

ОТЗЫВ

официального оппонента Артемьева Александра Викторовича 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

Диссертационная работа А.Ю. Зуевой посвящена решению одной из приоритетных задач современной неорганической и координационной химии – направленному конструированию, всестороннему исследованию строения и изучению каталитического потенциала полиядерных медьсодержащих каркасных силсесквиоксанов. Благодаря высокой структурной лабильности металлосилсесквиоксанные кластеры представляют огромный научный интерес, а наличие меди обеспечивает их выраженную каталитическую активность в реакциях функционализации и окисления органических соединений. В этой связи проведенный автором систематический анализ закономерностей самосборки гетерометаллических каркасов состава Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), особенностей их супрамолекулярного упорядочения и каталитических свойств является актуальным исследованием.

Научная новизна исследования:

- Раскрыто влияние природы щелочных металлов ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и сольватирующих лигандов на особенности (супра)молекулярного агрегирования гетерометаллических силсесквиоксанных комплексов ряда Cu_4M_4 .
- Выявлены ключевые факторы, определяющие формирование медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих четвертичные аммониевые катионы (BzMe_3N^+ , BzEt_3N^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+).
- Детально изучены процессы комплексообразования силсесквиоксанных систем с N,O-донорными лигандами 8-оксихинолинового ряда.
- Установлены основные закономерности самосборки медьсилсесквиоксанных архитектур при использовании различных N,N-хелатирующих лигандов (этилендиамина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, батофенантролина, неocupроина).
- Исследованы особенности самосборки медьсилсесквиоксанов в присутствии бензоатных групп, а также показано влияние сольватирующих лигандов на структуру ацетатных производных.
- Обнаружена и систематизирована каталитическая активность CuK-содержащих силсесквиоксанов и комплексов с этилендиаминовыми, 8-оксихинолиновыми и бензоатными лигандами в процессах окислительного превращения углеводов.

Диссертация изложена на 206 страницах машинописного текста, включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы и список цитируемой литературы из 155 наименований. Иллюстративный материал содержит 109 рисунков, 41 схему и 22 таблицы.

Литературный обзор состоит из 3 глав и отражает современный уровень исследований в области каркасных металлосилсесквиоксанов. Автор последовательно рассматривает синтетические подходы с применением силсесквиоксанных синтонов, методы самосборки (с

особым акцентом на комплексы меди как наиболее каталитически активные), а также применение медьсодержащих систем в окислительном органическом синтезе. Обзор органично обосновывает постановку целей и задач диссертации.

Экспериментальная часть (25 страниц) содержит подробные и воспроизводимые описания методик синтеза 49 новых соединений, условий каталитических испытаний и физико-химических методов анализа. Достоверность результатов обеспечивается использованием комплексного подбора методов (РСА, ИК-, ЭСП-спектроскопия, ГХ и др.).

Обсуждение результатов разделено на 4 главы: В первой главе описаны гетерометаллические комплексы Cu_4M_4 . Доказана роль катиона щелочного металла и лигандов: для Rb и Cs характерно образование исключительно 3D/2D координационных полимеров, тогда как Cu_4Li_4 -комплексы являются дискретными комплексами. Для натриевых и калиевых систем выявлен структурный полиморфизм. Вторая глава описывает ионные гетерометаллические каркасы Cu_4M_2 с аммониевыми катионами, стабилизирующими дискретное строение. Третья глава посвящена взаимодействию с N,O- и N,N-донорными лигандами. Впервые получен ряд 8-оксихинолиновых комплексов (с размерностью от 0D до MOF-подобных 3D-структур), охарактеризовано влияние стерических факторов N,N-лигандов. Четвертая глава охватывает синтез карбоксилатных производных (ядерность Cu_7 для бензоатов и Cu_6 для ацетатов) и результаты каталитических исследований в реакциях окисления и карбоксилирования алканов и спиртов. Особое значение имеет успешное проведение tandemного процесса окисления циклогексана / окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о закономерностях самосборки и реакционной способности полиядерных гетерометаллических медьсодержащих силескквиоксановых систем и создании методов синтеза широкого ряда медьфенилсилескквиоксанов и их 1D–3D супрамолекулярных производных, описании их каталитической активности в реакциях окислительной функционализации алканов и спиртов, карбоксилирования алканов и одностадийного синтеза ϵ -капролактона из циклогексана.

Материалы диссертации прошли необходимую апробацию и полно отражены в 6 статьях в высокорейтинговых журналах, индексируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus, а также представлены на 4 российских и международных конференциях. Особого одобрения и похвалы заслуживают публикации диссертанта в таких именитых журналах как *Chemistry – A European Journal*, *Nanoscale*, *Inorganic Chemistry* и *Organometallics* – это очень высокий уровень, на который можно только равняться.

Автореферат диссертации полностью отражает его основное содержание.

Замечания по работе:

1. Изображения молекулярных структур полученных полиядерных соединений достаточно сложны для восприятия. Для более наглядного представления структур, вероятно, целесообразно было бы использовать полупрозрачную проволочную модель для второстепенных атомов и шариковую модель для основных атомов.
2. По мнению рецензента, обсуждение результатов стоило бы дополнить сведениями о влиянии соотношения исходных реагентов на результаты синтеза.

3. В методиках синтеза указаны формулы RbOH и CsOH , предполагающие использование безводных гидроксидов, которые достаточно труднодоступны. Действительно ли в работе использовались безводные формы этих соединений, а не коммерчески доступные моногидраты $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$?
4. В методиках синтеза массы навесок $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ приведены с точностью до целых граммов, тогда как массы остальных реагентов указаны с точностью до десятых или сотых долей грамма. Вероятно, целесообразно было бы приводить массы навесок с точностью до ± 1 мг, достижимой при использовании стандартных аналитических весов.

Указанные замечания носят исключительно дискуссионный характер и не снижают высокой научной ценности выполненного исследования.

Диссертационное исследование Зуевой Анны Юрьевны на тему «Медьсодержащие каркасные силесеквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства» является завершенной научно-квалификационной работой, которая вносит вклад как в химию каркасных металлосилесеквиоксанов, так и в развитие гомогенного катализа на основе этих соединений. 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**.

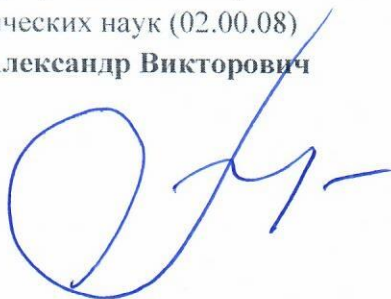
Официальный оппонент:

главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

доктор химических наук (02.00.08)

Артемьев Александр Викторович

02.10.2026



Почтовый адрес организации: 630090, Новосибирская область, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Контактный телефон: +7(993)0115017

Адрес электронной почты: chemisufarm@yandex.ru



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧ. СЕКРЕТАРЬ ИНХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
02 10 2026