

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»,
чл.-корр. РАН Шпелт Александр Артурович



«19» января 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гусевой Елены Викторовны «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Благодаря наличию уникальных физико-химических свойств благородные металлы чрезвычайно востребованы во многих областях: от ювелирных украшений до современных, высокотехнологичных отраслей, ориентированных на решение экономических и экологических задач. Платина и родий в этом ряду занимают достойное место, и связано это с их широким практическим использованием. Современные подходы супрамолекулярной химии привели к развитию химии макроциклических и кластерных соединений, перспективных для создания новых материалов. Разработанные Гусевой Еленой Викторовной методики синтеза комплексных соединений родия и платины, сочетающих свойства молекулярных рецепторов и комплексообразователей, открывают возможность их использования в качестве перспективных функциональных материалов, поскольку наличие определенных функциональных групп и макроциклической составляющей в лигандах могут внести ряд значимых корректив в каталитическую и биологическую активность новых соединений. В связи с этим **актуальность** настоящего диссертационного исследования трудно переоценить.

Научная новизна диссертационного исследования заключалась в разработке теоретических и практических основ синтеза в неводных средах комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами. Впервые синтезировано 43 устойчивых соединения. Определены закономерности образования комплексов в твердофазном состоянии в зависимости от природы исходных соединений Rh^{III} , $(Rh^{II})_2$, Pt^{IV} , используемых растворителей и лигандов с разными функциональными группами. Установлено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей в реакциях соединений трихлорида родия(III) с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6. Впервые показано, что в реакциях $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ с рядом каликс[4]резорцинов, происходит

формирование координационных полиэдров различной n-ядерности с разным составом и строением независимо от типа входящих функциональных групп с одним и тем же лигандом в ацетоне и этаноле. Установлено, что наличие связей Р–С затрудняет окислительную деструкцию дибензо-18-краун-6, содержащего в каждом из экзоциклических фениленовых фрагментов по одной диэтоксифосфорильной группе в реакциях с трехвалентным родием.

Теоретическая и практическая значимость. Представленные в настоящей работе результаты имеют как фундаментальную значимость в области синтеза и установления закономерностей образования комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах, так и практическую для решения прикладных задач в области неорганической химии, катализа, экологии и т.д.

Следует отметить, что разработанные методики синтеза носят универсальный характер и могут быть распространены на другие полифункциональные макролиганды.

Установленная автором исследований взаимосвязь между физико-химическими параметрами растворителей и эффективностью извлечения металлов является методологической основой использования макрогетероциклов для глубокого извлечения платины и родия из неводных растворов сложного состава.

Привлекательно выглядит с практической точки зрения изученная автором каталитическая активность синтезированных соединений.

Несомненный практический интерес представляют исследованные автором бактерицидные свойства синтезированных соединений. При этом установлено, что ряд каликс[4]резорциновых комплексов родия и краунсодержащих хлорокомплексов платины относится к эффективным бактерицидам для сульфатовосстанавливающих бактерий.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием диссертантом комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов, а именно тонкослойной хроматографии (ТСХ), элементного анализа (CHNPPtRh), дериватографии (TG/DTA/DTG), термогравиметрии/дифференциальной сканирующей калориметрии, масс-спектрометрии, в том числе MALDI TOF, кондуктометрии, дифракции рентгеновских лучей, рентгенофлуоресцентной спектроскопии (PtRh), электронной спектроскопии поглощения, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (^{31}P , ^1H , ^{13}C), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), динамического светорассеяния, кондуктометрии, волюмометрии, газовой хроматографии, дилатометрии. Использованы биотехнологические методы (биodeградация нефти в присутствии комплексов и сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ)). Для обоснования структурных формул некоторых из соединений проведены также квантово-химические расчеты методом функционала плотности и молекулярной механики. При этом результаты, полученные независимыми методами, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются с данными других исследователей. Все вышесказанное свидетельствует о правильной организации и планировании экспериментов.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы

(449 источников) и трех приложений. Работа изложена на 381 странице, содержит 150 рисунков и 54 таблицы.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы, определены цель и задачи исследования; положения, составляющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора, приведена информация об апробации работы и дано описание структуры диссертации.

Первая глава настоящей диссертации представляет собой литературный обзор по проблематике исследования, в ней содержится информация по работам, связанным с применением полифункциональных лигандов на примере краун-эфиров, функционализированных краун-эфиров и каликс[4]резорцинов. Рассматриваются структурные, функциональные и химические характеристики лигандов, а также их участие в реакциях комплексообразования; анализируются литературные сведения о свойствах объектов исследования. Анализируются сведения о применении соединений МПГ в каталитических процессах на примере реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты и комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. Рассматриваются сведения о поражающей способности сульфатовосстанавливающих бактерий на примере процесса биodeградации нефти и его предотвращения при использовании веществ разной природы при наличии у них антибактериальных свойств. Глава завершается постановкой задач исследований.

В экспериментальной части (**глава 2**) представлены физико-химические характеристики исходных и синтезированных соединений и методики синтезов. Подробно описаны используемые методы исследования. Изложены методики исследования функциональных свойств.

В третьей главе автор проводит детальное исследование роли растворителя, лиганда и природы иона металла при взаимодействиях соединений родия(III) и платины(IV) с 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и окта-2-гидроксиэтилированным производным каликс[4]резорцина. Экспериментально установлено, что продукты взаимодействия соединения $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в ацетонитриле, ацетоне, бутаноле и этаноле существуют лишь в растворе, тогда как при повышении температуры образуются многокомпонентные трудноразделимые продукты, что автор объясняет каталитическими свойствами соединений родия(III) в отношении эфирных связей. Ключевым достижением главы является демонстрация возможности выделения устойчивых оксоэтилированных комплексных соединений родия в твердом виде при использовании окта-2-гидроксиэтилированного производного каликс[4]резорцина (**K[4]P30**). При изучении взаимодействий соединений платины с краун-эфирами показано, что состав и выход продуктов определяются диэлектрической проницаемостью, полярностью и устойчивостью растворителей к кислотам. Автором обнаружен оригинальный механизм реакций, заключающийся в расщеплении части молекул краун-эфира под действием кислотных соединений платины с последующим образованием хлористого водорода и воды, что запускает процессы экстракции термодинамически стабильных продуктов.

Четвертая глава посвящена изучению влияния растворителя и лигандов на состав продуктов в реакциях соединений родия(III) и диродия(II) с PO- и N(III)-производными каликс[4]резорцинов. Для исследований использованы изомеры «конус» с цис-положением функциональных групп относительно плоскости симметрии каликсрезорциновой матрицы. Автор приходит к заключению, что низкоспиновая шестикординатная конфигурация Rh^{III} или шестикординатная структура ацетатного кластера $(Rh^{II})_2$ термодинамически более стабильны.

В пятой главе автор сравнивает поведение соединений родия(III) и диродия(II) по отношению к лигандам с PO-группами и азотсодержащими центрами на краун-эфирной матрице. В разделе исследованы следующие производные дибензо-18-краун-6: с диэтоксифосфорильными (CR5), динитро- (CR6) и диаминофрагментами (CR7), а также гетероциклический ион диоксидинитробензофуроксана $[DODNBF]^{2-}$.

Экспериментально доказано, что наличие связей (P-C) в CR5 затрудняет окислительную деструкцию лиганда, что позволяет выделять устойчивые комплексные соединения в твердой фазе. Получены сложные блочные диамагнитные комплексы $\{[RhCl_4(OH_2)] \cdot [(H_2O)_2(CR5)] \cdot [RhCl_4(OH_2)]\}_n$ и $\{[Rh_2(AcO)_4] \cdot [(H_2O)_2(CR5)] \cdot [Rh_2(AcO)_4]\}_n$, в которых ацетатные кластеры и хлорокомплексы родия(III) связываются с экзоциклическими диэтоксифосфорильными фрагментами через атомы кислорода.

При взаимодействии соединения $RhCl_3 \cdot nH_2O$ с $[DODNBF]^{2-}$ обнаружен уникальный процесс макроциклизации лиганда с образованием полиядерно-полилигандного комплекса состава $[Rh_4(C_6N_4O_8)_4Cl_{16}]_2 \cdot Rh_{26}Cl_9 \cdot 3H_2O$. Автором выявлено каталитическое действие соединения родия(III) на процессы макроциклизации гетероциклических лигандов, что представляет значительный научный интерес.

Шестая глава посвящена изучению реакций производных каликс[4]резорцинов с различными P(III)-содержащими фрагментами. В работе исследованы каликс[4]резорцин с арилдифенилфосфиновыми группами (K[4]P35), а также супрамолекулярные квазифосфониевые соли с арилтрифенилфосфониобромидными (K[4]P36) и арилдиэтиламинодифенилфосфониобромидными группами (K[4]P37).

Автором выявлен важный факт внутрисферных превращений лигандов K[4]P36 и K[4]P37 при взаимодействии с соединениями родия и платины в ацетоне, заключающийся в гетеролитическом разрыве одной из связей P-Ph с отщеплением фенолброма $PhBr$. В результате арилтрифенилфосфониевые группы превращаются в арилдифенилфосфиновые, а арилдиэтиламинодифенилфосфониевые – в арилдиэтиламинофенилфосфиновые группы. Эти превращения, индуцированные растворителем и ионом металла, приводят к формированию новых типов координационных полиэдров.

В зависимости от природы исходных соединений и лигандов получены различные типы комплексов: тетраядерные парамагнитные комплексы с пероксофрагментами, биядерные диамагнитные комплексы с ди-(μ-хлоро)-тетрахлородиродием(III), биядерные диамагнитные комплексы с тетрахлороплатинатом(IV) и тетраядерные диамагнитные комплексы с тетраацетатом диродия(II).

Седьмая глава посвящена изучению функциональных свойств синтезированных соединений. Автором детально исследованы каталитические свойства комплексов в

реакциях гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (**ГДМК**) и комплексно-радикальной полимеризации (**КРП**) виниловых мономеров, а также антибактериальная активность при биодеградационной нефти сульфатвосстанавливающими бактериями *Desulfobacter*.

В реакции **ГДМК** комплексы октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетракисдиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пента цикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26), 21, 23-додекаен)}тетрародий(III) и октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III) или соответственно соединения **26** и **32** проявляют каталитическую активность, превышающую на 1-2 порядка активность систем с немакроциклическими лигандами. Исследование кинетики позволило установить механизм реакции, отличающийся от механизмов систем с немакроциклическими лигандами – вначале происходит замещение пероксид-радикала на молекулу растворителя, затем замещение молекулы растворителя на формиат-ион.

В реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата комплекс **32** или октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III) проявляет высокую каталитическую активность, увеличивая скорость процесса на порядок. Получены полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и низким молекулярным весом: полиметилметакрилат (ММ = 36700, конверсия 100% за 1.5 часа) и поливинилацетат (ММ = 3700, конверсия 100% за 0.7 часа).

Антибактериальные исследования показали высокую эффективность синтезированных соединений как бактерицидов. Наивысшая активность наблюдается для окта-2-гидроксиэтилированного производного каликс[4]резорцина **K[4]P30** или {4,6,10,12,16,18,22,24-октакис(2'-гидроксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен} и его комплекса с родием(III) – октахлоро-μ-{4,6,10,12,16,18,22,24-октакис(2'-гидроксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25), 3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}тетрародий(III) или соединением **14** (88–100% при 0.17 г/л), и также для 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,7,17,23-тетракисдиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен и октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетракисдиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пента цикло-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28), 9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III) или соответственно лиганда **K[4]P33** и комплекса **26** (94–100% при 0.1 г/л). Установлена корреляция между структурными характеристиками соединений и их способностью ингибировать рост сульфатвосстанавливающих бактерий. Показано, что вхождение пероксид-ионов в состав

комплексов родия, в совокупности со структурным фактором, усиливает антимикробные свойства.

По представляемой к защите диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. На чем базируется утверждение, что «...родий в растворе образует катионные формы...», «...платина – анионные»? Ведь эти комплексообразователи склонны к аквакации, к тому же процессы с участием родия и/или его соединений крайне инертны.

2. Возможно ли образование смешанных изоморфно-замещенных соединений (комплексообразователь платина-родий)?

3. Рассматривалась ли автором возможность образования Pt(II)? Как данное обстоятельство влияет на результаты исследований?

