

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени доктора наук аттестационное дело № _____ решение диссертационного совета от 17.02.2026 г. № 1

О присуждении Гусевой Елене Викторовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Комплексные соединения родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах: синтез, свойства, области применения» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 11.11.2025 г. (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защита диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Гусева Елена Викторовна, 20.02.1961 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Синтез и свойства комплексных соединений Pt(IV) с краун-эфирами (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6)» по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия защитила в 2004 году в диссертационном совете Д 212.080.03 на базе Казанского государственного технологического университета. Работает доцентом кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена без научного консультанта.

Официальные оппоненты:

– **Костин Геннадий Александрович** – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория химии редких платиновых металлов, главный научный сотрудник;

– **Бичан Наталия Геннадьевна** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, лаборатория синтеза и реакционной способности металлопорфиринов в растворах, заведующий лабораторией;

– **Голованова Ольга Александровна** – доктор геолого-минералогических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», кафедра неорганической химии, заведующий кафедрой, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), в своем положительном отзыве, подписанном ведущим научным сотрудником лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, доктором химических наук, доцентом Белоусовым Олегом Владиславовичем, указала, что полученные новые результаты имеют научную ценность для теоретических исследований в области синтеза и установления закономерностей образования комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами в неводных средах для развития научных основ процессов, происходящих в сложных многокомпонентных системах, а также практическую значимость для решения прикладных задач в области катализа, нефтепереработки, экологии, технологии редких и рассеянных элементов. Результаты работы имеют фундаментальное значение в области неорганической и координационной химии платиновых металлов. 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), диоксидинитробензофураксан 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, указанных выше. 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 действующий редакции)). Автор работы, Гусева Елена Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соискатель имеет 206 опубликованных работ, из них по теме диссертации – 93, в том числе: 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, 3 статьи в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам научных специальностей, 9 статей в других источниках и 30 тезисов докладов на конференциях различного уровня. Авторский вклад соискателя составляет около 83 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. **Гусева, Е. В.** Комплексы родия(III) с N-функционализированным каликс[4]резорцином / **Е. В. Гусева**, В. И. Морозов, Т. Т. Зинкичева, А. Д. Волошина, Е. И. Гришин // Журнал общей химии. – 2012. – Т.82. – № 8. – С. 1233-1243 [**Guseva, E. V.** Complexes of Rhodium(III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol / **E. V. Guseva**, V. I. Morozov, T. T. Zinkicheva, A. D. Voloshina, E. I. Grishin // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – V. 82. – N 8. – P. 1323-1333] (*№819 из Перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, действующего до 30.06.2015 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1; уровень в «белом списке» – 2; уровень в «белом списке» (ЕГПНИ) русской версии журнала – 1*)

2. **Гусева, Е.В.** Комплексообразование родия и платины с Р-функционализированными каликс[4]резорцинами / **Е.В. Гусева**, Т.М. Буслаева, В.К. Половняк // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 7.– С. 908-916 [**Guseva, E.V.** Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcins / **E.V. Guseva**, Т.М. Buslaeva, V.K. Polovnyak // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. –V. 60, N. 7. – P. 823-831] (*№817 из Перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, действующего до 30.06.2015 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1; уровень в «белом списке» – 2; уровень в «белом списке» (ЕГПНИ) русской версии журнала – 1*);

3. **Гусева, Е.В.** Комплексообразование родия(II) с N-функционализированными каликс[4]резорцинами / **Е.В. Гусева**, Т.М. Буслаева, В.К. Половняк // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1490-1499 [**Guseva, E.V.** Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine / **E.V. Guseva**, Т.М. Buslaeva, V.K. Polovnyak // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V.61, N.11. – P. 1436–1444] (*№203 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 17.02.2016 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1; уровень в «белом списке» – 2; уровень в «белом списке» (ЕГПНИ) русской версии журнала – 1*);

4. **Guseva, E.V.** Complexes of Rhodium and Platinum with 4,6-dinitro-5,7-dihydroxybenzo[1,2-c][1,2,5]oxadiazole 1-oxide / **E.V. Guseva**, Т.М. Buslaeva // Inorganica

Chimica Acta. – 2017. – V.455. – P. 455-464 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1; уровень в «белом списке» – 2);

