ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук
Васильченко Данилы Борисовича «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот»
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора РАН **Соколова Максима Наильевича**, членов комиссии – доктора химических наук **Миронова Юрия Владимировича**, доктора химических наук, доцента **Костина Геннадия Александровича** и в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 14.12.2023 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени доктора химических наук **Васильченко Данилы Борисовича** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение.

1. Соискатель ученой степени доктора химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 25.01.2024 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 37 статьях, опубликованных **Васильченко Данилой Борисовичем** в российских и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, или индексируемых в международных информационно-библиографических системах *Web of Science* и *Scopus*, а также в тезисах 20 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет не менее 90 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.
5. В работе в систематически рассмотрены вопросы образования, реакционной способности и применения оксоанионных комплексов металлов платиновой группы (Pd, Pt, Rh – МПГ).

Исследованы механизмы гидролиза хлорокомплексов платины(IV) и родия(III) в сильнощелочных растворах и определены условия полного замещения хлорид-ионов на гидроксидные лиганды в координационной сфере металлов. Установлено, что для родия(III) скорость замещения хлоридных лигандов возрастает по мере вхождения в координационную сферу гидроксидных лигандов, благодаря их лабилизирующему влиянию. Гидролиз гексахлороплатинат-иона $[PtCl_6]^{2-}$ с образованием $[Pt(OH)_5Cl]^{2-}$ облегчается благодаря автокаталитическому механизму, связанному с окислительно-восстановительными

свойствами этого аниона. В отличие от этого, замещение хлорид-лигандов в гидроксохлорокомплексах платины(IV) в отсутствие $[PtCl_6]^{2-}$ является ступенчатым процессом, скорость которого на порядок ниже. На основе щелочного гидролиза хлорокомплексов разработан способ выделения платины(IV) и родия(III) в форме гидроксидов или гидроксокомплексов, содержащих лишь следовые количества хлорида.

Определены формы нахождения платиноидов в азотнокислых растворах, полученных при взаимодействии HNO_3 с гидроксидами родия(III), платины(II, IV) и металлическим палладием. Установлено, что родий(III) и палладий(II) существуют в форме акванитратных комплексов имеющих кумулятивные константы образования в диапазоне 10^1–10^3. Для палладия равновесие между комплексными формами устанавливается практически мгновенно, тогда как для родия достижение равновесия занимает десятки часов даже при нагревании. В растворах платины(IV) идентифицирована смесь моноядерных аквагидроксонитратных и олигоядерных нитратокомплексов с мостиковыми гидроксо-группами, частичное равновесие между которыми устанавливается в течение десятков суток. Показано, что «старение» таких растворов связано с углубленной конденсацией комплексных частиц и образованием наночастиц оксида платины. Моноядерные нитратокомплексы платины(II) в азотной кислоте неустойчивы и окисляются до производных Pt(IV).

Впервые выделены в виде индивидуальных кристаллических продуктов ключевые нитратокомплексы платиноидов, присутствующие в азотнокислых растворах; их состав и строение подтверждены комплексом физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ. Показано, что полученные соединения стабильны в твердом состоянии и представляют собой удобные исходные реагенты для синтеза материалов и соединений платиноидов. В водных и органических растворителях нитратокомплексы подвергаются интенсивному сольволизу, за исключением кинетически инертного гексанитратоплатинат-иона $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$. Обнаружено, что под действием видимого света этот анион претерпевает гомолитическое расщепление связи $Pt–ONO_2$ с образованием лабильных комплексов Pt(III).

Подход, развитый при исследовании нитратокомплексов в азотнокислых растворах, был распространен на другие системы. Методами ЯМР-спектроскопии установлены формы существования платины(IV) в сернокислых и карбонатных растворах (система $K_2CO_3/KHCO_3$) на основе гидроксида $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$. Впервые описаны сульфатные и карбонатные/гидрокарбонатные комплексы платины(IV). Для сульфатных комплексов показана преимущественно монодентатная координация лиганда к атому металла в ряде моноядерных частиц; при нагревании эти комплексы способны окислять воду с образованием биядерных комплексов платины(III). В карбонатных системах платины(IV) установлено сосуществование моно- (κ^1) и бидентатных (κ^2) способов координации карбонатного лиганда, причем доля форм с κ^2-координацией возрастает с понижением pH растворов.

Показано, что гидролиз комплексных форм платины(IV), образующихся при растворении ее гидроксида в разбавленных минеральных кислотах и карбонатных растворах, приводит к образованию наночастиц гидратированного оксида платины со структурой α-PtO_2, которые агрегируют в микронные частицы. Установлено, что скорость гидролитического осаждения оксида возрастает с уменьшением концентрации оксоанионов в растворе.

Разработаны методики приготовления гетерогенных катализаторов с использованием в качестве прекурсоров полученных в работе индивидуальных оксоанионных комплексов платиноидов и их растворов. Предложены подходы к созданию каталитических материалов на основе управляемого гидролитического осаждения оксида платины(IV). Создан метод фотоуправляемой хемосорбции платины из растворов солей $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$. Доказаны

преимущества хемосорбции из растворов индивидуальных нитратокомплексов по сравнению с использованием традиционных промышленных азотнокислых растворов.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук **Васильченко Данилы Борисовича** «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот».
2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Белоусова Олега Владиславовича**, доктора химических наук, доцента, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии науки – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии науки»;

– **Кинжалова Михаила Андреевича** доктора химических наук, доцента, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

– **Приходченко Петра Валерьевича**, доктора химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»**.

д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич

д.х.н. Миронов Юрий Владимирович

д.х.н., доцент Костин Геннадий Александрович

Подписи Соколова М.Н.,
Миронова Ю.В., Костина Г.А.
заверяю
Ученый секретарь
ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

2 декабря 2025 г.