

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертацию Гусевой Елены Викторовны

«Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения»

на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1.

Неорганическая химия

Актуальность диссертационного исследования

Диссертация Гусевой Елены Викторовны написана на актуальную тему по специальности «Неорганическая химия» и посвящена одной из наиболее востребованных в настоящее время проблем – развитию представлений о взаимодействиях в сложных многокомпонентных системах при участии соединений металлов платиновой группы (МПГ) для возможности выделения стабильных твердых продуктов при использовании селективных макроциклических лигандов.

Известно, что в процессах переработки первичного и вторичного сырья, содержащего металлы платиновой группы (МПГ), образуются растворы, в которых наряду с платиновыми металлами, содержатся и цветные. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по извлечению МПГ из сложных по составу растворов различными методами. Несмотря на это, поиск и изучение новых, в первую очередь, селективных и недорогих реагентов, а также использование известных соединений для извлечения металлов платиновой группы из новых видов сырья остаются одним из важнейших направлений научных исследований.

Диссертант поставила перед собой трудную задачу – осуществить синтез и установить закономерности образования комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах.

Наиболее эффективными и селективными методами извлечения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов является экстракция и сорбция, так как они характеризуются высокой технологичностью, легко автоматизируются и не требуют использования высоких температур.

Например, известно, что производные краун-эфиров способны к селективному связыванию ионов платиновых металлов, которое определяется размером макроциклов, их конформационной подвижностью, наличием жестких фрагментов. Сочетание комплексообразующих свойств и возможности молекулярного распознавания делает такие соединения перспективными реагентами для использования в процессах экстракции ионов металлов из растворов сложного состава.

Кроме того, супрамолекулярные комплексы ионов металлов представляют потенциальный интерес для создания перспективных катализаторов, которые могут отличаться высокой селективностью и полифункциональностью, поскольку использование больших молекулярных платформ может решить проблемы гомогенного катализа и иммобилизованных катализаторов.

Тема диссертации Елены Викторовны соответствует ряду приоритетных направлений фундаментальных и поисковых научных исследований, обозначенных в «Программе фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 г.г.)» по Направлению науки: «1.4. Химические науки. Основные научные задачи и ожидаемые прорывные результаты на 2021–2030 г.г.». В частности, 1.4.2.3. «Физико-химические основы синтеза функциональных материалов для различных областей современной техники». Тема диссертации отвечает Приоритетам и перспективам научно-технологического развития Российской Федерации, обозначенных в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 (с изменениями на 15 марта 2021 года).

Вышеизложенное определяет **актуальность** темы исследования, а также **научную и практическую значимость** диссертации Гусевой Елены Викторовны.

Оценка содержания диссертации

Диссертация, в целом, производит очень хорошее впечатление. Она логично построена, добросовестно выполнен эксперимент, хорошо осмыслен и описан. Для анализа удачно привлечена необходимая научная литература. Структура диссертации – традиционная.

Диссертация Гусевой Е.В. изложена на 381 страницах печатного текста и содержит 150 рисунков, 54 таблицы, состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, семи глав, заключения и выводов, списка литературы (449 наименования), трех приложений и актов испытаний.

Во введение приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, утверждений, составляющих научную новизну и практическую значимость, а также положений, выносимых на защиту. Кратко охарактеризована методология проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации. Материалы диссертации изложены в статьях (53 работы) журналов, рекомендованных ВАК РФ, а также рецензируемых в отечественных и международных научных базах.

Важно отметить, что в ходе выполнения исследований под руководством Гусевой Е.В. подготовлена и защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук. Исследования на отдельных этапах поддерживались грантом РФФИ №07-03-00863 (2007-2009г), программой фундаментальных исследований ПНИИ 23.12 (2011-2013г); хоздоговором №220-06 (2006-2010г), 10-тым республиканским конкурсом-грантом «50 лучших инновационных идей для РТ (2014г)». Результаты исследования отражены в курсе «Нанохимия» для бакалавров «ФГБОУ ВО КНИТУ».

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме исследования, показано, что пристальный интерес в настоящее время уделяется макрогетероциклам, в частности, функционализированным каликс[4]резорцинам (**KP**) и краун-эфирам (**CR**). Значительное внимание уделяется и гетероциклическим лигандам, среди которых особый интерес представляет молекулярная платформа на базе бензофураксана. Отмечено, что в настоящее время десятки ведущих лабораторий синтезируют и изучают свойства макрогетероциклов. Так, по данным Science Citation Index по состоянию на 2021–2025 гг. в среднем в год выходит более 6000 публикаций по этому направлению. В диссертации приведен ряд обзорных работ по химии и свойствам каликс[4]резорцинам (**KP**) и краун-эфирам (**CR**). Значительный интерес для определения состава и свойств новых соединений представляют также работы второй половины 20-го века.

Глава 2. Представлены характеристики применяемых при выполнении диссертации реагентов, объектов анализа, приведены методики синтеза. Описана аппаратура, используемая при проведении эксперимента, позволяющая проводить большое число независимых методов исследования, для того, чтобы судить о надежности и достоверности полученных результатов.

Методологический подход основан на разработке теоретических и практических основ методов синтеза и изучении влияния растворителей, используемых соединений МПГ, лигандов и донорных центров на процессы выделения стабильных твердых продуктов и установления функциональных свойств комплексов.

В диссертационной работе использовались высокоточные и взаимодополняющие физико-химические методы: тонкослойная хроматография ТСХ, элементный анализ (CHNPPtRh), дериватография TG/DTA/DTG, термогравиметрия/дифференциальная сканирующая калориметрия TG/DSC, масс-спектрометрия, в том числе MALDI TOF, кондуктометрия, дифракция рентгеновских лучей (XRD), рентгенофлуоресцентная спектроскопия (PtRh), электронная спектроскопия поглощения ЭСП, инфракрасная спектроскопия ИКС, спектроскопия комбинационного рассеяния СКР, спектроскопия ядерного магнитного резонанса ЯМР (^{31}P , ^1H , ^{13}C), спектроскопия электронного парамагнитного резонанса ЭПР, динамическое светорассеяние ДСР, кондуктометрия, волюмометрия, газовая хроматография, dilatометрия. Используются биотехнологические

методы (биodeградация нефти в присутствии комплексов и сульфатвосстанавливающих бактерий СВБ). Для определения структуры некоторых из синтезированных соединений или образуемых комплексных форм в растворе, а также для исследования свойств некоторых из каликс[4]резорцинов проводились квантово-химические расчеты методом функционала плотности и молекулярной механики.

Полученные Гусевой Еленой Викторовной результаты приведены и подробно описаны в главах 3-7.

В главе 3 проведена оценка 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.

Результаты исследований, представленные в данной главе, являются новым фактическим материалом, который важен при обсуждении таких аспектов как извлечение платины и родия из технологических растворов сложного состава с помощью вышеперечисленных макрогетероциклов. Кроме того, результаты работы по изучению взаимодействия хлоридов и аквахлоридов платины и родия с макрогетероциклами важны для развития общих модельных представлений о взаимодействии сложных систем, которые могут быть использованы во многих разделах химии.

Глава 4 посвящена влиянию растворителя и лигандов на состав продуктов в реакциях соединений родия(III) и диородия(II) с диэтоксифосфорилфункционализированным и аминоалкилфункционализированными каликс[4]резорцинами в ацетоне и этаноле. Основными объектами исследования является соединения аквахлориды и хлориды родия(III) ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В качестве дополнительного объекта для сравнения зависимости реакции от связей М-М, природы аннона и стерического фактора служил ацетатный кластер (RhII)₂ – (диакватетраацетат диородия (II) [$\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]). По результатам исследований взаимодействия **4** (тетраацетатный кластер (RhII)₂) с (каликс[4]резорцинам) **КР32–КР34** установлено, что реакции осуществляются без разрыва связей Rh–Rh с сохранением мостиковых ацетатных групп. Координация фрагментов [$\text{Rh}_2(\text{AcO})_4$] осуществляется по различным донорным центрам лигандов, что зависит от совокупности факторов, таких, как свойства растворителей и состояние лигандов (каликс[4]резорцин) **КР32–КР34** в растворителях, расположение аминоалкильных групп по отношению к плоскости молекулы каликс[4]резорцина, т.е. стерических и химических возможностей функциональных групп.

В пятой главе приведена сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия соединений родия с фосфорилсодержащими и азотсодержащими полифункциональными лигандами.

Объектами исследования в данной главе служили те же соединения, которые использовались в главе 4. В качестве лигандов для сравнения поведения соединений **1** ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и **4** ($[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) в реакциях с полифункциональными лигандами с разным уровнем организации молекул использовались производные **DB18CR6** (добензо-18-краун-6).

Установлено, что взаимодействия **1** ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) или **4** ($[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) с **CR5** (краун-эфиром) определяется свойствами растворителей и соотношением исходных веществ. Взаимодействия **1** ($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с **CR5** (краун-эфиром) происходит в этанольно-хлороформной среде и сопровождается образованием сложного блочного диамагнитного комплекса **19**. Присутствие в **CR5** (краун-эфире) трех типов кислородсодержащих донорных центров, различающихся по свойствам, приводит к дифференцированному комплексообразованию. А для эфирных и анизольных атомов кислорода типично связывание с кислотными фрагментами, в данном случае гидратированными протонами H_3O^+ , а анизольные атомы кислорода в соединении **19** в связывании не участвуют. Доказано, что соединение **19** представляет ионный комплекс **CR5** (краун-эфир) с ионами гидроксония, в котором хлорокомплексы Rh(III) связаны с экзоциклическими диэтоксифосфорильными фрагментами через кислород обеих фосфорильных групп молекулы **CR5** (краун-эфир). Подтверждено, что наличие связей ($\text{P}-\text{C}$) в молекуле **CR5** (краун-эфира) затрудняет его окислительную деструкцию и способствует выделению твердых комплексов родия с молекулами **CR5** (краун-эфира).

Глава 6 посвящена взаимодействию соединений родия(III) и диродия(II), платины(IV) с P(III)-производными каликс[4]резорцинов.

Известно, что среди многообразия органических и элементоорганических веществ, которые могут представлять интерес в качестве лигандов, выделяются фосфорорганические соединения и, в частности, соединения P(III), часто выступающие как регуляторы активности и стабильности каталитически активной частицы, благодаря бифильности атома фосфора.

В работе установлено, что независимо от используемого соединения платинового металла происходят внутрисферные превращения лигандов, индуцируемые растворителем и ионом платинового металла: при этом происходит гетеролитический разрыв одной из связей $\text{P}-\text{Ph}$ с отщеплением PhBr и превращениями группы $[\text{Ar}-\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ в **KP36** в группу $[\text{Ar}-\text{PPh}_2]$ с образованием лиганда (каликс[4]резорцин) **KP36'** и группы $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]^+\text{Br}^-$ в (каликс[4]резорцин) **KP37** в группу $[\text{Ar}-\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ с образованием лиганда **KP37'**. Установлено, что во всех комплексах металлодержащие координационные узлы располагаются внешнесферно по отношению к

каликсрезорциновым матрицам. Наблюдается сохранение фрагмента $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ при взаимодействиях как с (каликс[4]резорцин) **KP35**, так и (каликс[4]резорцин) **KP36–KP37**.

В седьмой главе рассматриваются перспективы практического использования синтезированных соединений.

Доказано, что перспективы практического использования новых соединений заложены в их функциональности. Для синтезированных соединений характерно разнообразие свойств: каталитические, антибактериальные и антиоксидантные; проведено прогнозирование фармактивности.

В рамках диссертационной работы Гусевой Елены Викторовны подробно приведены особенности функциональных свойств некоторых из синтезированных соединений на примере каталитической активности в реакциях гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты (ГДМК) и комплексно-радикальной полимеризации (КРП) мономеров винилового ряда, а также на примере бактерицидной (антибактериальной) активности при биодеградации нефти СВБ.

Выводы следуют из представленных экспериментальных материалов, обоснованы, логичны и являются достоверными.

Характеризуя диссертацию Елена Викторовна в целом, необходимо отметить, что это законченная научная работа, в которой автор теоретически обосновал и практически доказал новый подход к методам синтеза в неводных средах новых комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами – производными каликс[4]резорцинов, функционализированных заместителями с гетероатомами (O, N, P), **18CR6**, **DB18CR6** (дибензо-18-краун-6) и его C_{18} -производными с гетероатомами (N, P), **[DODNBF]²⁻** (5,7-диокси-4,6-динитро-бензофуроксан) ионом. При этом:

- синтезировано 43 соединения;
- установлены закономерности образования в зависимости от растворителя, иона металла, лигандов и донорных групп, которые важны для понимания процессов, происходящих в сложных многокомпонентных системах;
- сформулированы фундаментальные основы методов синтеза новых комплексных соединений родия и платины с **18CR6**, **DB18CR6** (дибензо-18-краун-6) и окта-2-гидроксэтилированным производным каликс[4]резорцина;
- изучена реакционная способность акватрихлорида родия(III) и диакватетраацетата диродия(II) с каликс[4]резорцинами, функционализированными арилдиэтоксифосфорильными или ариламинопалкильными группами;
- синтезированы новые комплексные соединения родия(III) и диродия(II) с C_{18} -производными **DB18CR6** (дибензо-18-краун-6), содержащими в каждом из

экзоциклических фениленовых фрагментах по одной дитоксифосфорильной или амино- или нитрогруппе.

О практическом значении - автором предложены принципиально новые подходы к применению для решения прикладных задач в области катализа, нефтепереработке, экологии, технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Результаты работы имеют фундаментальное значение в области неорганической и координационной химии платиновых металлов.

Разработана методология использования макрогетероциклов для глубокого извлечения платины и родия из растворов сложного состава. Установлена взаимосвязь между физико-химическими параметрами растворителей и эффективностью извлечения металлов в виде ацидохлорокомплексов родия (III) и платины (IV) либо ацетатных комплексов $(RhII)_2$. Установлена возможность использования родиевых комплексов каликс[4]резорцинов и платиновых комплексов краун-эфиров в качестве эффективных бактерицидов в присутствии СВБ *Desulfobacter* и даны рекомендации по применению (акты испытаний прилагаются).

Вместе с тем, к работе имеется ряд непринципиальных вопросов, требующих пояснения:

1. Известно, что в процессах переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы (МПГ) используют водные растворы, в каких областях возможно использование органических растворителей, которые рассматриваются в работе?
2. В работе установлено, что состав и строение продуктов реакции синтезированных в работе определяется свойствами растворителей (как один из факторов) при этом формирует разные по составу и строению комплексные соединения в этаноле и ацетоне. Каков принцип выбора растворителей и насколько по сравнению с другими параметрами реакций они определяют состав и строение КС?
3. В заключение – «показано, что на выход продукта (выделения в твердую фазу устойчивого продукта) влияют природа растворителя и его состав». Поясните более подробно эту зависимость.
4. В работе указано, что установлена значительная роль природы иона металла и показано различие продуктов реакции при использовании аквахлорида и хлорида платины (IV), акватрихлорида и хлорида родия (III). Разница должна быть однозначной. Необходимо уточнить именно «значительную роль»?
5. В работе приводится, что замена метильного на этильный радикал в аминогруппах производных каликс[4]резорцинов на комплексообразование и состав продуктов не

влияет, но может влиять на **магнитные** характеристики продукта. Уточните, как получены и доказаны эти характеристики?

6. В работе отмечается стабильность комплексов во время каталитического цикла. Получены оригинальные данные о кинетике процесса и даны рекомендации по оптимальным условиям проведения реакции. Уточните, оригинальные данные о кинетике и оптимальные условия реакции?

7. В диссертации приводится, что обнаружена **высокая** каталитическая активность комплексов дихлоропероксо-родия(III) на основе калликс[4]резорцинов, содержащих арилдифенилфосфиновые радикалы..... На сколько, высока каталитическая активность синтезированных соединений в сравнение с используемыми в данное время катализаторами?

8. В выводах - показано, что продукты полимеризации имеют узкое молекулярно-массовое распределение и низкий молекулярный вес. Области использования данного утверждения?

9. В работе показано, что определяющим фактором бактерицидной активности являются особенности комплексных соединений. Можно ли в данном случае говорить об аддитивном эффекте антибактериальной способности?

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления о работе.

Степень обоснованности научных положений и выводов Диссертация Гусевой Елены Викторовны является цельным завершённым исследованием, отличающимся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации – достоверны, а выводы и рекомендации – научно обоснованы. Полученные результаты, как уже указывалось выше, достаточно хорошо апробированы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Заключение. На основании рассмотрения материалов диссертации и автореферата считаю, что диссертационная работа Гусевой Елены Викторовны «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» является завершённой научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержит научную новизну, практически значимые результаты. В работе на основании выполненных автором исследований теоретически обоснован и практически доказан новый подход к методам синтеза в неводных средах комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами, способствуя тем самым получению новых материалов для широкого спектра технологий, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как крупное научное достижение в области неорганической химии.

Диссертационная работа Гусевой Елены Викторовны соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Гусева Елена Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия».

Официальный оппонент,

Д. г.-м. н. (25.00.05 - минералогия, кристаллография), профессор, зав. кафедрой неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

(ОмГУ им. Ф.М. Достоевского)

Контактная информация:

644077, г. Омск,

ул. Пр. Мира 55А

тел. +7 (3812) 26-81-99

e-mail: golovanoa2000@mail.ru



Голованова Ольга Александровна

29.09.26

Подпись О.А. Головановой заверяю

Ученый секретарь ученого совета

ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского»  О.С. Роголева



Вход. № 05-2789
« 26 » 01 2026 г.
подпись 