5. **Гусева, Е.В.** Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh^{III} на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты // **Е.В. Гусева, Е.В. Фесик, А.В. Потапова** // Макрогетероциклы. – 2022 – Т.15 – №. 3 – С. 195-203 [**Guseva, E.V.** Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh^{III} Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid // **E.V. Guseva, E.V. Fesik, A.V. Potapova** // Macroheterocycles. – 2022. – V.15. – N.3. – P. 195–203] (№707 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования по состоянию на 22.10.2021 г.; согласно международной классификации – Q4; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K2; уровень в «белом списке» – 2; уровень в «белом списке» (ЕГПНИ) – 1).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» **Бойцовой Т.Б.**; доктора химических наук, профессора, профессора кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» **Девятова Ф.В.**; кандидата технических наук, доцента, и.о. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» **Колесникова А.В.**; кандидата технических наук, доцента института перспективных материалов и технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» **Пуховой О.Е.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» **Салищевой О.В.**; доктора химических наук, доцента, профессора кафедры материаловедения и физико-химии материалов ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» **Трофимова Е.А.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» **Шакировой О.Г.**

Все отзывы **положительные**. Имеются 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} ...» (**Девятов Ф.В.**); 1. Насколько актуально использование реакций комплексообразования с каликс[4]резорцинами и краун-эфирами для других металлов платиновой группы? 2. Каким образом определяли количество воды в исходных соединениях – предшественниках МПГ для синтеза комплексных соединений? 3. Как объяснить различный выход продукта в синтезах с МПГ (Rh, Pt – пример таблица 1, продукт 13 выход – 22%, а продукт 12 – выход 71%) (**Колесников А.В.**); 1. В автореферате продемонстрированы выдающиеся каталитические свойства ряда изученных комплексов (например, соединений 26, 32) в модельных реакциях. В заключительной части было бы полезно более конкретно сформулировать наиболее перспективные, с точки зрения автора, направления их промышленного применения, например, в процессах тонкого органического синтеза или получения функциональных полимерных материалов; 2. В работе показано, что ТОФ новых катализаторов на 1-2 порядка превышает показатели для систем без макроциклического лиганда. Для более полной оценки их потенциала было бы полезно также кратко сравнить полученные значения ТОФ с наилучшими современными каталитическими системами на основе родия, описанными в мировой литературе за последние 5-7 лет (**Трофимов Е.А.**); 1. В ряде случаев при обсуждении состава и строения комплексных соединений используется преимущественно спектроскопическая аргументация, тогда как сведения о возможности подтверждения структур методами рентгеноструктурного анализа либо причинах его ограниченного

применения не приводятся; 2. При анализе влияния природы растворителя на процессы комплексообразования основное внимание уделено качественному сопоставлению свойств сред (протонные/апротонные, полярность, координирующая способность), в то время как количественные корреляции между физико-химическими параметрами растворителей и характеристиками образующихся комплексов представлены в обобщённом виде; 3. Представленные данные по каталитической активности новых комплексных соединений носят убедительный характер, однако в автореферате сравнительный анализ с литературными данными ограничивается отдельными показателями (TOF), без детального обсуждения условий проведения реакций и устойчивости каталитических систем; 4. При рассмотрении биоцидных свойств синтезированных соединений основное внимание уделено экспериментальным результатам, тогда как возможные механизмы взаимодействия комплексов с микроорганизмами в автореферате затронуты лишь в общем виде; 5. В автореферате представлено большое количество частных примеров комплексных соединений, однако сводные схемы или таблицы, обобщающие влияние типа лиганда и природы металла на характер образующихся структур, могли бы повысить наглядность изложения (**Шакирова О.Г.**).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в проблематике неорганической и координационной химии платиновых металлов и их соединений, в координационной химии супрамолекулярных соединений, в неорганической и физической химии в целом, а также в кристаллохимии и моделировании структуры; обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости данного диссертационного исследования.

Ведущая организация (ФИЦ КНЦ СО РАН), в частности, лаборатория гидromеталлургических процессов Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, на заседании которой обсуждался отзыв на диссертацию Гусевой Е.В., имеет значительные достижения в области химии и технологии платиновых металлов и их соединений, в частности, родия и платины, получении и изучении наночастиц, синтетических и прикладных работах, связанных с выделением металлов, аналитических исследований веществ и материалов. По этим направлениям сотрудниками указанной лаборатории опубликовано большое количество статей в таких авторитетных научных изданиях, как *Nanomaterials*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Materialia*, *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, Известия АН. Серия химическая, Журнал неорганической химии, Известия ВУЗов. Цветная металлургия, Цветные металлы и др., материалы

которых неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– разработаны теоретические и практические основы методов синтеза в неводных средах 43 новых устойчивых комплексных соединений родия и платины с полифункциональными лигандами – 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), диоксидинитробензофураксан-ионом. Выявлены закономерности образования комплексных соединений в твердофазном состоянии в зависимости от природы исходных соединений родия(III), родия(II), платины(IV), используемых растворителей и лигандов с разными функциональными группами;

– установлено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей в реакциях соединений $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $RhCl_3$ с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в присутствии ацетона, ацетонитрила, *n*-бутанола, этанола при температурах кипения растворителей, связанное с разрывом простых эфирных связей. Для выделения в твердую фазу стехиометрического соединения Rh^{III} использовался окта-2-гидроксиэтилированный каликс[4]резорцин. Хелатная координация гидроксиэтильных фрагментов $[-OCH_2CH_2OH]$ к катиону Rh^{III} и образование тетраядерного симметричного диамагнитного металлокавитанда с шестикоординационной конфигурацией Rh^{III} обоснованы данными электронной спектроскопии, ЭПР, ИК-, КР-, ЯМР¹H-спектроскопии и подтверждены квантово-химическими расчетами. Констатировано, что продукты реакции с $RhCl_3$, $PtCl_4$, $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ представляют собой многокомпонентные трудноразделимые смеси;

– 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 $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$, а также в хлороформе с 18-краун-6. Показано, что реакции $PtCl_4$ с 18-краун-6 в безводных нитрометане или ацетонитриле сопровождаются параллельным образованием двух типов продуктов, один из которых представлен катионными комплексами 18-краун-6 с ониевыми ионами, второй – катионными комплексами платины с подандами, последние из которых образуются при раскрытии и расщеплении 18-краун-6. Бидентатная координация подандов $C_6H_{12}O_4$ и $C_{10}H_{20}O_6$ к катиону Pt^{IV} и образование катионного металлоцикла за счет связей $O \rightarrow Pt$ с концевыми атомами кислорода обоснованы данными ЭСП, ИК-, КР-,

ЯМР¹H спектроскопии, и *подтверждены* квантово-химическими расчетами. Отмечено, что PtCl₄ образует с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 продукты с разным составом, а анионная часть выделенных продуктов представлена моно- и/или полиядерными хлорокомплексами платины;

– *показано*, что в реакциях RhCl₃·nH₂O и [Rh₂(AcO)₄·2H₂O] с каликс[4]резорцинами, содержащими по четыре функциональных фрагмента (арилдиэтоксифосфорильных [Ar–P(O)(OEt)₂], арилэтоксигидроксифосфорильных [Ar–P(O)(OH)(OEt)], арилдиметиламиновых [Ar(N)Me₂], арилдифенилфосфиновых [Ar(P)Ph₂] по нижнему ободу молекул, либо метилендиметил- или метилendiэтиламиновых ([CH₂(N)Me₂] или [CH₂(N)Et₂]) по верхнему ободу молекул, за счет конкуренции между ионами металлов и молекулами растворителя за связывание донорных центров и способности каликс[4]резорцина к внутри- и межмолекулярному перераспределению электронной плотности), в результате чего формируются координационные полиэдры различной n-ядерности с разным составом и строением (капсульные и разветвленные структуры, металлокавитанды) независимо от типа входящих функциональных групп с одним и тем же лигандом;

– *доказано*, что формирование координационных полиэдров протекает через:

а) внутрисферные превращения групп [Ar–P(O)(OEt)₂] в [Ar–P(O)(OH)(OEt)] в каликс[4]резорцине в результате гидратационных взаимодействий в ацетоне и при формировании резорцид-радикала с локализацией неспаренного электрона на орбиталях резорциновых фрагментов, стабилизирующих шестикоординационное окружение Rh^{III};

б) образование частиц Rh^{III}(O₂⁻) в ацетоне с формированием дихлоропероксородия(III), образующего связи Rh←N с K[4]P, содержащим группы [CH₂(N)Me₂], или связи Rh←P с K[4]P, содержащим группы [Ar(P)Ph₂] для стабилизации пятикоординационного окружения Rh^{III};

в) регулирование пространственной структуры макроциклом в ацетоне и этаноле для K[4]P, содержащих по четыре группы [Ar–P(O)(OEt)₂] или [Ar(N)Me₂], или [CH₂(N)Me₂], или [CH₂(N)Et₂], либо [Ar(P)Ph₂] для стабилизации димерных фрагментов (Rh^{II})₂ с КЧ = 6 для каждого из ионов (Rh^{II})₂;

г) формирование резорцид-радикала в этаноле за счет перераспределения электронной плотности с локализацией неспаренного электрона на свободных орбиталях (Rh^{II})₂ и стабилизации его электронного состояния с образованием шестикоординационного окружения для каждого из ионов (Rh^{II})₂ в K[4]P, содержащим группы [CH₂(N)Et₂];

