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

Диссертация Д.Б. Васильченко посвящена научной проблеме изучения состояния платиновых металлов в водных растворах минеральных кислот, таких как азотная, серная, угольная и другие при отсутствии в системах более сильных комплексообразователей наподобие галогенид-ионов, и вопросам препаративного получения комплексных соединений платиновых металлов с анионами указанных кислот. Данная проблема имеет, с одной стороны, высокую практическую значимость, так как соединения такого типа представляют собой прекурсоры высокоэффективных катализаторов нового поколения или наноматериалов на основе платиновых металлов, их оксидов и других соединений. С другой стороны, несмотря на историю изучения поведения платиновых металлов в таких системах, насчитывающую более ста лет, в указанной области исследований остается до сих пор большое количество белых пятен и противоречивых выводов.

В своей диссертации Д.Б. Васильченко выбрал в качестве объектов исследования все три платиновых металла – платину, палладий и родий – для которых изучение описанного вопроса уже является практически значимым в настоящее время. В качестве неорганических кислот были выбраны азотная, как наиболее важная в плане получения свободных от трудноудаляемых компонентов прекурсоров катализаторов, серная, и отдельно, в случае платины, угольная – как потенциально интересная замена опасных и коррозионно-активных сильных кислот.

При начале работы стало понятно, что ключом к получению свободных от галогенид-анионов систем на основе платиновых металлов является овладение способами получения в чистом виде гидратированных оксидов/гидроксидов/гидроксокомплексов платины и родия, так как при неполном удалении галогенидов на этой стадии освободиться от них полностью позже будет практически невозможно. Также при этом было

установлено, что имеющихся в опубликованной литературе сведений недостаточно для получения требуемых результатов, и новые исследования привели к уточнению информации о щелочном гидролизе комплексов платины и родия и к разработке новых методов получения гидроксородатов щелочноземельных металлов и чистых гидроксидов платины(II) и (IV).

Интересно отметить, что полученные в работе результаты иногда оказываются проще, а иногда и превосходят ожидания от в целом достаточно сложной химии платиновых металлов в водных растворах. Например, гидролиз гексахлороплатинат-аниона в системе $Na_2[PtCl_6]$–NaOH–H_2O оказался процессом, который легко приводит к индивидуальным продуктам $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ или $[Pt(OH)_6]^{2-}$ в зависимости от выбранных условий, а вот образование димерного аниона $[Pt_2(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)_8]^{2-}$ или четырехядерного комплекса $[Pt_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)_4(NO_3)_{10}]$ в нитратных растворах платины(IV) является фактом, в принципе не очевидным до получения соответствующих экспериментальных свидетельств. В целом же, диссертация дает много новой информации как о «простейших» соединениях металлов платиновой группы (которые на самом деле тоже не просты), так и о сложных полиядерных комплексных соединениях,

Для нашей лаборатории, занимающейся в первую очередь синтезом, структурной и химической характеризацией новых комплексных соединений палладия и платины, наибольший интерес представляют индивидуальные соединения, выделенные в ходе работы над диссертацией – от весьма простых соединений наподобие чистого $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$ до индивидуальных комплексов $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ или $(R_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$, и в конце концов сложных соединений наподобие солей $(R_4N)_2[Pt_2(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)_8]$ и $[Pt_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)_4(NO_3)_{10}]$, также выделенных в индивидуальном состоянии. Продемонстрирована возможность использования синтезированных нитратокомплексов платины $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ в качестве прекурсоров для синтеза в макроколичествах комплексов состава $[PtL_4](NO_3)_2$ с пиридином и его производными (L) с использованием необычной фотохимической активации кинетически инертного прекурсора.

Отдельно хотелось бы отметить высокий синтетический уровень диссертационного исследования. Видно, как автор прилагал все усилия, чтобы экспериментально получить нужный ему результат (это видно, например, из попыток лиофилизации высококонцентрированной азотной кислоты при получении нитратов двухвалентной платины). Великолепным украшением

исследования является широкое применение изотопно меченных соединений, включая даже обогащенные изотопом платина-195, не говоря уже о широком применении атомов азота-15, кислорода-18 и углерода-13. Разработанные и модифицированные автором методики синтеза прекурсоров и комплексов платиновых металлов изящны и практичны и могут быть использованы в научно-исследовательской и производственной деятельности организаций, занимающихся применением платиновых металлов.

Текст диссертации не вызывает каких-либо критических замечаний, но можно посожалеть об отсутствии в работе сопоставления нитратов палладия, получаемых из гидроксида палладия, с нитратами палладия, получаемыми из металлического палладия. Едва ли получение нитрата палладия из гидроксида оправдано препаративно, с учетом возможности количественного растворения палладия напрямую в азотной кислоте, но сведения о динамике трансформации гидроксида палладия в нитратокомплексы и возможная разница в составе конечных продуктов могут представлять фундаментальный интерес для координационной химии.

Проведенное Д.Б. Васильченко исследование представляет собой замечательный научный труд, смелостью и масштабом своего замысла, как и достигнутыми результатами, их качеством и очевидным прикладным значением доказывающий, что отечественной научной школе и далее принадлежит весьма достойное место в науке о платиновых металлах.

Диссертация Д.Б. Васильченко без сомнения соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г.).

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),

ведущий научный сотрудник,

заведующий лабораторией металлокомплексного катализа

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова (ИОНХ РАН)

Якушев Илья Аркадьевич

24.02.2026 г.

119071, г. Москва,

Ленинский пр., 31,

тел. +7(495) 955-48-65

e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru

Подпись руки

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН