синтезу, изучению строения и каталитических свойств полиядерных соединений – медьсодержащих каркасных силсесквиоксанов. Металлосилсесквиоксаны представляют собой **уникальные** кластеры, которые обладают структурной гибкостью. Интерес к медьсодержащим силсесквиоксанам обусловлен высокой каталитической активностью в реакциях окислительной функционализации органических субстратов. В связи с этим работа направлена на установление закономерностей самосборки гетерометаллических Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) каркасов, их супрамолекулярной организации и изучении каталитических свойств.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в установлении влияния природы сольватирующих лигандов и ионов щелочных металлов на (супра)молекулярную агрегацию медьсилсесквиоксанов в ряду Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), факторов структурообразования медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих четвертичные аммонийные катионы BzMe_3N^+ , BzEt_3N^+ , Et_4N^+ и Me_4N^+ ; изучении комплексообразования медьсодержащих каркасных архитектур с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда; определении закономерностей самосборки медьсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами в ряду этилендиамин, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин, неocupроин; изучении самосборки медьсилсесквиоксанов при введении бензоатных групп, а также показана зависимость структуры ацетатсодержащих медьсилсесквиоксанов от природы сольватирующих лигандов; установлении каталитической активности CuK-содержащих силсесквиоксанов, а также медьсилсесквиоксановых комплексов с этилендиаминовыми, 8-оксихинолиновыми, бензоатными лигандами в реакциях окислительных преобразований углеводов.

Диссертация Зуевой А.Ю. изложена на 206 страницах и включает следующие разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы из 155 источников. Текст работы иллюстрируют 109 рисунков, 41 схему и систематизируют 22 таблицы.

Литературный обзор посвящен анализу современного состояния химии каркасных металлосилсесквиоксанов и состоит из 3 глав. В первой главе автор подробно рассматривает методы получения каркасных металлосилсесквиоксанов, получаемых при использовании силсесквиоксанных синтонов. Во второй главе рассмотрены каркасные металлосилсесквиоксаны, получаемые при использовании реакций самосборки, особое внимание уделено соединениям меди, поскольку именно они составляют наиболее крупную группу каркасных металлосилсесквиоксанов и проявляют высокую каталитическую активность. Третья глава посвящена каталитическим свойствам каркасных медьсодержащих силсесквиоксанов в окислительных реакциях органического синтеза. Обзор логично подводит к постановке задач исследования, связанных с недостаточной изученностью процессов самосборки гетерометаллических Cu_4M_4 -силсесквиоксанов ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и их супрамолекулярной агрегации.

Экспериментальная часть диссертации представлена на 25 страницах и содержит подробное описание методик синтеза всех 49 соединений, условий проведения каталитических экспериментов, методов анализа и идентификации продуктов. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, включая рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию, электронную абсорбционную спектроскопию и газовую хроматографию.

В обсуждении результатов представлен обширный экспериментальный материал, структурированный в четыре главы. Первая глава посвящена синтезу и изучению строения гетерометаллических Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилсесквиоксанов. Автором убедительно показано, что природа щелочного металла и сольватирующих лигандов оказывает решающее влияние на (супра)молекулярную организацию комплексов. Впервые установлено, что соединения с крупными ионами Rb и Cs образуют исключительно протяженные координационные полимеры, в то время как Cu_4Li_4 -комплексы являются дискретными. Соединения Cu_4Na_4 и Cu_4K_4 демонстрируют структурный полиморфизм, способный приводить как к островным, так и к полимерным структурам. Вторая глава посвящена синтезу ионных гетерометаллических Cu_4M_2 -комплексов, содержащих четвертичные аммонийные катионы. Показано, что введение объемных катионов (PhMe_3N^+ , BzMe_3N^+ и др.) эффективно стабилизирует дискретный тип каркасов. Третья глава описывает комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,O- и N,N-лигандами. Впервые изучено комплексообразование с 8-оксихинолиновыми лигандами, что позволило получить серию комплексов с размерностью от 0D до 3D (MOF-подобных). Исследовано влияние стерических особенностей N,N-лигандов на структуру образующихся

каркасов. Четвертая глава посвящена синтезу карбоксилатных производных и изучению каталитических свойств полученных соединений. Показано, что бензоатные комплексы реализуют ядерность Cu_7 , а ацетатные – Cu_6 . Впервые установлена высокая каталитическая активность CuK -содержащих силсесквиоксанов, а также комплексов с этилендиаминовыми и 8-оксихинолиновыми лигандами в реакциях окисления алканов, спиртов и карбоксилирования алканов. Важным результатом является установление каталитической активности в tandemной реакции окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать следующее заключение.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью реализованы.

Достоверность результатов исследования обоснована воспроизводимостью результатов синтеза, а также комплексом современных физико-химических методов исследования (РСА, РФА, ИК, ЭСП).

Теоретическая значимость работы заключается в детальном расширении фундаментальных представлений о реакционной способности и принципах реакции самосборки полиядерных металлосилсесквиоксанов, выявлении закономерностей влияния стерических и электронных факторов лигандов на формирование (супра)молекулярных архитектур. **Практическая значимость работы** заключается в разработке эффективных методик получения медьфенилсилсесквиоксанов и их 1D-3D координационных полимеров. Каталитические свойства полученных комплексов открывают пути к мягкому окислению углеводородов и прямому превращению циклогексана в ценный химический продукт - ϵ -капролактон.

Диссертационная работа прошла необходимую **апробацию**. Основные результаты опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus, и прошли апробацию на 4 российских и международных конференциях.

По диссертации Зуевой Анны Юрьевны можно сделать следующие замечания. В основном эти замечания касаются той части работы, которая связана с исследованием каталитических свойств.

1. В обзоре литературы с одной стороны и в обсуждении результатов и в экспериментальной части с другой применяется одинаковый тип нумерации, то есть в диссертации два разных соединения имеют одинаковый номер, то есть два разных соединения обозначены как **1**, два разных – как **2** итд.

2. Экспериментальная часть. Автор указывает на то, что все полученные целевые соединения были исследованы методом ИК-спектроскопии, для них зарегистрированы электронные спектры поглощения, были зарегистрированы порошковые дифрактограммы

и выполнено сравнение с рассчитанными дифрактограммами, полученными из данных РСА. Однако данные в диссертации не приведены.

3. Отсутствуют сведения о погрешностях каталитических экспериментов, не указано, как определялась селективность процессов, не приведены данные о воспроизводимости результатов. В работе не исследована возможность повторного использования полученных катализаторов, их устойчивость к окислению и гидролизу в условиях реакций, не приведены данные о термической устойчивости полученных соединений, что важно для практического применения. Не изучено влияние условий реакции. Не варьировались концентрация катализатора, субстрата, окислителя, температура, давление, природа растворителя, количество промотора.

4. В главе 3 при обсуждении каталитических свойств отсутствует сравнение активности синтезированных комплексов с известными медьсодержащими КМОС (хотя для ряда из них данные и приведены в обзоре литературы) и гомогенными катализаторами. Это затрудняет оценку предложенных систем.

5. Каталитические испытания не стандартизированы. Для разных комплексов используются различные температуры (50, 60 °C), время (60–240 мин), концентрации катализатора ($1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ М), природа промотора (HNO_3 , ТФУ) и даже окислители (H_2O_2 , ТВНР, м-СРВА). Это не позволяет корректно сравнивать активность и селективность. Для части экспериментов данные по количеству катализатора (концентрации) в обсуждении не приводятся. Почти во всех каталитических исследованиях отсутствуют результаты контрольных экспериментов.

6. Не приведены данные о растворимости комплексов. Для гомогенного катализа это ключевая характеристика. Не указано, в каких растворителях комплексы растворяются, образуют ли истинные растворы или коллоиды.

7. К сожалению, автор при исследовании каталитических реакций не акцентировал внимание на поиск корреляций структура катализатора – каталитическая активность. Кроме того, не понятен выбор соединений для тестирования в катализе.

Замечания не носят принципиального характера, не уменьшают достоинств проделанного исследования и ценности полученных результатов.

Диссертационное исследование Зуевой Анны Юрьевны на тему «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» является завершенной научно-квалификационной работой, которая вносит вклад как в химию каркасных металлосилсесквиоксанов, так и в развитие гомогенного катализа на основе этих соединений. Результаты, полученные соискателем, обладают несомненной научной

новизной, охарактеризованы полно и непротиворечиво. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН протоколом № УС-1 от 22.01.2024 г. Автор, Зуева Анна Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Профессор РАН, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», и.о. декана химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»
доктор химических наук (02.00.08)

Карлов Сергей Сергеевич

Дата: 02.10.2026



Почтовый адрес организации: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ

Контактный телефон: +7(495)9393571

Адрес электронной почты: karlovss@my.msu.ru