ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Васильченко Данилы Борисовича на тему:

«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 Д.Б. Васильченко посвящена изучению состояния комплексов платиновых металлов (родия, палладия, платины) в растворах, конкретно – в растворах оксокислот[1]. Это чрезвычайно сложная и неблагодарная работа, которая тем не менее крайне важна и с фундаментальной точки зрения, и с практической. Но диссертант не побоялся трудностей и блестяще справился с поставленными задачами. Принимая во внимание непреходящую значимость работ по платиновым металлам, без которых невозможно себе представить ни одну из сфер человеческой деятельности, *актуальность* диссертационной работы Данилы Борисовича Васильченко сомнений не вызывает.

Научная новизна представленной работы состоит в том, что диссертанту удалось выработать единый подход к достижению поставленной цели, основанный на систематических исследованиях превращений, происходящих при переходе от самых распространенных хлоридных растворов и хлоридных комплексов через гидроксокомплексы к соединениям с полностью кислородным окружением. Причем не только получить представление о состоянии комплексов платиновых металлов растворах, но и проследить и убедительно обосновать превращения комплексных форм от момента приготовления растворов до равновесного состояния. Эти результаты позволили диссертанту выделить в индивидуальном состоянии в виде кристаллических фаз ранее не описанные нитратокомплексы металлов

[1] Основной массив данных касается азотнокислых растворов.

платиновой группы (МПГ). Выявлено, что индивидуальные нитратокомплексы МПГ подвергаются интенсивному сольволизу, за исключением солей кинетически инертного аниона $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$. Обнаружено, что под действием видимого света указанный анион претерпевает гомолитическое расщепление связи $Pt–ONO_2$ с образованием лабильных комплексов Pt(III).

Впервые описаны сульфатные и карбонатные(гидрокарбонатные) комплексы Pt(IV).

Автором получены новые фундаментальные данные по гидролизу хлорокомплексов родия(III) и платины(IV) в сильнощелочных средах, включающие явления лабилизации координационной сферы, а также автокаталитические эффекты.

Показаны преимущества использования индивидуальных соединений оксоанионных комплексов в качестве реагентов для приготовления катализаторов различного назначения.

Обнаружено, например, что гидроксокомплексы родия(III) с катионами щелочноземельных металлов, нанесенные на Al_2O_3, показали высокую каталитическую активность в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид в гидротермальных условиях (140-160 °C). В рядах катализаторов $M_3[Rh(OH)_6]_2/Al_2O_3$ и $M(3n-m)/2[Rh_n(OH)_m]/Al_2O_3$ (M = Ca, Sr, Ba) наибольшую конверсию и селективность демонстрирую катализаторы на основе кальциевых солей.

Хочется подчеркнуть, что в работе использовано очень большое количество методов исследования, как-то: ТГА, РФА, РСА, спектральные методы – ИК. КР. ЯМР, ЭПР, ЭСП, СДО, РФЭС, XANES и EXAFS, а также масс-спектрометрия, капиллярный зонный электрофорез, ВЭЖХ и др. И этот факт позволяет нисколько не сомневаться в достоверности полученных результатов.

Есть несколько замечаний:

1. Состояние комплексов МПГ в растворах зависит от ряда факторов, среди которых немаловажную роль играет концентрация металла в растворе. Однако этот фактор нигде не учитывается.
2. На рис. 2А, стр. 13 (изменение ЭСП раствора $[Rh(OH)_6]^{3-}$ в 2 М NaOH…), где на оси ординат приведена оптическая плотность, не указана концентрация родия.
3. На стр. 22 автор указывает, что ионные формы палладия, нанесенные из растворов солей $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ на диоксиды TiO_2, SiO_2, CeO_2 и др. подложки «могут быть легко восстановлены до частиц металлического палладия путем нагревания материалов в атмосфере водорода…». А как же с уникальной способностью палладия поглощать водород? Просто прокалить нельзя?
4. Поскольку диссертант значительное внимание уделяет решению прикладных задач, важным показателем становится выход синтезируемых соединений МПГ в процессе синтеза. Однако в автореферате этих данных нет, возможно, в диссертационной работе они приводятся.

Однако указанные замечания не принципиальны и никак не влияют на общее положительное впечатление от работы Д.Б. Васильченко и не умаляют научной значимости полученных результатов.

На основании вышеизложенного считаю, что 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., и

соискатель достоин присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Доктор химических наук, профессор Буслаева Т.М.

01.03.2026

Подпись Буслаевой Т.М.
заверяю:

Зам. первого проректо
РТУ МИРЭА

Ефимова Ю.А.

Буслаева Татьяна Максимовна, т. +7(926)204-98-37, buslaevatm@mail.ru
119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, РТУ-МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова.