ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Васильченко Данилы Борисовича**
«Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Диссертационная работа Васильченко Д.Б. посвящена решению крупной научно-практической проблемы – установлению фундаментальных закономерностей комплексообразования платиновых металлов (Rh, Pd, Pt) с анионами неорганических оксокислот. Особую значимость и актуальность работе придает тот факт, что объекты исследования – оксоанионные комплексы МПГ, и прежде всего их азотнокислые растворы, являются ключевыми и наиболее востребованными промышленными прекурсорами в производстве гетерогенных катализаторов. Достаточно отметить, что большая часть потребляемых в мире родия и палладия и практически половина платины направляются именно на изготовление трехмаршрутных катализаторов для нейтрализации выхлопных газов, где в качестве соединений-предшественников традиционно используются нитратные системы этих металлов.

Несмотря на столь масштабное промышленное применение, химическое состояние МПГ в азотнокислых и других растворах оксокислот, эволюция форм существования во времени и механизмы превращений оставались до настоящего времени слабо изученными. Восполнение этого пробела, блестяще осуществленное автором, определяет научную новизну и теоретическую значимость работы.

Научная новизна и наиболее значимые результаты, представленные в работе:

1. Впервые проведено систематическое исследование всего маршрута перехода от промышленно доступных галогенидных комплексов к соединениям с полностью кислородным окружением. Детально изучены кинетика и механизмы щелочного гидролиза хлорокомплексов Rh(III) и Pt(IV), включая обнаружение автокаталитического эффекта для гексахлороплатината, что имеет ключевое значение для получения чистых гидроксидов – основы для синтеза оксоанионных комплексов.

2. С использованием современных методов спектроскопии ЯМР впервые получена целостная картина существования Rh(III), Pd(II) и Pt(II/IV) в азотнокислых растворах, которые непосредственно применяются в промышленности. Количественно описаны равновесия акванитратных комплексов, определена кинетика их взаимопревращений, что создает научную основу для оптимизации технологических процессов приготовления катализаторов. Впервые выделены и структурно охарактеризованы индивидуальные нитратокомплексы Rh, Pd и Pt, включая соли [Pd(NO3)4]2- с органическими катионами и олигоядерные формы Pt(IV).

3. Получены новые данные о карбонатных и сульфатных комплексах платины (IV), включая обнаружение обратимого связывания CO2 и образование устойчивых комплексов Pt(III) в сернокислых средах.

Практическая значимость работы непосредственно вытекает из того, что изучаемые соединения благородных металлов являются востребованными прекурсорами каталитических систем. Автор не ограничился фундаментальным исследованием, а разработал новые методы приготовления гетерогенных катализаторов, убедительно доказав преимущества использования индивидуальных оксоанионных комплексов по сравнению с традиционными азотнокислыми растворами:

1) Метод хемосорбции платины и палладия из органических растворов их нитратокомплексов, позволяющий получать материалы с ионной формой активного компонента и ультранизким содержанием благородного металла.

2) Использование явления гидролитического осаждения оксида платины(IV) из растворов оксокислот и карбонатных сред для направленного синтеза нанесенных катализаторов.

Полученные каталитические материалы (Pd/g-C3N4), Pt/CeO2), Pt/TiO2 и др.) продемонстрировали рекордные показатели активности в процессах фотокаталитического

выделения водорода, окисления CO и селективного разложения гидразина, что подтверждает высокую эффективность предложенных прекурсоров.

Достоверность результатов обеспечена комплексным подходом с использованием взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования (ЯМР, ЭСП, КР, РФА, РСА, EXAFS, ПЭМ и др.), согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами, а также уровнем опубликованных работ и не вызывает сомнения.

Автореферат написан хорошим научным языком, логично структурирован, хорошо иллюстрирован. Результаты, полученные в рамках диссертационной работы Васильченко Д.Б., являются оригинальными, несущими за собой существенную практическую и научную значимость. Выводы обоснованы и соответствуют поставленным задачам. Основные результаты опубликованы в 38 рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science, и широко апробированы на международных и российских конференциях.

Вопросов и замечаний по автореферату диссертационной работы нет.

Заключение. Диссертационная работа Васильченко Данилы Борисовича выполнена на высоком научном уровне и является завершенным научно-квалификационным трудом, в котором решена крупная научная проблема – установлены фундаментальные закономерности образования и поведения оксоанионных комплексов родия, палладия и платины – соединений, имеющих важнейшее практическое значение в качестве промышленных прекурсоров катализаторов. По актуальности, научной новизне, объему и практической значимости диссертационная работа Васильченко Данилы Борисовича «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктами **9-11, 13, 14** Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г., а соискатель достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Отзыв подготовил:
Бухтияров Андрей Валерьевич
Доктор химических наук
Специальность 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Заместитель директора по научной работе,
Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов»
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»)
Юридический адрес: 630559, Новосибирская область, р.п. Кольцово, пр. Никольский, 1
Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. Морской, 2
Тел.+7 (383) 326 97 74
Адрес электронной почты avb@catalysis.ru

Согласен на обработку персональных данных.

10 марта 2026 г. Бухтияров А.В.

Подпись Бухтиярова А.В. заверяю

Ученый секретарь ЦКП «СКИФ»
к.ф.-м.н. Рубцов И.А.