д) нуклеофильное замещение с образованием шестикоординационных комплексов Rh^{III} или (Rh^{II})₂ с каликс[4]резорцинами, содержащими по четыре группы:

$[\text{Ar-P}(\text{O})(\text{OEt})_2]$ или $[\text{Ar}(\text{N})\text{Me}_2]$ либо $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ в этаноле; $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Me}_2]$ в этаноле и ацетоне; $[\text{CH}_2(\text{N})\text{Et}_2]$ в ацетоне. Аналогично образуются комплексы Pt^{IV} с $\text{K}[4]\text{P}$, содержащим по четыре фрагмента $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$;

– *продемонстрирован* синтетический потенциал супрамолекулярных квазифосфониевых солей как лигандов, склонных к внутрисферным превращениям под влиянием ацетона и ионов Rh^{III} , (Rh^{II}), Pt^{IV} . Доказано, что в результате арилтрифенилфосфониобромиды $[\text{Ar-PPh}_3]\text{Br}^-$ или арилдиэтиламинодифенилфосфониобромиды $[\text{Ar-P}(\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Et}_2)]\text{Br}^-$ превращаются в группы $[\text{Ar}(\text{P})\text{Ph}_2]$ или $[\text{Ar-P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$, участвующие в комплексообразовании по донорно-акцепторному механизму за счет нуклеофильного замещения или присоединения с образованием новых комплексов. При этом в группе $[\text{Ar-P}(\text{Ph})\text{N}(\text{Et}_2)]$ в комплексообразовании участвует P^{III} -донорный центр;

– *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} , что позволяет выделить продукт в твердом виде в отличие от C_{Ar} -производных дибензо-18-краун-6, содержащих нитро- или аминогруппы. Для кластера $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ твердые продукты выделены со всеми тремя C_{Ar} -производными дибензо-18-краун-6. Комплексы представлены блочными структурами за счет связей $\text{P=O} \rightarrow \text{Rh}$ либо $\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{Rh}$ или $(\text{NO}_2) \rightarrow \text{Rh}$, связывающих краун-эфирные матрицы, которые образуют водородные связи с H_3O^+ или H_2O , что обосновано результатами анализов, в том числе электронной спектроскопией, ЭПР, ИК-, КР- спектроскопия, ЯМР¹H- и ³¹P;

– *предложены* подходы к созданию новых функциональных материалов – гомогенных катализаторов и бактерицидов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

– *установлены* условия 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), диоксидинитробензофураксан-ионом, что имеет фундаментальное значение для развития научных основ процессов, протекающих в многокомпонентных сложных системах;

– *разработаны* методики синтеза указанных выше устойчивых комплексных соединений, которые воспроизводятся и могут быть распространены на другие полифункциональные макроциклические лиганды;

– *выявлена* взаимосвязь между физико-химическими параметрами растворителей (диэлектрическая проницаемость, электрический момент диполя,

протолитические свойства) и эффективностью извлечения металлов в виде краунсодержащих ацидохлорокомплексов платины(IV) и каликс[4]резорцинсодержащих комплексов родия(III) и диродия(II) в твердофазном стабильном состоянии, что является методологической основой использования макрогетероциклов для глубокого извлечения стратегически важных платины и родия из неводных растворов сложного состава при экстрагировании и сорбции, и могут быть полезны для практического использования в малотоннажных производствах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

– *продемонстрирована* принципиальная возможность использования каликс[4]резорциновых метилендиметиламино- и арилдифенилфосфинсодержащих пероксодихлорокомплексов Rh^{III} в качестве эффективных катализаторов. *Доказана* стабильность комплексов во время каталитического цикла, что открывает перспективы для разработки и улучшения безопасного способа получения молекулярного водорода в области водородной энергетики и топливных элементов. *Рекомендованы* оптимальные условия реакции, при которых ТОФ достигает максимальных значений (соответственно 3186 час^{-1} и 1593 час^{-1} ; время = 20 мин);

– *показана* принципиальная возможность использования каликс[4]резорцинового арилдифенилфосфинсодержащего пероксодихлорокомплекса Rh^{III} в качестве эффективного катализатора в реакции комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата, что актуально для получения композитных и лакокрасочных материалов. *Рекомендованы* оптимальные условия для полимеризации, при которых происходит 100% конверсия;

