

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Диссертационная работа Гусевой Елены Викторовны посвящена системному исследованию закономерностей комплексообразования соединений родия и платины с макроциклическими лигандами, такими как каликс[4]резорцинами и краун-эфирами. Актуальность выполненного исследования определяется несколькими взаимосвязанными факторами. Во-первых, платиновые металлы, в частности, родий и платина, играют ключевую роль в современных каталитических процессах, технологиях переработки сырья и экологически ориентированных химических производствах. Во-вторых, макроциклические лиганды, такие как каликс[4]резорцины и краун-эфир, представляют собой перспективные платформы для направленного управления координационным окружением металлов и формирования соединений с заданными свойствами. Возможность разнообразной функционализации делает их особенно ценными для создания новых координационных систем с целенаправленной каталитической, сенсорной или фотофизической активностью. В-третьих, изучение комплексообразования в неводных средах является актуальным направлением современной координационной химии, поскольку расширяет представления о формах существования и реакционной способности комплексов платиновых металлов.

Несмотря на наличие значительного количества работ, посвящённых отдельным аспектам химии родия и платины, комплексное исследование влияния природы исходных соединений металлов, типа функционализации макроциклических лигандов и роли растворителей на формирование устойчивых твердофазных комплексов требует дальнейшего изучения в связи со сложностью и многообразием факторов, определяющих процессы комплексообразования. Представленная работа способствует более полному пониманию закономерностей формирования устойчивых твердофазных комплексов родия и платины с макроциклическими лигандами. В этом контексте представленная

диссертационная работа является актуальной и вносит вклад в современное развитие координационной химии.

Диссертационная работа Гусевой Е. В. изложена на 381 странице машинописного текста, включает **введение, семь глав, заключение, список литературы (449 источника) и приложения**, содержит значительное количество таблиц и рисунков. Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту. В **первой главе** приведён развернутый аналитический обзор литературных данных, посвящённых особенностям строения каликс[4]резорцинов и краун-эфиров, их физико-химическим свойствам, реакциям комплексообразования с макроциклическими лигандами, а также каталитическим и биологическим свойствам комплексов. Показано современное состояние проблемы и обоснован выбор направления исследования. **Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования. Подробно изложены методики синтеза исходных соединений и комплексов, приведены условия экспериментов и использованные физико-химические методы анализа, что позволяет корректно интерпретировать экспериментальные данные. Содержательная часть диссертации (**главы 3–7**) соответствует заявленным целям и задачам. **Главы 3-6** логично разделены по объектам исследования. В **третьей главе** рассмотрено взаимодействие 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с соединениями Rh(III) и Pt(IV) в различных органических растворителях. Показано влияние растворителя, природы лиганда и иона металла на образование координационных комплексов, включая трудноразделимые многокомпонентные продукты и устойчивые тетраядерные металлокавитанды родия. **Четвёртая глава** посвящена описанию взаимодействий акватрихлорида родия (III) с РО- и N(III)-производными каликс[4]резорцинов в ацетоне и этаноле. Показано образование координационных полиэдров различного строения, зависящих от свойств растворителя и электронной подвижности матрицы. Отмечена роль каликсрезорциновой матрицы в стабилизации степени окисления родия за счёт избытка π -электронной плотности, которая частично передаётся на орбитали металла или способствует фиксации пероксид-ионов. Следующая глава (**глава 5**) также акцентирует внимание на фосфор- и азотсодержащих лигандах, а именно производных бифенил-18-краун-6. **Шестая**

глава посвящена изучению реакций соединений родия(III), диродия(II), платины(IV) с R(III)-производными каликс[4]резорцинов. Отмечена актуальность изучения таких лигандов, в связи с тем, что атом фосфора в фосфинсодержащей группе появляется сверхобъемный заместитель, который может создавать необычные стерические эффекты.

Важно отметить, что при изучении продуктов реакции был использован комплексный подход, который задействует широкий ряд спектральных методов (ЭСП, ИК-, КР-, ЯМР, ЭПР спектроскопия), масс-спектрометрию, элементный анализ, в ряде случаев был применен метод рентгеновской дифракции, исследована термическая стабильность и электропроводность растворов. Совокупность полученных данных позволила всесторонне охарактеризовать исследуемые соединения, выявить ключевые структурные особенности и оценить координационное окружение металлов в комплексах; несмотря на отсутствие данных рентгеноструктурного анализа, это обеспечивает достоверное определение состава и стехиометрии комплексов. Хотелось бы отметить детальный анализ ИК-спектров, который подтвердил наличие всех характерных сигналов связей в предложенных структурах.

В **седьмой главе** представлены результаты исследования прикладных свойств синтезированных соединений, включая их каталитическую активность в реакциях дегидрирования муравьиной кислоты и радикальной полимеризации, а также бактерицидную активность. Обсуждена связь между строением комплексов и проявляемыми функциональными свойствами.

Таким образом, в диссертации представлен значительный объем экспериментального материала, включающий синтез широкого ряда комплексных соединений, их физико-химическую характеристику и исследование функциональных свойств. Автору удалось продемонстрировать взаимосвязь между структурой синтезированных комплексных соединений и их физико-химическими и функциональными свойствами, выявить закономерности их образования в различных средах и показать потенциал новых соединений в качестве каталитических и бактерицидных систем.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в получении автором совокупности новых экспериментальных и обобщающих результатов, расширяющих существующие представления о реакциях соединений родия и платины с макроциклическими лигандами. Впервые разработаны теоретические и экспериментальные подходы к синтезу 43 новых

устойчивых комплексных соединений родия и платины с многофункциональными лигандами: производными каликс[4]резорцинов и функционализированных краун-эфиров в неводных средах. Установлены закономерности образования трудноразделимых смесей, формирования координационных полиэдров и многокомпонентных комплексов в зависимости от природы металла, лигандов и растворителей, включая образование тетраядерных металлокавитандов и катионных комплексных структур с различной ядерностью. Продемонстрированы реакции взаимодействия лигандов с Rh(III), (Rh(II))₂ и Pt(IV), включающие внутрисферные превращения функциональных групп, образование резорцид-радикалов и стабилизацию электронного состояния металлов, что позволило синтезировать сложные координационные структуры. Обоснованы структуры и электронные состояния полученных комплексов данными ЭСП, ЭПР, ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии и квантово-химическими расчетами. Показано, что полученные комплексы проявляют функциональные свойства различной природы: каталитическую активность в реакциях дегидрирования и полимеризации, а также бактерицидное действие по отношению к сульфатовосстанавливающим бактериям.

Выводы и положения, сформулированные в диссертации, являются **обоснованными и достоверными**, что подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов; привлечением квантово-химических расчётов для подтверждения структурных предположений; согласованностью полученных результатов с данными литературы. Апробация результатов в виде публикаций в рецензируемых журналах и докладов на российских и международных конференциях дополнительно подтверждает научную состоятельность полученных результатов. Автором представлен список работ, опубликованных по теме диссертации, который включает 65 статей, из которых 51 статья в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по группе научных специальностей 1.4. Химические науки.

При прочтении диссертационной работы возникли некоторые **вопросы и замечания**:

1. Следует отметить, что в ряде разделов диссертации встречаются повторяющиеся фрагменты текста, главным образом во вводных частях глав и при описании используемых методов. Так, например, описание роли

сульфатовосстанавливающих бактерий в процессах биокоррозии и ухудшении качества нефти за счёт образования сероводорода и углеводородов с двойными связями приводится как в обзорной части диссертации (с. 19–20), так и дублируется на стр. 56, затем на стр. 57. Аналогичное дублирование наблюдается при обосновании актуальности исследований бактерицидных свойств родиевых комплексов: сходные аргументы и формулировки приводятся во введении (с. 15–17) и во вводной части главы 7 (с. 260–262). На странице 247 говорится о том, что «каталитический механизм действия комплексов родия, содержащих каликсрезорциновую структуру, будет несколько иным, чем в ранее представленных работах» и сразу же на следующей странице эта фраза вновь повторяется. Есть некоторые редакционные ошибки, например проблемы с литературными ссылками на стр. 202, 269. *Данный факт не снижает научной ценности работы*, однако некоторую редакционную оптимизацию текста можно было бы считать целесообразной.

2. При обсуждении влияния растворителей на протекающие реакции и природу целевых продуктов в тексте отмечены диэлектрическая проницаемость ДП (ϵ) и полярность (μ) (Стр. 95, 110, 191). Так, например, в таблице 5 представлены значения μ для ряда растворителей, однако здесь было бы более корректно говорить о дипольном моменте как одной из мер полярности. В связи с этим, представляется интересным уточнить, рассматривал ли автор возможность интерпретации влияния растворителя с использованием более широкого ряда параметров полярности среды (такими как, параметры Димрота – Рейнхардта, Камлета–Тафта), и в какой степени их применение могло бы повлиять на интерпретацию полученных результатов. Здесь же справедливо отметить, что в списке сокращений представлен корректный термин « μ – дипольный момент, D».

3. В экспериментальной части диссертации описано получение в ряде случаев двух продуктов в рамках одного синтеза. При этом в тексте не приведена информация об использовании хроматографических методов разделения. В связи с этим хотелось бы уточнить, каким образом осуществлялось разделение продуктов и контроль их индивидуальности.

4. Следует отметить, что интерпретация спектральных изменений, представленных на рисунке 49с (стр. 147), осложняется высокой оптической плотностью образцов ($A \approx 2-3$), что может приводить к искажениям формы полос и требует осторожности при обсуждении экситонных эффектов в

растворе. В связи с этим возникает вопрос, учитывал ли автор возможное влияние высокой оптической плотности при анализе спектров и проводились ли измерения при меньших концентрациях для подтверждения сделанных выводов.

5. В связи со сложностью структуры объектов исследования, хотелось бы озвучить в качестве рекомендации пожелания по представлению данных ЯМР спектроскопии, которые в диссертации представлены в основном в тексте в виде перечисления химических сдвигов сигналов с их отнесением. Было бы гораздо информативнее представлять спектры ЯМР на рисунках вместе со структурами лигандов и продуктов с соответствующим отнесением сигналов, как это часто практикуется в научных публикациях по схожей тематике [Kollár, L.; Kovács, A.; Kégl, T.; Huszthy, P.; Pongrácz, P., Coordination chemistry of platinum(II) and rhodium(I) complexes containing chiral monophosphacrown ether ligands. *Inorganica Chimica Acta* 2021, 522, 120348, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120348>, Kim, S.; Oh, J.; Park, K.-M.; Lee, S. S.; Park, I.-H., Homo- and Heteromultinuclear Pseudocapsules Assembled from Calix[6]-mono-crown-5 and Alkali Metal Ions. *Inorganic Chemistry* 2023, 62 (22), 8692-8699. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00875>]. Такое представление более наглядно и снимает некоторые вопросы по структуре целевых соединений. Отмечу, что для некоторых комплексов приведены ЯМР спектры в виде рисунков в приложении. Однако иногда не полностью проиллюстрированы и, например, такая интересная область проявления протонов $(\text{H}_3\text{O})^+$: 10.87 уш. с (6H , H_3O^+) для комплекса 19 отсутствует на рисунке А 29.

6. На стр. 354 в таблицах представлены результаты прогноза фармакологической активности комплексов 30 и 31, со ссылками на работы автора. В связи с приведенными данными возникает вопрос по методике прогнозирования и её точности. Какие общие принципы и подходы используются при прогнозировании биологической активности соединений, какие структурные характеристики молекул при этом учитываются? Если прогноз основан на обучающей выборке, то каким образом обеспечивается достоверность предсказаний для новых комплексов?

Высказанные замечания и возникшие вопросы не снижают положительного впечатления от представленной работы. Диссертация содержит логически последовательное изложение материала, включает оригинальные экспериментальные и теоретические результаты. **Автореферат полностью отражает содержание диссертации.** А работа соответствует паспорту научной

специальности ВАК 1.4.1. Неорганическая химия (хим. науки), п. 1, 2, 5, 7, 8. На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Гусевой Е.В. «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой разработаны теоретические положения в области получения соединений родия и платины с полифункциональными лигандами, потенциально применимых в каталитических и бактерицидных системах, что в совокупности позволяет квалифицировать полученные результаты как научное достижение в области неорганической химии комплексных соединений металлов платиновой группы; по актуальности, новизне, научному значению полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842) в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химии.

Официальный оппонент:

Бичан Наталия Геннадьевна, доктор химических наук по специальностям по специальностям 1.4.4. Физическая химия, 1.4.1. Неорганическая химия

Заведующий лабораторией научно-исследовательского отдела 2 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Адрес: 153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1, ИХР РАН

Электронный адрес: bng@isc-ras.ru
Телефон: +7(4932)336990

Вход. № 05-8810
« 02 » 02 2026 г.
подпись *Бичан*



Подпись Бичан Н.Г. заверяю
Ученый секретарь ИХР РАН
кандидат химических наук
Иванов Константин
Викторович

