

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Костина Геннадия Александровича

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

Сочетание платиновых металлов и предорганизованных органических лигандов – это конечно же одна из наиболее интересных тем современной координационной химии. Интерес к подобным соединениям обусловлен и разработкой новых методов разделения платиновых металлов и созданием новых систем гомогенного катализа на основе платиноидов. Методы молекулярного распознавания, основанные на применении макрогетероциклов, уже активно используются в практической деятельности, в том числе и в технологии аффинажа платиноидов из вторичного сырья. Эти же технологии могут быть использованы для разработки комбинированных методов анализа с предварительным концентрированием платиноидов. Производные рутения, палладия и родия с предорганизованными фосфорорганическими лигандами или карбенами отмеченные двумя Нобелевскими премиями (2001 и 2005 года) нашли свое коммерческое применение в реакциях тонкого органического синтеза. Все это говорит о том, что тематика работы, выполненной в области соединений платиновых металлов с такими лигандами, как краун-эфиры и функционализированные каликс-резорцины безусловно представляет научный интерес. При этом необходимо отметить, что несмотря на огромное количество работ, связанных с макроциклами разной природы, платиновые металлы в этой области представлены достаточно ограничено. В первую очередь это обусловлено кинетической инертностью их соединений и каталитической активностью, что зачастую приводит к получению сложных трудноразделяемых смесей и ограничивает возможности исследователя. В связи с этим синтез и исследование подобных соединений, а также поиск областей их возможного практического использования безусловно **определяет актуальность работы.**

Объем и структура работы. Работа представлена на 381 странице, содержит 150 рисунков и 54 таблицы, количество цитируемой литературы – 449 ссылок. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл. 4-7), заключения, списка литературы и приложений (58 страниц).

В общей сложности различными методами в работе охарактеризовано более 40 новых комплексов платины и родия с краун-эфирами (18-краун-6, дибензо-19-краун-6) их производными с фосфорильными группами, а также каликс[4]резорцинами с различными заместителями. Определены некоторые закономерности образования искомых соединений в зависимости от свойств лиганда, растворителя и используемого исходного соединения платинового металла. Поскольку макроциклические лиганды, использованные в работе, склонны к ассоциации в растворах, достаточно большая часть работы посвящена исследованию подобных ассоциатов, в том числе методов DLS. Из наиболее интересных моментов диссертации можно отметить следующие. 1. Раскрытие краун-эфирных циклов в присутствии комплексов платины. Дециклизация краун-эфиров не является абсолютно новой, впервые подобные реакции были обнаружены в конце прошлого века в присутствии достаточно сильных кислот Льюиса, например, хлорида циркония. Однако процессы дециклизации, промотируемые платиновыми комплексами, обнаружены в диссертации впервые. 2. Высокая каталитическая активность комплексов родия (III) с амино- и фосфин-содержащими каликс[4]резорцинами является не только важным научным результатом работы, но и может послужить основой для создания новых эффективных гомогенных катализаторов гидрирования/дегидрирования. **Все вышесказанное определяет научную новизну работы.**

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены некоторые закономерности образования комплексов платины (II, IV) и родия (II, III) с пятью краун-эфирами и каликс[4]резорцинами, в том числе функционализированными N,P,O-донорными группами. Показана взаимосвязь между физико-химическими параметрами использованных растворителей и выходом, а также строением образующихся соединений. Показано, что супероксидные комплексы родия с амино- и фосфин-модифицированными каликс[4]резорцинами являются эффективными катализаторами реакции дегидрирования муравьиной кислоты и могут быть использованы как катализаторы полимеризации винилацетата и метилметакрилата. В обоих случаях рекомендованы оптимальные условия проведения каталитического процесса, которые позволяют достигать максимального ТОФ в реакции дегидрирования и узкого молекулярно-массового распределения в реакции полимеризации. Установлено, что ряд комплексов родия (III) с исследованными каликс[4]резорцинами, а также комплексов Pt (IV) с краунэфирами являются эффективными бактерицидами для сульфатовосстанавливающих бактерий. На реальных нефтях Ромашкинского месторождения совместно с ООО «НПЦЭК» проведены соответствующие испытания (акты приложены).

Методология и методы исследования основываются на комплексном подходе с использованием масс-спектрометрии, ИК- и КР-спектроскопии, электронной спектроскопии, термических методов анализа, мультаядерной (^{13}C , ^{31}P , ^1H) ЯМР спектроскопии, ЭПР, динамического светорассеивания, элементного анализа. В ряде случаев для дополнительного обоснования структурных формул проведены квантово-химические расчеты. В целом комплекс методов, разносторонне и перекрестно описывающий происходящие процессы и их продукты выглядит достаточно полноценным и определяет достоверность полученных результатов.

Автореферат диссертации полностью отражает ее основное содержание.

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие замечания.

1. Во введении автор в первую очередь обуславливает актуальность работы возможностью использования макроциклических лигандов в процессах разделения платиноидов. Этому же посвящена и достаточно большая часть литературного обзора (1.4), где довольно детально рассмотрены способы извлечения платиноидов с помощью MRT технологий и их преимущества. Тем не менее, классический осадительный аффинаж платиноидов также имеет свои преимущества, о которых стоило бы упомянуть. А учитывая направленность диссертационной работы, возможно стоило бы более сконцентрироваться на ее актуальности, обусловленной свойствами полученных соединений. Поскольку весь синтез, выполненный в работе, проводился в осушенных растворителях, переносить эти данные на экстракционные системы можно лишь с большой осторожностью.
2. В синтетической части автор использует для получения комплексов платиноидов достаточно нетривиальные исходники – осушенный трихлорид родия и осушенную H_2PtCl_6 . С чем связана необходимость дополнительного осушения соответствующих гидратов, какое количество воды остается после осушения? Проводились ли эксперименты с коммерческими реагентами без осушения?
3. Для соединений родия и платины одним из наиболее информативных методов является ЯМР на ядрах металлов, тем более что природные изотопы ^{103}Rh и ^{195}Pt обеспечивают достаточно высокую чувствительность уже при 10^{-2} – 10^{-1} М. Однако в работе этот метод практически не использовался.
4. К большому сожалению, в работе отсутствуют данные РСА, хотя, например, для соединения 6b в экспериментальной части в явном виде указано, что выросли мелкие кристаллы.

5. Образование супероксидных комплексов родия (III) (соединение 32) может быть связано с фотохимической активацией (см. например, New J. Chem., 2018, 42, 15231—15236) и безусловно должно приводить к образованию парамагнитных центров. Рассматривалась ли автором возможность проведения синтезов в условиях защиты от света?
6. Насколько конформационно-подвижными являются использованные в работе каликсрезорцины? Можно ли с уверенностью говорить о том, что исходные конформации лигандов будут сохраняться при образовании комплексных частиц?
7. Большая часть таблиц и рисунков, посвященных термическому анализу (табл. 6,7,14,15,17 рис. 88 и др.), содержит расчетные данные потери массы. В том числе и расчетные данные для отдельных стадий. Однако продукты, соответствующие расчетной потере массы, не всегда упомянуты в тексте. Чему соответствуют эти расчетные значения, например, в табл. 14, 15? Каким образом охарактеризованы конечные продукты термолиза? Дело в том, что для сложных металл-органических объектов термолиз зачастую приводит к образованию аморфного углерода, наличие которого завышает конечную массу, а определить его содержание без дополнительного анализа достаточно проблематично. Можно ли предполагать, что продуктами термолиза во всех случаях являются платиноиды, частично загрязненные аморфным углеродом?
8. В экспериментальной части стоило бы привести структурные формулы используемых органических лигандов. Они присутствуют в главах 4-7, однако не помещали бы и в экспериментальной части, поскольку по строгому номенклатурному названию каликс[n](резорцинов)аренов воспроизвести структурную формулу достаточно проблематично.
9. К сожалению, в тексте диссертации присутствует ряд ошибок, жаргонизмов, неточностей, либо неясных формулировок. Например, стр. 100, табл. 4, растворитель указан Me_2CN , скорее всего это ацетонитрил; стр.119, «растворители (MeNO_3 , MeCN)», скорее всего первый из них – это нитрометан MeNO_2 ; стр. 141 – «макроцикла $\text{K}[3]\text{P}30$ », скорее всего это все-таки $\text{K}[4]\text{P}30$; стр. 98, новое обозначение DB18CR6CR - это все еще дибензо-18-краун-6 DB18CR6 или уже нечто другое; стр. 140 – «высокополяризованная линия» СКР – из чего следует вывод о высокой поляризации; стр. 147, рис. 49с – если по оси ординат отложена оптическая плотность D , тогда почему она в процентах?; аналогично рис. 110, где по оси ординат обозначение $A\%$; растворитель вместо растворитель – стр. 338; стр.

202 – ошибка в ссылке 338; рис. 35, стр. 108 – действительно ли $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2-}$ является дианионом; стр. 134, табл. 20 – «свойства продукта – продукт», что имел ввиду автор?; стр. 123 – для сильно восстановленной хлоридной системы Pt^{II} , а бывает слабо восстановленная Pt^{II} ?; стр. 111 – обсчета, наверное корректнее было бы обработки; стр. 6 – химиков-комплексистов. На части термограмм (рис. 120, рис. 88, рис. 96, рис. А45) по оси ординат отложена масса (а не процент потери массы), что затрудняет понимание.

Стоит отметить, что вышеизложенные замечания определенным образом затрудняют прочтение диссертации, однако в конечном счете не влияют на смысл принципиальных ее результатов, которые вполне соответствуют диссертационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук. Исходя из всего вышесказанного можно заключить, что диссертация соответствует пунктам 1,5,7 паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа Гусевой Елены Викторовны является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, а именно закономерности образования комплексов краун-эфиров и каликс[4]резорцинов с платиновыми металлами, а также научное обоснование для создания новых каталитических систем на основе комплексов родия с каликс[4]резорцинами, которые в совокупности можно квалифицировать как научное достижение в области координационной и супрамолекулярной химии.

Таким образом, работа соответствует критериями п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор – Гусева Елена Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени доктор химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия), доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3.

e-mail: kostin@niic.nsc.ru

Тел. +7 (909) 534-37-23



Костин Геннадий Александрович

26.01.26

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧ. СЕКРЕТАРЬ ИНХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
"26" 01 2026

Вход. № 05-8804
« 28 » 01 2026 г.
подпись