– *выявлена* принципиальная возможность использования ряда родиевых комплексов каликс[4]резорцинов и краунсодержащих хлорокомплексов платины в качестве эффективных бактерицидов для сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) *Desulfobacter* при биодеградациии нефти, что имеет важное значение как для нефтедобывающих производств, так и для поддержания экологического равновесия. *Рекомендованы* оптимальные условия: для каликсрезорциновых комплексов Rh^{III} с гидроксидными или метилендиметиламиновыми либо арилэтоксигидроксифосфорильными фрагментами и для каликс[4]резорциновых комплексов Rh^{III} и $(Rh^{II})_2$ с арилдифенилфосфиновыми группами, при которых они являются ингибиторами роста СВБ *Desulfobacter*, соответственно 0.01–0.17 г/л, 0.01–0.09 г/л, 0.02–0.24 г/л; для каликс[4]резорциновых комплексов Rh^{III} и $(Rh^{II})_2$ с арилдифенилфосфиновыми группами — 0.07–0.045 г/л; для краунсодержащих хлорокомплексов Pt^{IV} — 0.01–0.3г/л. Вне этих интервалов родиевые комплексы каликс[4]резорцинов ведут себя как стимуляторы роста СВБ *Desulfobacter*. *Выявлено,*

что достижение высоких эффектов не требует значительных концентраций комплексов при сокращении времени биodeградации до 12-14 суток. Практическая значимость подтверждается тем, что *проведены* соответствующие испытания (акты прилагаются в диссертации) на реальных нефтях Ромашкинского месторождения Республики Татарстан совместно с «ООО НПЦЭК».

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что

– использован комплексный подход с применением широкого ряда спектральных методов (ЭСП, ИК-, КР-, ЯМР, ЭПР спектроскопия), масс-спектрометрии, элементного анализа, в некоторых случаях метода рентгеновской дифракции, методов исследования термической стабильности и электропроводности растворов, квантово-химических методов;

– проведение экспериментов на оборудовании, прошедшего метрологическую поверку;

– согласованность, в том числе, с литературными источниками, и воспроизводимость полученных экспериментальных данных.

Все это подтверждает **достоверность** и **обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что Гусева Е.В. самостоятельно выбрала направление исследования, поставила цель и задачи работы. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при ее непосредственном участии. Гусева Е.В. принимала непосредственное участие в планировании экспериментальных работ и их выполнении: в разработке методик синтеза и синтезе новых комплексных соединений родия и платины с производными каликс[4]резорцинов и краун-эфиров, в исследовании функциональных свойств новых комплексных соединений, обработке данных, интерпретации и обсуждении полученных результатов, в написании статей и представлении материалов на конференциях. По направлению исследования под руководством Гусевой Е.В. подготовлена и защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук Потаповой А.В.

По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия по следующим пунктам:

- п. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- п. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;
- п. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования. Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями, учебными заведениями, а также предприятиями, работающими в области неорганической, координационной и супрамолекулярной химии платиновых металлов, технологии редких и рассеянных элементов, катализе, нефтепереработки и экологии: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ФГБНУ Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», ОАО «Красцветмет» им. В.Н. Гулидова, АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» и другими.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний, но возникло замечание дискуссионного характера об отсутствии данных рентгеноструктурного анализа (РсА). Соискатель Гусева Е.В. частично согласилась с замечанием, но привела собственную аргументацию, которая заключалась в том, что целью работы являлось проведение синтеза металлов платиновой группы с макрогетероциклами в неводных средах и изучение закономерностей его протекания, а также создание предшественников функциональных материалов. Использование метода РсА требует сложного аппаратного оформления, как для выращивания монокристаллов, так и проведения самого анализа. Для достоверного определения состава и стехиометрии получаемых комплексов использовался набор взаимодополняющих физико-химических методов (ЭСП, ИК-, КР-, ЯМР, ЭПР спектроскопии, масс-спектрометрия, элементный анализ), в ряде случаев были применены метод рентгеновской дифракции, методы исследования термической стабильности и электропроводности растворов, квантово-химические методы расчета. Гусева Е.В. также исчерпывающе ответила на вопросы, задаваемые ей во время заседания.

Диссертационным советом 24.2.312.01 сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является завершенной научно-квалификационной работой и

соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 17.02.2026 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за решение актуальных проблем в области неорганической и координационной химии платиновых металлов, связанных с развитием научных основ процессов, протекающих в сложных многокомпонентных системах, и заключающихся в установлении особенностей образования в твердофазном состоянии комплексных соединений платиновых металлов с производными каликс[4]резорцинов и краун-эфиров, а также за теоретическое обоснование приемов создания на базе исследованных соединений предшественников функциональных материалов – катализаторов и бактерицидов, важных для решения прикладных задач в области катализа, нефтедобыче и экологии, присудить Гусевой Елене Викторовне ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель
диссертационного совета
Ученый секретарь
диссертационного совета



А.А. Князев

С.В. Шилова

17.02.2026 г.