

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук

д.х.н., профессор РАН
«27» октября 2025

К.А. Брылев



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук

Диссертация Васильченко Даниила Борисовича на тему «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории редких платиновых металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации соискатель работал в данной лаборатории в должности научного сотрудника (с 2012 г. по 2017 г.), старшего научного сотрудника (с 2017 г. по настоящее время).

В 2011 г. в диссертационном совете Д 003.051.01 Васильченко Д.Б. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия (химические науки). Тема кандидатской диссертации "Синтез и исследование комплексных соединений родия(III) с лигандами пиридинового ряда".

Научный консультант — доктор химических наук, профессор Коренев Сергей Васильевич основное место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, должность: заведующий Лаборатории редких платиновых металлов.

На семинаре отдела присутствовали: 54 сотрудника отдела и приглашенные, в том числе 7 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Мионов Ю.В., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н.), 5 докторов наук (д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н., профессор РАН Козлова Е.А., д.х.н. Шестопалов М.А., д.х.н. Шубин Ю.В.) и 32 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Бердюгин С.Н., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Вегнер М.В., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Воротников Ю.А., к.х.н. Воротникова Н.А., к.х.н. Гайфулин Я.М., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Задесенец А.В., к.х.н. Журенок А.В., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Комаров В.Ю., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Коваленко Е.А., к.х.н. Корабейников Н.А., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Плюснин П.Е., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Савина Ю.В., к.х.н. Сухих Т.С., к.х.н. Синица Д.К., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Уланчиков А.А., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Филатов Е.Ю.).

Слушали: доклад соискателя Васильченко Даниила Борисовича по диссертационной работе «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот».

Вопросы задавали: д.х.н. Гущин А.Л. (Каков механизм сорбции нитратокомплексов платины? Каков механизм замещение хлоридных лигандов на гидроксидные в координационной сфере родия(III)? Подразумевался ли здесь диссоциативный маршрут на основании значений ΔS ? Что представляет собой процесс селективной активации алканов, о котором шла речь во введении?)

Наблюдались ли в системах, содержащих родий, его соединения в степени окисления отличной от 3+?); **к.х.н. Макотченко Е.В.** (Патентовались ли результаты исследования и сколько получено патентов? Имеются ли другие примеры автокатализа смешанновалентными соединениями при замещении лигандов в комплексах платины?); **к.х.н. Пушкаревский Н.А.** (Каким образом проводили эксперименты ЯМР с обогащением изотопом ^{195}Pt ?); **д.х.н. Дыбцев Д.Н.** (В чем состоит упомянутое в докладе отрицательное влияние ионной силы на скорость щелочного гидролиза? Как долго существуют в растворе нитратокомплексы платины(III)? Каково расстояние Pt...Pt в биядерных комплексах платины(III)? Каковы побочные продукты при каталитическом разложении гидразин-гидрата?); **д.х.н. Конченко С.Н.** (Что означает сокращение МПГ в выводах?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Васильченко Даниила Борисовича выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2012 по 2025 гг. в соответствии с госзаданием ИНХ СО РАН «Раздел фундаментальных и поисковых исследований: 1.4.1.1. Природа химической связи, реакционной способности, механизмов реакций, физико-химических свойств веществ», тема «Неорганические соединения, наночастицы и материалы на основе благородных и редких металлов: механизмы реакций, получения, физико-химические свойства» (FWUZ-2021-0002). Отдельные разделы работы были частично поддержаны грантами РФФИ 16-03-00549 «Нитратные комплексы Pd(II), Rh(III), Pt(IV): синтез, структура, свойства», РНФ 18-73-00054 «Нитратокомплексы платины - молекулярные предшественники активных центров катализаторов» и РНФ 21-73-10038 «Комплексы платины(IV) с неорганическими оксо-лигандами: образование, строение и приложения для катализа».

Личный вклад автора заключается в выборе темы и методов, постановке целей и задач, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций. В частности, автор выполнял постановку экспериментов по исследованию форм существования металлов платиновой группы (МПГ) – Pd, Rh, Pt, спектральными методами (ЯМР, КР, ЭСП), участвовал в их проведении и обработке результатов, выполнял поисковые работы по разработке и оптимизации условий синтеза соединений оксоанионных комплексов, а также каталитических материалов, проводил анализ спектральных, рентгенодифракционных, морфологических и других характеристик веществ и материалов. Автором частично выполнялись работы по исследованию каталитической активности полученных материалов, в том числе эксперименты *in operando* на синхротронных источниках.

Актуальность работы. Металлы платиновой группы — платина, родий и палладий — занимают особое место в истории промышленного катализа. Их незаменимость в производстве катализаторов для нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (трехмаршрутные катализаторы, ТМК) определила их ключевую роль в современной промышленности. В структуре мирового потребления данных металлов почти 80% родия и палладия, а также более 45% платины ежегодно расходуются на изготовление ТМК. Процесс создания катализаторов начинается с использования стартовых соединений металлов (Pd, Rh, Pt), которые наносятся на носитель через промежуточные соединения-предшественники. В научной и промышленной практике наиболее распространенными являются хлорокомплексы и хлориды этих металлов (за исключением палладия). Однако хлориды имеют существенные недостатки: они выступают в роли каталитических ядов и подавляют активность промотирующих компонентов катализаторов. В качестве альтернативы в промышленности успешно применяются нитратные системы — растворы азотной кислоты с родием, платиной и палладием. Эти соединения получают путем растворения соответствующих гидроксидов металлов платиновой группы (или металлического палладия) в азотной кислоте. Отсутствие галогенид-ионов и термическая неустойчивость нитратов делают их идеальными компонентами для производства ТМК. Современные тенденции развития промышленности, характеризующиеся ужесточением экологических требований и ростом производства, требуют постоянного совершенствования

технологий катализаторов. Это невозможно без глубокого изучения химии соединений-предшественников и разработки новых подходов к их применению.

Взаимодействие с гидроксидами МПГ других минеральных кислородсодержащих кислот, приводит обобщенный класс соединений МПГ - оксоанионные комплексы, под которыми в данной работе подразумеваются производные аква- и аквагидроксикомплексов указанных металлов, полученные замещением молекул воды на соответствующие анионы – остатки неорганических оксокислот (азотная, серная, угольная, фосфорная и другие). Практическая значимость этих соединений не ограничивается катализом и их прикладной потенциал проявляется в широком круге материаловедческих задач. Изучение химического состояния МПГ в растворах оксокислот является задачей фундаментальной, а с практической точки зрения не только позволяет применять эти вещества с полным пониманием протекающих процессов (например, при приготовлении катализаторов), но также обнаруживает подходы к выделению индивидуальных комплексных соединений с оксоанионами. Такие соединения обладают уникальными характеристиками в качестве реагентов для синтеза комплексных соединений МПГ, создания новых материалов и других применений. Таким образом, подробное исследование превращений Pd, Rh и Pt на маршруте хлориды – гидроксиды – оксокомплексы, проведенное в диссертационной работе, является необходимым для понимания строения и свойств востребованных в промышленности реагентов благородных металлов, а также синтеза новых соединений с высокой практической значимостью.

Научная новизна обусловлена созданием в работе целостного подхода к изучению практически важных объектов – растворов МПГ в минеральных оксокислотах – от вопросов приготовления, через исследование комплексных форм в растворе к получению индивидуальных соединений и применению для создания каталитических материалов. Впервые в систематическом ключе рассмотрена проблема перехода от галогенидных комплексных форм МПГ к соединениям с полностью кислородным окружением в координационной сфере металлов – оксоанионным комплексам. Преследуя прикладную цель – получение свободных от галогенид-ионов гидроксидов родия и платины, были получены новые фундаментальные данные о гидролизе хлорокомплексов платины и родия в сильнощелочных средах, включающие явления лабильности координационной сферы, а также автокаталитические эффекты.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах центральных атомов и лигандов, с использованием различных изотопных эффектов, впервые получены систематические данные о динамике форм родия(III), палладия(II) и платины(IV) в азотнокислых растворах от момента их приготовления и до установления полного или частичного равновесий. Разработанные методы позволили выделить и исследовать неизвестные до этого нитратокомплексы МПГ в составе кристаллических твердых фаз. На разнообразных примерах показаны преимущества использования индивидуальных соединений оксоанионных комплексов в качестве реагентов для приготовления гетерогенных катализаторов.

