ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Зуевой Анны Юрьевны**

«Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — Неорганическая химия

Диссертационная работа А.Ю. Зуевой посвящена актуальной проблеме современной неорганической и элементоорганической химии — направленному дизайну полиядерных медьсодержащих силсесквиоксановых комплексов, установлению закономерностей их молекулярной и супрамолекулярной самоорганизации, а также исследованию их каталитических свойств в реакциях окислительной функционализации органических субстратов. Полиядерные металлосилсесквиоксаны представляют собой перспективный класс каркасных соединений, сочетающих структурное разнообразие с практически значимыми каталитическими, магнитными и фотофизическими свойствами. Особый интерес вызывают медьсодержащие системы, поскольку соединения этого металла широко востребованы в катализе реакций органического синтеза, включая окисление алканов, спиртов и тандемные превращения. В работе рассматриваются как фундаментальные аспекты самосборки гетерометаллических Cu_4M_4- и Cu_4M_2-силсесквиоксанов (M - щелочной металл или аммоний), так и прикладные вопросы создания эффективных катализаторов. Это определяет высокую актуальность и своевременность исследования.

Соискателем впервые установлено влияние природы сольватирующих лигандов и ионов щелочных металлов на (супра)молекулярную агрегацию гетерометаллических Cu_4M_4 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) фенилсилсесквиоксанов. Впервые систематически исследованы медьфенилсилсесквиоксаны, содержащие четвертичные аммонийные катионы, а также комплексы с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда и N,N-лигандами различной стерической природы. Впервые изучена самосборка медьсилсесквиоксанов при введении бензоатных и ацетатных групп. Кроме того, впервые показана каталитическая активность ряда полученных соединений в реакциях окисления алканов, спиртов, циклогексанона по Байеру–Виллигеру и в тандемном процессе окисления циклогексана.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке удобных и результативных синтетических подходов к крупному семейству медьфенилсилсесквиоксанов и их супрамолекулярных производных. Установленная высокая каталитическая активность синтезированных комплексов перспективна для окислительной функционализации углеводородов в мягких условиях, включая возможность one-pot превращения циклогексана в ε-капролактон. Это свидетельствует о несомненной практической ценности работы.

Замечания и вопросы. Принципиальных замечаний по автореферату нет. В качестве минорных замечаний можно отметить, что в тексте встречаются отдельные опечатки, что не влияет на общую положительную оценку работы. Также хотелось бы

уточнить: прослеживается ли влияние природы внешнесферных катионов на каталитическую активность медьсодержащих силсесквиоксанов?

Указанный вопрос носит дискуссионный характер и не снижает высокой оценки диссертационного исследования.

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи, а именно разработаны рекомендации по направленному синтезу полиядерных производных меди на основе силсесквиоксановых лигандных систем и определены перспективы их применения в каталитических процессах окисления органических субстратов, имеющей значение для развития современной неорганической, органической и элементоорганической химии.

Диссертация Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» соответствует критериям, установленным 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. Работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Соискатель Зуева Анна Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

ПИСКУНОВ Александр Владимирович

06.10.2026

Член-корреспондент РАН, Доктор химических наук (1.4.8. – химия элементоорганических соединений), заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Адрес места работы: 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49,

Контактные данные: Телефон +7(831)462-77-09; E-mail: pial@iomc.ras.ru

Подпись сотрудника ИМХ РАН
Пискунова А.В. удостоверяю:
Начальник отдела кадров Е.В. Муравьёва

ИНН ИМХ РАН Отдел кадров

06.10.2026

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия»

Одним из основных направлений современной химической науки является молекулярный дизайн полиядерных соединений, характеризующихся как значительным структурным разнообразием, так и широким набором практически значимых свойств (каталитических, магнитных, фотофизических, биологических). Так применение матричных силсесквиоксановых лигандов, особенно при их комбинировании с дополнительными органическими лигандами, способствует формированию каркасных металлокомплексов и их супрамолекулярных производных. Наиболее крупным семейством этих соединений являются комплексы меди, что привлекательно ввиду высокой каталитической активности соединений меди в различных востребованных реакциях органического синтеза. Комплексообразование медьсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами было описаны на ряде примеров, но детальное изучение самосборки этих соединений в зависимости от стерических особенностей лигандов (в ряду этилендиамин, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин, неокупроин) не проводилось. Примеры комплексообразования медьсилсесквиоксанов с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда в литературе отсутствовали.

