

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института общей и неорганической
химии им. Н.С.Курнакова
Российской академии наук
(ИОИХ РАН)
академик Д.Х.Н.

Владимир Константинович Иванов

«01» октября 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Зуевой Анны Юрьевны

«Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и
супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические
свойства»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа А.Ю. Зуевой посвящена направленному синтезу, установлению молекулярной и супрамолекулярной структуры, а также исследованию каталитической активности нового семейства полиядерных медьсодержащих каркасных металлосилсесквиоксанов.

Создание металлокомплексных катализаторов на основе гибких и многофункциональных силсесквиоксановых матриц представляет собой одно из динамично развивающихся направлений современной неорганической и элементоорганической химии. Особый интерес вызывают медьсодержащие системы ввиду доступности меди, широких координационных возможностей и высокой активности в реакциях окислительной функционализации инертных

углеводородов в мягких условиях. В связи с этим разработка воспроизводимых синтетических подходов к гетерометаллическим, координационным и супрамолекулярным медьсилсесквиоксанам, детальное установление их строения и оценка каталитического потенциала являются актуальной научной задачей.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Впервые комплексно изучено влияние природы ионов щелочных металлов ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и сольватирующих лигандов на особенности самосборки и супрамолекулярной агрегации гетерометаллических каркасных систем Cu_4M_4 и Cu_4M_2 .

2. Установлены ключевые факторы структурообразования медьфенилсилсесквиоксанов при введении четвертичных аммонийных катионов, а также N,O- и N,N-донорных лигандов (в ряду 8-оксихинолинов, этилендиамина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, батофенантролина, неocupроина).

3. Разработаны методы синтеза карбоксилатсодержащих (ацетатных и бензоатных) медьфенилсилсесквиоксановых комплексов и показана зависимость их геометрического строения от природы сольватов.

4. Впервые обнаружена высокая каталитическая активность ряда синтезированных комплексов в реакциях окисления алканов, спиртов, карбоксилирования алканов, а также в одностадийной (one-pot) тандемной реакции окисления циклогексана в ϵ -капролактон.

Теоретическая значимость работы состоит в расширении фундаментальных представлений о реакционной способности и принципах самосборки полиядерных металлокомплексов на силсесквиоксановых матрицах, а также в выявлении закономерностей влияния стерических и электронных факторов лигандов на формируемые (супра)молекулярные архитектуры.

Практическая значимость заключается в разработке эффективных и воспроизводимых методик получения широкого круга медьфенилсилсесквиоксанов и их 1D-3D координационных и супрамолекулярных производных. Выявленные каталитические свойства полученных комплексов открывают пути к мягкому окислению насыщенных углеводородов и прямому превращению циклогексана в ценный химический полупродукт – ϵ -капролактон.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного комплекса физико-химических методов исследования: рентгеноструктурного анализа монокристаллов, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, элементного анализа, газожидкостной хроматографии. Работы выполнены на оборудовании ЦКП РУДН им. Патриса Лумумбы, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН и НИЦ «Курчатовский институт». Основные результаты исследования опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международной базе данных Web of Science / Scopus, а также прошли апробацию на 4 российских и международных конференциях.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы систематизированы актуальные данные по синтезу, структуре и каталитическому применению каркасных металлосилсесквиоксанов, полученных как с использованием готовых синтонов, так и в реакциях самосборки.

В обсуждении результатов подробно рассмотрены процессы самосборки Cu_4M_4 - и Cu_4M_2 -комплексов, их комплексообразование с N,O- и N,N-лигандами, особенности карбоксилатных производных, а также результаты исследования каталитических свойств в окислительных процессах органического синтеза.

В экспериментальной части приведены методики синтеза соединений и физико-химические характеристики.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком уровне, написана хорошим языком, прекрасно проиллюстрирована и в целом оставляет прекрасное впечатление, однако при ее прочтении возникли следующие замечания и вопросы.

1. Представленный в работе подход по описанию строения полученных соединений как координационных полимеров без учета различий в типах связывания металлов не позволяет сделать предположение о механизмах сборки и кристаллизации структур, а также их диссоциации при растворении. Излишнее внимание при описании строения комплексов уделяется катионам щелочных металлов, которые при кристаллизации выполняют роль внешнесферных противоионов, о чем автор упоминает в самом начале главы "обсуждение результатов" на с. 101. Соглашаясь с автором, следует подчеркнуть, что щелочные катионы при кристаллизации достраивают ионную решетку, компенсируя заряд кластерных силсесквиоксанатных анионов, и, таким образом, играют второстепенную роль при формировании структуры и, очевидно, никак не влияют на свойства получаемых из комплексов каталитических систем.

2. В работе не обсуждается тот факт, что исследования каталитических свойств проводили в кислых средах, в которых полученные в работе силсесквиоксанные комплексы неустойчивы. Также не обсуждается вопрос о том, что происходит с полученными соединениями при растворении, а также при взаимодействии с кислотами. Очевидно, что в кислых средах происходит гидролиз и разложение всех комплексов, однако в работе об этом не говорится. Термин "прекатализатор" использован автором только 3 раза и никак не прокомментирован. Во всех остальных примерах обсуждаются каталитические свойства полученных в работе комплексов. В работе не обсуждается ключевой вопрос, есть ли смысл использовать указанные прекатализаторы, или можно получить ту же каталитическую активность, добавляя исходные соли металлов

и соединения кремния в реакционную систему. Также интересно, что автор думает о составе и строении частиц, которые обеспечивают каталитическую активность в исследованных системах.

3. На с.6 автореферата диссертации автор пишет: "Предполагалось, что увеличение ионного радиуса щелочного металла будет способствовать реализации межмолекулярных контактов с линкерами и, соответственно, приводить к образованию координационных полимеров." Непонятно, как увеличение ионного радиуса щелочного металла может способствовать образованию комплексов, если при этом возрастает ионный характер связывания.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой научной ценности диссертационной работы.

Диссертационная работа Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» является законченной научно-квалификационной работой. В работе содержится решение научной задачи разработки методов направленного синтеза, установления закономерностей самосборки и выявления каталитической активности новых полиядерных и гетерометаллических медьсодержащих каркасных силсесквиоксанов, имеющей значение для развития неорганической химии. Результаты, полученные соискателем, обладают несомненной научной новизной, охарактеризованы полно и непротиворечиво. Поставленные автором цели и задачи полностью достигнуты, а выводы и научные положения обоснованы и достоверны.

Работа удовлетворяет всем критериям и требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (в частности, 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 протокол №

УС-1 от 22.01.2024 г.). На основании изложенного, автор работы, Зуева Анна Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию Зуевой А.Ю. был заслушан, обсуждён и утверждён на заседании секции «Координационная химия» Учёного Совета ИОНХ РАН (протокол № 6 от 29 сентября 2026 года).

01 октября 2026 г.

Доктор химических наук (02.00.01),
заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их
основе ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Приходченко Петр Валерьевич



Почтовый адрес организации: 119071, Москва, Ленинский просп., 31
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»
Контактный телефон: +7(495)7756585 (доб. 434)
Адрес электронной почты: prikhman@igic.ras.ru