Выстроенный комплексный подход был применен для исследования ранее не описанных карбонатных и сульфатных комплексов платины(IV). Результаты, полученные в работе, составляют цельную картину химических свойств оксоанионных комплексов родия, палладия и платины.

Практическая значимость работы определяется тем, что объекты исследования являются востребованными реагентами для приготовления гетерогенных катализаторов самого широкого применения. Понимание фундаментальных аспектов химии комплексов МПГ с О-донорными лигандами в растворах и свойств соответствующих твердых реагентов является необходимым условием их рационального использования и создания материалов с передовыми характеристиками.

Методология и методы исследования. Работа включает исследование форм существования и кинетики превращений комплексных форм МПГ в водных растворах, выделение из них индивидуальных комплексных форм МПГ в состав твердых кристаллических фаз, изучение свойств таких соединений, а также их применимости в качестве реагентов для приготовления каталитических материалов и синтеза соединений МПГ. Исследования в растворе выполнялись с привлечением широкого круга спектральных методов: спектроскопии ядерного магнитного

резонанса, электронной спектроскопии поглощения, комбинационного рассеяния. Строение и свойства твердых фаз изучались обозначенными выше спектральными методами, а также методами XAFS и фотоэлектронной спектроскопии, электронной и силовой микроскопии. Структура кристаллических твердых фаз была установлена по данным дифракции рентгеновских лучей от порошков и монокристаллических образцов.

Положения, выносимые на защиту:

1) Качественные представления и количественные характеристики процессов щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III) и платины(IV).

2) Общая картина комплексообразования в азотнокислых растворах родия(III), палладия(II) и платины(II) и (IV) и количественные данные характеризующие долевые распределения металлов по формам в таких растворах.

3) Методологии и методики выделения индивидуальных нитратокомплексов МПГ из азотнокислых растворов, данные об их структуре и свойствах.

4) Сведения о формах существования платины в сернокислых и карбонатных /гидрокарбонатных растворах.

5) Методы приготовления каталитических материалов с использованием индивидуальных нитратокомплексов, гидроксокомплексов и растворов оксоанионных комплексов МПГ в качестве стартовых реагентов. Данные об их каталитической активности и селективности.

Степень достоверности результатов исследований диссертационной работы основывается на комплексном подходе к исследованию форм существования МПГ в растворах и твердых фазах, тщательным подбором комбинации физико-химических методов исследования, высоком техническом и методическом уровне проведения исследований, подробном анализе имеющихся в научной литературе сведений и их сопоставлении с полученными данными.

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов» научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано 38 статей в российских и международных журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 20 докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Венедиктов А.Б., Корнев С.В., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Мамонов С.Н., Иванова Л.В., Прудникова Н.Г., Семитут Е.Ю. О получении растворов нитрата платины(IV) из гексагидроксоплатинатов(IV). // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85. – С. 1025–1033.
2. Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korenev S. Speciation of platinum(IV) in nitric acid solutions // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – P. 10532–10541.
3. Vasilchenko D., Berdugin S., Tkachev S., Baidina I., Romanenko G., Gerasko O., Korenev S. Polynuclear Hydroxido-Bridged Complexes of Platinum(IV) with Terminal Nitrato Ligands // Inorg. Chem. – 2015. – V. 54. – P. 4644–4651.
4. Vasilchenko D., Vorob`eva S., Tkachev S., Baidina I., Belyaev A., Korenev S., Solovyov L., Vasiliev A. Rhodium(III) Speciation in Concentrated Nitric Acid Solutions // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – V. 2016. – P. 3822–3828.
5. Vasilchenko D.B., Gulyaev R. V., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Shubin Y. V., Korenev S. V., Boronin A.I. Effect of Pd deposition procedure on activity of Pd/Ce_{0.5}Sn_{0.5}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation // Catal. Commun. – 2016. – V. 73. – P. 34–38.
6. Vasilchenko D.B., Berdyugin S.N., Korenev S. V., O`Kennedy S., Gerber W.J. Spectroscopic and DFT Study of Rh^{III} Chloro Complex Transformation in Alkaline Solutions // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – P. 10724–10734.

7. Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Romanenko G., Korenev S. Isolation of homoleptic platinum oxyanionic complexes with doubly protonated diazacrown cation // *J. Mol. Struct.* – 2017. – V. 1130. – P. 855–859.
8. Бердюгин С.Н., Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Корнев С.В., Корольков И.В. Кристаллическая структура и свойства $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. структ. химии.* – 2018. – Т. 59. – С. 687–671.
9. Vasilchenko D., Vorobieva S., Baidina I., Piryazev D., Tsipis A., Korenev S. Structure and properties of a rhodium(III) pentanitrate complex embracing uni- and bidentate nitrate ligands // *Polyhedron.* – 2018. – V. 147. – P. 69–74.
10. Vasilchenko D.B., Tkachev S. V, Tsipis A.C. Aquanitrate Complexes of Palladium, Rhodium, and Platinum: A Comparative ^{15}N NMR and DFT Study // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 2018. – P. 627–639.
11. Васильченко Д.Б., Топчийн П.А., Ткачев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Филатов Е.Ю., Шевень Д.Г. Структура и свойства соли $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ // *Журн. структ. химии.* – 2019. – Т. 60. – С. 1379.
12. Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Filatov E., Tkachev S., Baidina I., Komarov V., Slavinskaya E., Stadnichenko A., Gerasimov E. Tetraalkylammonium Salts of Platinum Nitrate Complexes: Isolation, Structure, and Relevance to the Preparation of PtOx/CeO_2 Catalysts for Lower-temperature CO Oxidation // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – P. 6075–6087.
13. Volchek V. V, Shuvaeva O. V, Berdyugin S.N., Vasilchenko D.B., Korenev S. V. The study of Rh(III) hydroxocomplexes using capillary zone electrophoresis with a UV-Vis detector: The development of the method // *Dalt. Trans.* – 2019. – V. 48. – P. 12707–12712.
14. Berdyugin S., Volchek V., Asanova T., Kolesov B., Gerasimov E., Filatov E., Vasilchenko D., Korenev S. Benzaldoxime to benzamide rearrangement catalysed by rhodium(III) hydroxocomplexes: The influence of polynuclear species // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. – V. 587. – P. 117242.
15. Топчийн П.А., Васильченко Д.Б., Байдина И.А., Корольков И.В. Аддукты нитратокомплексов платины(IV) с 15-краун-5-эфиром // *Журн. структ. химии.* – 2020. – Т. 61. – С. 1498–1507.
16. Топчийн П.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Ткачев С.В., Васильченко Д.Б. Нитратокомплексы платины(IV) с 1,10-фенантролином // *Журн. неорг. химии.* – 2020. – Т. 65. – С. 1350–1356.
17. Vasilchenko D., Topchiyan P., Baidina I., Korolkov I., Filatov E., Zvereva V., Plyusnin P., Slavinskaya E., Gerasimov E. Double complex salts containing $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ anion and Rh(III) complex cations: Synthesis, structure and utilisation for preparing (Rh–Pt)/ CeO_2 catalysts // *J. Mol. Struct.* – 2020. – V. 1211. – P. 128108.
18. Vasilchenko D., Asanova T., Kolesov B., Tsygankova A., Stadnichenko A., Slavinskaya E., Gerasimov E., Lomachenko K., Boronin A., Korenev S. Cerium(III) Nitrate Derived CeO_2 Support Stabilising PtOx Active Species for Room Temperature CO Oxidation // *ChemCatChem.* – 2020. – V. 12. – P. 1413–1428.
19. Vasilchenko D., Topchiyan P., Tsygankova A., Asanova T., Kolesov B., Bukhtiyarov A., Kurenkova A., Kozlova E. Photoinduced Deposition of Platinum from $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ for a Low Pt-Loading Pt/ TiO_2 Hydrogen Photogeneration Catalyst // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12. – P. 48631–48641.
20. Volchek V. V, Berdyugin S.N., Shuvaeva O. V., Sheven D.G., Vasilchenko D.B., Korenev S. V. Rh(III) hydroxocomplexes speciation using HPLC-ESI-MS // *Anal. Methods.* – 2020. – V. 12. – P. 2631–2637.
21. Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Plyusnin P., Shayapov V., Baidina I., Komarov V., Bukhtiyarov A., Gerasimov E. Tetranitratopalladate(II) Salts with Tetraalkylammonium Cations: Structural Aspects, Reactivity, and Applicability toward Palladium Deposition for Catalytic Applications // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – P. 2983–2995.