Целью настоящей работы являлось исследование синтеза, структуры и каталитических свойств медьфенилсилсесквиоксановых комплексов и координационных полимеров.

В результате выполнения работы разработаны удобные и результативные подходы к крупному семейству медьфенилсилсесквиоксанов и их супрамолекулярных 1D-3D производных. Предложены синтетические подходы к широкому кругу медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих дополнительные органические (N,N-; N,O-; O,O-) лиганды и четвертичные аммонийные катионы. Впервые установлена каталитическая активность CuK-содержащих силсесквиоксанов, а также медьсилсесквиоксановых комплексов с этилендиаминовыми, 8-оксихинолиновыми, бензоатными лигандами в реакциях окислительных преобразований углеводородов. Установленная высокая каталитическая активность медьфенилсилсесквиоксанов перспективна для окислительной функционализации углеводородов в мягких условиях, включая возможность прямого (one-pot) превращения компонента нафты (циклогексана) в важный химический полупродукт (ε-капролактон).

Результаты работы были представлены на XXVII Всероссийской конференции молодых ученых–химиков (г. Нижний Новгород, 2024 г.), кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего», включая IV Научную конференцию «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (г. Казань, 2024 г.), 3rd International Symposium «Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and 5 Crystal Engineering» (г. Новосибирск, 2024 г.), 3rd International Conferences on Noncovalent Interactions (ICNI2024) (Сербия, г. Белград, 2024 г.).

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, включенных в базы данных WoS и Scopus.

Автореферат диссертации хорошо отражает содержание диссертации, однако имеется ряд замечаний:

1. Так, автореферат содержит ряд неудачных выражений, например:
   Стр. 9: «Это объясняется волнообразной упаковкой соседних каркасов в ортогональных направлениях» - Неудачное выражение, нет понятия «волнообразная упаковка»;
   Стр. 9: «Взаимное наложение волнообразных фрагментов приводит к формированию непористой «стежкообразной» структуры.» - Очень неудачная формулировка, понять которую трудно…
   Стр. 9: «полусэндвичевые контакты» - Неудачное выражение. Есть полусэндвичевые комплексы… Здесь стоило написать – контакты с «π-системой».
   Стр. 9: «каждый каркас в плоском срезе структуры» - Что такое плоский срез?
   Стр. 12: Не очень понятен смысл выражения «обменная реакция». Просто если в ходе реакции происходит модификация комплекса, то здесь уже нельзя говорить о простом обмене катионов.
   Стр. 12: «реализуется островной тип кристаллической упаковки» - Неудачное выражение, нет такого типа упаковок…С
   Стр. 13: «гидроксильная группа лиганда металлируется ионом лития» - Неудачное выражение, металлирование это всё-таки другое понятие…
   Стр. 13: «а атом азота координируется с ионом меди» - Неудачное выражение - координируется к иону меди.
   Стр. 13: «Межмолекулярные взаимодействия реализованы за счет контактов ионов натрия в одном каркасе и бромид-анионов в N,O-лиганде соседнего каркаса» - Там нет бромид-анионов, это атомы брома в структуре органического лиганда.
   Стр. 15: «комплекс 36 демонстрирует необычный для каркасных металлосилсесквиоксанов тип пористой трёхмерной структуры (рисунок 12)» - Но на рисунке нет пор…

2. Стр. 17: «Вместо этого происходит образование двух внешнесферных катионных фрагментов [CuI(neo)2]+, сопровождающееся восстановлением Cu(II) до Cu(I) (рисунок 15)» - Как это было показано? Поскольку это уникальный пример, здесь хочется увидеть больше деталей.
3. Каталитические данные лучше представлять в виде сводных таблиц, чтобы наглядно представлять наблюдаемые каталитические эффекты и закономерности. Кроме того, полностью отсутствует какое-либо сравнение с литературными данными, что не позволяет оценить каталитический эффект протестированных катализаторов. В каталитической части стоило бы привести схематичную картинку работы каталитических центров, чтобы понимать, как происходит процесс.

Однако эти замечания носят несущественный характер и никак не снижают уровень работы. Диссертационное исследование открывает новые пути в химии силсесквиоксановых комплексов и существенно расширяет границы тематического направления.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п. 2.2 (для кандидатской диссертации) 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., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Зуева Анна Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)
В.н.с. МНИЛ НВХМ Исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Рабочий телефон: +7(903)9136029
Email: postnikov@tpu.ru
08.10.2026

_____ Постников Павел Сергеевич

доктор химических наук (1.4.1 – Неорганическая химия)
Профессор Исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Рабочий телефон: +7(952)9014053
Email: pavel_abramov@tpu.ru
08.10.2026

Абрамов Павел Александрович

Подпись в.н.с. МНИЛ НВХМ ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. и д.х.н., Абрамова П.А. заверяю:

Ученый секретарь ТПУ Новикова В.Д.

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Металлсодержащие каркасные силсесквиоксаны (металласилсесквиоксаны) являются объектами пристального внимания исследователей благодаря разнообразным свойствам, которые они способны проявлять, что обуславливает широкие возможности их практического применения. Среди таких соединений особое место занимают медьсодержащие силсесквиоксаны, которые находят применение в гомогенном и гетерогенном катализе, в реакциях окислительной функционализации углеводородов, а также в качестве магнитно-активных и фотофизических материалов. Важным преимуществом металласилсесквиоксанов является возможность направленного конструирования их молекулярной и супрамолекулярной архитектуры за счет рационального выбора силсесквиоксанового, дополнительных органических и сольватирующих лигандов, а также природы гетерометаллических центров.

В диссертационной работе Зуевой А.Ю. поставлена цель исследования синтеза, структуры и каталитических свойств медьфенилсилсесквиоксановых комплексов и координационных полимеров. В рамках поставленной цели соискателем получены серии гетерометаллических Cu_4M_4 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) фенилсилсесквиоксанов, их производных, содержащих четвертичные аммонийные катионы, а также комплексов с донорными N,O-лигандами семейства 8-оксихинолина и N,N-лигандами (этилендиамином, 2,2′-бипиридином, 1,10-фенантролином, батофенантролином, неокупроином), и карбоксилатсодержащих производных. На основе этих соединений изучены их каталитические свойства в реакциях окислительной функционализации алканов и спиртов, включая тандемную реакцию окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру. Автором обнаружено, что ряд полученных комплексов проявляет высокую каталитическую активность в мягких условиях, а также установлены ключевые факторы структурообразования, определяющие тип (супра)молекулярной организации.

При прочтении автореферата диссертации хотелось бы указать на незначительное замечание:

1. В разделе, посвященном каталитическим свойствам полученных соединений, на схемах реакций (рисунки 19–24) недостаточно полно указаны условия проведения экспериментов. В частности, на схемах не приведен катализатор и его количество, а также не приведены количества других компонентов, участвующих в каталитических реакциях.

Указанное замечание имеет рекомендательный характер и не умаляет результатов, полученных автором в исследовании, и их значимости.

Диссертационная работа «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» по своей актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов. 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.

Старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, д.х.н. (специальность 1.4.8. Химия элементорганических соединений)
E-mail: igorstrelnik@iopc.ru
Телефон: +79274087328

И. Д. Стрельник

Подпись Стрельника И. Д.
Заверяю вед. документовед отд. [illegible]
Гизатуллина Л. [illegible]
«9» октября 2026 г.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова
ИНН 1655022127
КПП 166045004

Отзыв
на автореферат диссертации Зуевой Анны Юрьевны
«Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа А. Ю. Зуевой посвящена актуальному направлению в области неорганической химии и химии элементоорганических соединений, которое связано с синтезом, исследованием структуры и каталитических свойств медьсодержащих силсесквиоксанов. Металлосилсесквиоксаны представляют собой перспективный класс полиядерных соединений, сочетающих структурное разнообразие с практически значимыми свойствами (каталитическими, магнитными, фотофизическими). Особоый интерес среди них вызывают комплексы меди, что обусловлено их высокой каталитической активностью в реакциях окислительной функционализации углеводородов, в том числе в мягких условиях. В этом аспекте данная работа, направленная на установление закономерностей самосборки и супрамолекулярной агрегации медьфенилсилсесквиоксанов, а также на исследование их каталитических свойств, является своевременной и актуальной.

Научная новизна работы заключается в установлении влияния природы сольватирующих лигандов и ионов щелочных металлов на молекулярную агрегацию фрагментов Cu_4M_4 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) фенилсилсесквиоксанов. Также стоит отметить выявление факторов структурообразования медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих четвертичные аммонийные катионы ($PhMe_3N^+$, $BzMe_3N^+$, $BzEt_3N^+$, Et_4N^+, Me_4N^+). В работе впервые изучено комплексообразование медьсодержащих структур с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда. Определены закономерности самосборки медьсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами при варьировании стерических особенностей лигандов в ряду этилендиамин - 2,2′-бипиридин - 1,10-фенантролин – батофенантролин – неокупроин. Изучена самосборка медьсилсесквиоксанов при введении бензоатных анионов. Впервые установлена каталитическая активность CuK-содержащих силсесквиоксанов, а также комплексов с этилендиаминовыми, 8-оксихинолиновыми и бензоатными лигандами в реакциях окислительных превращений углеводородов.

Практическая значимость диссертационной работы связана с разработкой удобных и результативных подходов к широкому кругу медьфенилсилсесквиоксанов и их супрамолекулярных производных, включая соединения с хелатирующими органическими лигандами и катионами четвертичными аммонийных оснований. Установленная высокая каталитическая активность полученных объектов исследования перспективна для окислительной функционализации углеводородов в мягких условиях, включая возможность прямого превращения циклогексана в ε-капролактон.

Высокий научный уровень диссертационного исследования А. Ю. Зуевой подтверждён публикациями результатов работы в статьях в международных журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus (Nanoscale, Chemistry - A European Journal, Organometallics, Molecules, Inorganic Chemistry), а также апробацией на российских и международных конференциях. Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным применением современных инструментальных методов исследования (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, электронная абсорбционная спектроскопия, элементный анализ, газохроматографические методы).

При прочтении автореферата возникли следующие комментарии:

1. Из представленного исследования остается непонятными удалось ли автору определить условия формирования циклических силсесквиоксановых лигандов заданного строения, определяемого количеством звеньев ($RSiO_2$).

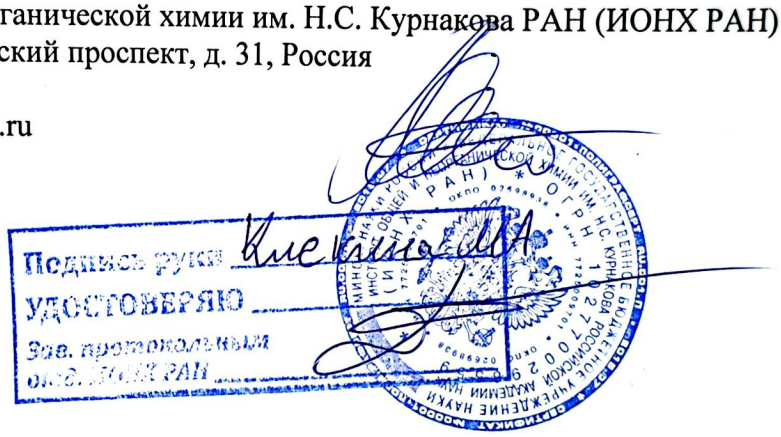
2. В работе показано влияние стерической нагруженности сольватирующих лигандов на тип образующейся супрамолекулярной структуры (островная, 1D, 2D). Вместе с тем в автореферате не обсуждается вопрос термической устойчивости полученных координационных полимеров и сохранения ими пористой/сетчатой структуры при удалении сольватных молекул.

Высказанные комментарии носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления, полученного от ознакомления с работой.

На основании вышесказанного следует, что работа А. Ю. Зуевой 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 протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Зуева Анна Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Главный научный сотрудник, доктор химических наук,
профессор РАН
Кискин Михаил Александрович
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, Россия
Тел. +7 (495) 952-07-87
Email: mkiskin@igic.ras.ru

12.10.2026г.



Отзыв на автореферат диссертации Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Зуевой А.Ю. посвящена направленному синтезу новых гетерометаллических медьсодержащих каркасных фенилсилсесквиоксанов, их производных с четвертичными аммонийными катионами, а также комплексов с донорными N,O-лигандами семейства 8-оксихинолина и N,N-лигандами (этилендиамин, 2,2′-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин, неокупроин). Автором получено крупное семейство новых соединений, для большинства из которых строение установлено методом рентгеноструктурного анализа. Проведена оценка их каталитической активности в реакциях окислительной функционализации углеводородов и спиртов, включая тандемную реакцию окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру–Виллигеру. Выявлены соединения-лидеры, например, комплекс $[(PhMe_3N)_2Na_2Cu_4(Ph_6Si_6O_{12})_2]$, обеспечивающий высокие выходы продуктов в реакциях окисления алканов и спиртов, и комплекс $[(Ph_4Si_4O_8)_2Cu_6(MeCOO)_4]$, катализирующий окисление циклогексанона до ε-капролактона с практически количественным выходом при СВЧ-активации. Установлены закономерности «состав–структура–каталитическая активность»: влияние природы ионов щелочных металлов и сольватирующих лигандов на размерность супрамолекулярных архитектур (0D–2D), влияние стерических характеристик N,N-лигандов и природы галогенидных центров в 8-оксихинолиновых лигандах на ядерность и топологию комплексов, а также влияние природы внешнесферных аммонийных катионов на эффективность катализа.

Автореферат написан грамотным научным языком, легко и с интересом читается. Результаты работы опубликованы в шести статьях в престижных международных журналах, что является свидетельством активности и упорства соискателя в работе.

По оформлению автореферата имеется только одно **замечание**: в тексте автореферата обсуждается упаковка слоев нескольких координационных полимеров, но соответствующие рисунки не всегда наглядны – на них показаны отдельные слои, расположенные на достаточно большом расстоянии с образованием пустот. При упаковке эти пустоты заполняются перпендикулярными слоями, но на рисунках это уже не показано. Также информативно было бы показать на этих рисунках направление кристаллографических осей.

Указанное замечание ни в коей мере не ставит под сомнение достоверность представленных результатов. 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**.

доктор химических наук (02.00.03), доцент
главный научный сотрудник Лаборатории
металл-органических координационных полимеров,
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук
Потапов Андрей Сергеевич
13.10.2026 г.

Подпись А.С. Потапова заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н. О.А. Герасько

Почтовый адрес организации: 630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
Тел. +7-383-316-58-45, e-mail: potapov@niic.nsc.ru

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации ЗУЕВОЙ Анны Юрьевны
«Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа А.Ю. Зуевой посвящена направленному синтезу медьсодержащих каркасных фенилсилсесквиоксанов, установлению закономерностей их молекулярной и супрамолекулярной организации, а также изучению каталитических свойств полученных соединений в реакциях окислительной функционализации углеводородов и спиртов. Молекулярный дизайн полиядерных металлокомплексов, сочетающих структурное разнообразие с практически значимыми свойствами, остаётся одним из востребованных направлений современной неорганической химии, а медьсилсесквиоксаны привлекательны как недорогие и эффективные катализаторы окислительных превращений, в том числе инертных насыщенных углеводородов. Таким образом, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Соискателем поставлена цель исследования синтеза, структуры и каталитических свойств медьфенилсилсесквиоксановых комплексов и координационных полимеров. В рамках работы систематически изучена самосборка гетерометаллических Cu_4M_4 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) фенилсилсесквиоксанов и показано влияние природы иона щелочного металла и сольватирующих лигандов на переход от островных структур к одно- и двумерным координационным полимерам; исследовано введение четвертичных аммонийных катионов, приводящее к сэндвичевым Cu_4M_2-комплексам с локализацией катионов по краун-эфирным позициям; получена представительная серия комплексов с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда и N,N-лигандами различной стерической нагруженности; разработаны подходы к карбоксилатным (ацетатным и бензоатным) производным, включая соединения необычной ядерности Cu_7. Продемонстрирована высокая каталитическая активность полученных комплексов в окислении алканов и спиртов пероксидом водорода и трет-бутилгидропероксидом, в карбоксилировании газообразных алканов, а также – что особенно интересно – в тандемной реакции окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру–Виллигеру с получением ε-капролактона с практически количественным выходом при СВЧ-активации. Полученные результаты представляют собой существенный вклад в химию каркасных металлосилсесквиоксанов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с привлечением рентгеноструктурного анализа, ИК- и электронной абсорбционной спектроскопии, элементного анализа и газовой хроматографии, что обеспечивает надёжность и достоверность сделанных выводов. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, а также 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях, что свидетельствует об апробации результатов.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы, составлен в соответствии с установленными требованиями, логично структурирован и написан хорошим научным языком.

По тексту автореферата имеются следующие замечания и вопросы:

1. Каталитическая активность Cu_4Na_2-комплексов с различными внешнесферными аммонийными катионами (**25**–**27**, разделы 4.1–4.3) существенно различается (например, выход продуктов карбоксилирования н-бутана составляет 50.4% для **25** и лишь 34–43% для **26** и **27**). Хотелось бы уточнить, с чем автор связывает столь значительное влияние природы катиона на каталитические показатели.

2. Тандемная реакция окисления циклогексана до ε-капролактона (раздел 4.4) исследована только для комплекса 49, тогда как в реакции прямого окисления циклогексана более высокую активность показали комплексы 25 и 44 (разделы 4.1). Изучалась ли

каталитическая активность этих соединений в тандемном процессе и ожидает ли автор для них более высоких выходов лактона?

Высказанные замечания и вопросы носят частный, уточняющий характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи направленного синтеза, установления молекулярной и супрамолекулярной структуры и изучения каталитических свойств каркасных медьсодержащих фенилсилсесквиоксанов, имеющей значение для развития неорганической и координационной химии полиядерных гетерометаллических комплексов и катализа окислительной функционализации углеводородов. Диссертационное исследование А.Ю. Зуевой является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, результаты которой обладают несомненной научной новизной и практической значимостью.

Таким образом, диссертационная работа Зуевой Анны Юрьевны «Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» полностью соответствует требованиям 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., а её автор Зуева Анна Юрьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Главный научный сотрудник
"Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
д.х.н., член-корреспондент РАН

Дмитрий Григорьевич Яхваров

Старший научный сотрудник
"Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
к.х.н.

Зуфар Нафигуллович Гафуров

Подпись Яхварова Д.Г.
Подпись Гафурова З.Н.
Заверяю вед. документовед Гиз
Гизатуллина Л.Ш.
«28» 09 2026 г.

28 сентября 2026 года

Контактная информация
Адрес: 420088 Казань, ул. Арбузова, д.8
Тел.: +7 917 2509195
e-mail: yakhvar@iopc.ru