4. Всё-таки что определяли: энтальпию или, как записано в диссертации, полную энтальпию?

5. Стр. 218: некорректное утверждение «поэтому редокс-процесс может проходить только при повышении температуры до ~ 90-100°C». Повышение температуры влияет на скорость реакции, но совсем необязательна смена направления реакции, нет данных о зависимости редокс-потенциала от температуры.

6. Контролировали ли изменение температуры в ходе экспериментов и проводили ли эксперименты при одинаковой температуре, но с различными растворителями?

7. Какими принципами руководствовался автор при выборе растворителей для проведения реакций?

8. Влияет ли наличие воды в составе неорганических соединений на протекание реакций?

9. По оформлению:

9.1. Представленные в диссертации рисунки не единообразны;

9.2. По тексту диссертации встречаются опечатки;

9.3. В автореферате дважды встречается одно и то же название подраздела: стр. 14 и стр. 19.

Отмеченные замечания являются несущественными, носят частный характер и нисколько не снижают общей положительной оценки рассматриваемой диссертационной работы.

С результатами диссертационного исследования целесообразно ознакомить химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Сибирский федеральный университет, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ОАО «Красцветмет» им. В.Н. Гулидова, АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» и др.

Полученные автором результаты являются достоверными и не вызывают сомнений, а заключения и выводы обоснованы. Защищаемые положения не противоречат известным достижениям фундаментальных и прикладных научных дисциплин.

Диссертационная работа написана хорошим языком и оформлена в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Основные материалы диссертации широко освещены в 96 научных трудах, в том числе в 51 статье в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, в 3 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, в 11 статьях в других источниках и 31 тезисе докладов на российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пункте 2. (Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами), в пункте 5 (Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы), в пункте 7 (Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов), в пункте 8 (Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии).

Диссертационная работа Гусевой Е.В. «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема в области современной неорганической и координационной химии платиновых металлов, имеющая теоретическое и практическое значение и заключающаяся в установлении закономерностей образования в твердофазном состоянии комплексных соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV) с производными каликс[4]резорцинов, функционализированных заместителями с гетероатомами (O, N, P), 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и его C_{ar} -производными с гетероатомами (N, P), диоксинитробензофураксан ионом, которые важны для развития научных основ процессов, протекающих в сложных многокомпонентных системах и для создания предшественников функциональных материалов. С помощью разработанных методик, которые могут быть распространены на другие полифункциональные макроциклические лиганды, синтезирован широкий ряд устойчивых комплексных соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV) с производными каликс[4]резорцинов, функционализированных заместителями с гетероатомами (O, N, P), 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и его C_{ar} -производными с гетероатомами (N, P), диоксинитробензофураксан ионом. При этом разработана методологическая основа для использования макрогетероциклов для глубокого извлечения платины и родия из неводных растворов сложного состава в виде краунсодержащих ацидохлорокомплексов платины(IV) и каликс[4]резорцинсодержащих комплексов родия(III) и диродия(II), а также предложены подходы к созданию новых функциональных материалов – катализаторов и бактерицидов и продемонстрированы эффективные каталитические и бактерицидные свойства для ряда синтезированных соединений.

По актуальности рассматриваемых вопросов, научной и практической значимости полученных результатов, их новизне и достоверности диссертационная работа Гусевой Е.В.

«Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции)). Автор работы Гусева Елена Викторовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа и автореферат Гусевой Елены Викторовны на тему «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании семинара в лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН), протокол №.1 от 14.01.2026

Отзыв составил:

Ведущий научный сотрудник
лаборатории гидрометаллургических процессов
Института химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
– обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН,
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия,
05.17.01 – Технология неорганических веществ),

доцент



Олег Владиславович Белоусов

Тел.: 3912051929

e-mail: ov_bel@icct.ru

14. 01. 2026

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50

Тел: +7 (391) 243-45-12

Факс: +7 (391) 290-53-78

E-mail: fic@ksc.krasn.ru

<https://ksc.krasn.ru/>

Подпись Белоусова О.В. заверяю
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН



к.х.н. С.А. Воробьев

Вход. № 05-2790
« 26 » 01 2026 г.
подпись 