22. Berdyugin S., Kozlova E., Kurenkova A., Gerasimov E., Bukhtiyarov A., Kolesov B., Yushina I., Vasilchenko D., Korenev S. Hydrogarnet-derived Rh/TiO₂ catalysts with a low rhodium content for a photocatalytic hydrogen production // *Mater. Lett.* – 2022. – V. 307. – P. 130997.
23. Topchiyan P., Komarovskikh A., Yushina I., Komarov V., Vasilchenko D., Korenev S. Photoinduced transformation of (Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆] complex in the solid state // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2022. – V. 427. – P. 113788.
24. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Kovtunova L., Tkachev S., Kozlova E. Platinum deposition onto g-C₃N₄ with using of labile nitrato complex for generation of the highly active hydrogen evolution photocatalysts // *Int. J. Hydrogen Energy. Hydrogen Energy Publications LLC*, – 2022. – V. 47. – P. 11326–11340.
25. Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S., Popovetskiy P., Komarov V., Asanova T., Asanov I., Filatov E., Maximovskiy E., Gerasimov E., Zhurenok A., Kozlova E. Sulfuric Acid Solutions of [Pt(OH)₄(H₂O)₂]: A Platinum Speciation Survey and Hydrated Pt(IV) Oxide Formation for Practical Use // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – P. 9667–9684.
26. Vasilchenko D., Berdyugin S., Komarov V., Sheven D., Kolesov B., Filatov E., Tkachev S. Hydrolysis of [PtCl₆]²⁻ in Concentrated NaOH Solutions // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – P. 5926–5942.
27. Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. Highly efficient hydrogen production under visible light over g-C₃N₄-based photocatalysts with low platinum content // *Chem. Eng. J.* – 2022. – V. 445. – P. 136721.
28. Топчийн П.А., Куратьева Н.В., Васильченко Д.Б. Нитратокомплексы платины(IV) с катионами цезия // *Журн. структ. химии.* – 2023. – Т. 64. – С. 119510.
29. Zhurenok A. V, Vasichenko D.B., Berdyugin S.N., Gerasimov E.Y., Saraev A.A., Cherepanova S. V, Kozlova E.A. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light // *Nanomaterials.* – 2023. – V. 13. – P. 2176.
30. Tkachenko P., Volchek V., Kurenkova A., Gerasimov E., Popovetskiy P., Asanov I., Yushina I., Kozlova E., Vasilchenko D. Photocatalytic H₂ generation from ethanol and glucose aqueous solutions by PtOx/TiO₂ composites // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2023. – V. 48. – P. 22366–22378.
31. Vasilchenko D., Tkachev S., Tkachenko P., Berdyugin S., Popovetskiy P., Gerasimov E., Zhurenok A., Kozlova E. Platinum(IV) Carbonato Complexes: Formation via the Addition of CO₂ to the [Pt(OH)₆]²⁻ Anion and Generation of Platinum(IV) Oxide Nanoparticles for the Preparation of Catalysts // *Inorg. Chem.* – 2023. – V. 62. – P. 9732–9748.
32. Ткаченко П.А., Байдина И.А., Комаров В.Ю., Бердюгин С.Н., Ткачев С.В., Васильченко Д.Б. Образование биядерных сульфатов платины(III) в сернокислых растворах соединений платины(IV) // *Журн. структ. химии.* – 2024. – Т. 65. – С. 134878.
33. Fakhrutdinova E.D., Reutova O.A., Bugrova T.A., Ovsyuk I.Y., Kibis L.S., Stonkus O.A., Vasilchenko D.B., Vodyankina O. V, Svetlychnyi V.A. Highly Defective Dark TiO₂ Modified with Pt: Effects of Precursor Nature and Preparation Method on Photocatalytic Properties // *Trans. Tianjin Univ.* – 2024. – V. 30. – P. 198–209.
34. Grivin V.P., Matveeva S.G., Fedunov R.G., Yanshole V. V, Vasilchenko D.B., Glebov E.M. Photochemistry of (n-Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆] in acetonitrile // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2024. – V. 23. – P. 747–755.
35. Fedunov R.G., Grivin V.P., Pozdnyakov I.P., Melnikov A.A., Chekalin S. V, Vasilchenko D.B., Glebov E.M. Photophysics and photochemistry of (n-Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆] in acetonitrile: ultrafast pump-probe spectroscopy and quantum chemical insight // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2024. – V. 23. – P. 1957–1970.
36. Tkachenko P., Topchiyan P., Berdyugin S., Tkachev S., Maximovskiy E., Sheven D., Vasilchenko D. (Me₄N)₂[Pt(CO₃)₂(OH)₂]: The Isolated Pt^{IV}O₆ Carbonato-Complex // *Inorg. Chem.* – 2024. – V. 63. – P. 12042–12053.
37. Sidorenko N.D., Topchiyan P.A., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Zhurenok A. V, Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. Bimetallic Pt-IrO₃/g-C₃N₄ Photocatalysts for the Highly Efficient Overall Water Splitting under Visible Light // *Catalysts.* – 2024. – V. 14. – P. 1–17.

38. Zazulya A., Berdyugin S., Tkachev S., Lagunova V., Sheven D., Abramov P., Glebov E., Vasilchenko D. Preparation of trans,trans-[Pt(py)₂(N₃)₂(OH)₂] via Photoinduced Reactivity of [Pt(NO₃)₆]²⁻ Anion // Inorg. Chem. – 2025. – V. 64. – P. 2336–2347.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них в систематическом ключе рассмотрена проблема перехода от галоидных комплексных форм металлов платиновой группы к соединениям с полностью кислородным окружением в координационной сфере металлов с целью создания, специализированных предшественников катализаторов, адаптированных под конкретные процессы и носители. Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Васильченко Даниила Борисовича. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

В обсуждении работы выступили: научный консультант д.х.н., профессор Коренев С.В., рецензент д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н. Гущин А.Л., д.х.н., профессор РАН Козлова Е.А., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., к.х.н. Макотченко Е.В., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Васильченко Даниила Борисовича является законченной работой, выполненной на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Представленное исследование включает изучение всех стадий получения оксоанионных комплексов из галоидных соединений, а также состояния платиновых металлов в растворах минеральных оксокислот (азотная, серная) и других средах (карбонатные растворы, сильнощелочные растворы). Показаны преимущества использования индивидуальных соединений оксоанионных комплексов МПГ в качестве реагентов для приготовления гетерогенных катализаторов в сравнении с традиционными предшественниками. Полученные в работе данные не только вносят существенный вклад в понимание фундаментальных аспектов химии МПГ, но и привели к созданию материалов с передовыми характеристиками, которые могут найти широкое практическое применение. Работа является полноценным научным исследованием и отвечает требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать выводы.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» **ВАСИЛЬЧЕНКО ДАНИЛЫ БОРИСОВИЧА** рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН. Присутствовало на заседании 54 человека. Результаты голосования «за» – 54 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 332 от 17 октября 2025 г.

Председатель семинара
г. н. с. лаборатории металл-органических
координационных полимеров
д.х.н., профессор РАН

Данил Николаевич Дыбцев

Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных соединений
к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко