

ОТЗЫВ

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

На протяжении многих лет металлы платиновой группы (МПГ) и соединения МПГ поражали воображение химиков-исследователей и служили толчком развития координационной и неорганической химии. Исследования по разработке методик синтеза новых полифункциональных макроциклических металлосодержащих систем перспективны для создания новых материалов на их основе (композиты, катализаторы и т.д.) для разных областей народного хозяйства, в том числе, высокотехнологичных. Родий и его соединения наряду с другими МПГ, например, платиной обладают уникальными химическими и функциональными характеристиками, что также подтверждает *актуальность* темы исследования.

Задачи, которые рассматриваются в работе, интересны с точки зрения *фундаментальных исследований и возможных практических применений*. Автором работы, Гусевой Еленой Викторовной, разработаны методики синтеза супрамолекулярных комплексных соединений родия(III), диродия(II) и платины(IV) с производными каликс[4]резорцинов и краун-эфиров в неводных средах, сочетающих свойства молекулярных рецепторов и комплексообразователей. Продемонстрировано влияние природы исходных соединений металлов, функциональных групп лигандов и свойств растворителей на состав и строение твердофазных продуктов. В частности, показана возможность образования соединений различной пространственной организации, которая связана с конкуренцией между ионами металлов и молекулами растворителя за связывание донорных центров и способности каликс[4]резорцина к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности, формируются координационные полиэдры различной n-ядерности с разным составом и строением независимо от типа входящих функциональных групп с одним и тем же лигандом в ацетоне и этаноле. Отмечено сохранение кластеров диродия(II) в выделенных комплексах.

Доказательно продемонстрирован синтетический потенциал супрамолекулярных квазифосфониевых солей как лигандов, склонных к внутрисферным превращениям под влиянием ацетона и ионов Rh^{III} , $(Rh^{II})_2$, Pt^{IV} .

Выявлено, что наличие связей P–C затрудняет окислительную деструкцию дибензо-18-краун-6, содержащего в каждом из экзоциклических фениленовых фрагментах по одной диэтоксифосфорильной группе в реакциях с Rh^{III} , и позволяет выделить продукт в твердом виде в отличие от C_{Ar} -производных дибензо-18-краун-6, содержащих нитро- или аминогруппы. Для кластера $(Rh^{II})_2$ твердые продукты выделены со всеми тремя C_{Ar} -производными дибензо-18-краун-6.

Показана разница во взаимодействиях хлоридов и аквахлоридов родия(III) и платины(IV) с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в неводных средах. С помощью окта-2-гидроксиэтилированного каликс[4]резорцин выделено в твердую фазу стехиометрическое соединение родия(III), которое представляет тетраядерный симметричный диамагнитный металлокавитанд с шестикоординационной конфигурацией родия(III).

Установлено образование катионных комплексов краун-эфиров с ониевыми ионами или молекулами воды со стехиометрическим составом в присутствии безводных ацетонитрила и дихлорэтана при взаимодействиях 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквахлоридом платины(IV). При этом отмечено, что в реакциях 18-краун-6 с тетрахлоридом платины в безводных нитрометане и ацетонитриле наблюдается параллельное образование двух типов продуктов: катионных комплексов 18-краун-6 с ониевыми ионами и катионных комплексов платины с подандами. Последние образуются при раскрытии и расщеплении 18-краун-6. Анионная часть выделенных продуктов представлена моно- и/или полиядерными хлорокомплексами платины.

В работе представлены данные по возможности практического применения: изучена каталитическая активность ряда комплексов в реакциях гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты и полимеризации виниловых мономеров, а также бактерицидная активность соединений по отношению к сульфатвосстанавливающим бактериям на примере процесса биodeградации нефти.

Автореферат в целом отражает структуру и содержание диссертационной работы, основные положения, выносимые на защиту, и выводы, сформулированные автором.

При чтении Автореферата возникают вопросы и замечания:

- 1) в Автореферате не обсуждается кинетическая инертность комплексообразователей – ионов платиновой группы, что, в ракурсе данной работы, весьма важно, как минимум в двух аспектах: 1) в кинетических параметрах синтеза (особенно для разных растворителей) и, 2) в практических приложениях – от катализа (выводы 7 и 8) до фармпрепаратов (вывод 9);
- 2) в п.1 (с.3) в решаемых задачах фигурирует, в частности, «...выявление влияния растворителей...»; однако, встречаем лишь общие фразы - С.2 «Важную роль в реакциях соединений родия и платины ... играют свойства растворителей (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, наличие протолитических свойств), С.5 «Установлена взаимосвязь между физико-химическими параметрами растворителей (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, протолитические свойства) и эффективностью извлечения металлов в виде...» и т.д. Не обсуждаются ни донорные, ни акцепторные, ни стерические свойства растворителей, что важно для прогнозирования взаимодействий в подобных системах;

- 3) возникает вопрос: какова причина сохранения тетраацетатного кластера диродия(II) в реакциях с каликс[4]резорцинами?
- 4) С.12, - неоднозначное выражение «...При этом данные ЭСП... указывают на сильно восстановленную хлоридную систему Pt^{II}...»

Отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку выполненной работы.

Исходя из содержания автореферата, по уровню публикаций, актуальности, новизны, научной и практической значимости результатов и объему проведенных исследований, считаю, что диссертация «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» отвечает требованиям ВАК (критериям, установленным пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, в ред. от 16.10.2024 г.):, 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 за новые, научно-обоснованные, экспериментальные и теоретические результаты, которые, безусловно, являются значительным вкладом в развитие координационной химии металлов платиновой группы.

Девятков Федор Владимирович

доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия),

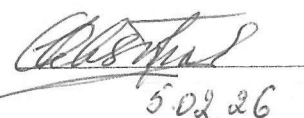
профессор, профессор кафедры неорганической химии

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

ул. Кремлевская, д.18, корп.1, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420008,

E-mail: fdevyatov@yandex.ru

Тел. +7 (843) 2337796


5.02.26

Я, Девятков Федор Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Вход. № 05-8827
« 09 » 02 2026 г.
подпись 