

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Васильченко Данилы Борисовича

«Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

За последние полвека спрос на металлы платиновой группы (МПГ) вырос на порядок, а структура их потребления сместилась от ювелирной отрасли в сторону высоких технологий, поскольку уникальные свойства соединений МПГ сделали их незаменимыми для промышленности. Сегодня до 90% потребляемых МПГ используется в науке и технике, причем порядка половины всего объема приходится на катализаторы для химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Россия является одним из мировых лидеров по добыче и экспорту металлов платиновой группы. На долю Российской Федерации приходится около половины мирового производства палладия и одна пятая часть всей платины. При этом минерально-сырьевой комплекс МПГ страны формирует существенную долю доходов федерального бюджета. Однако структура национального экспорта МПГ носит преимущественно сырьевой характер: более 95% поставляемых за рубеж металлов платиновой группы представляют собой низкопереработанное сырье. Доля готовой высокотехнологичной продукции с высокой добавленной стоимостью — катализаторов, химических соединений, материалов для электроники — не превышает 5%. Страна, по сути, остается «сырьевым донором», упуская прибыль от производства готовой наукоемкой продукции — катализаторов, материалов для электроники, прецизионных химических соединений. Эта ситуация усугубляется тем, что в структуре разрабатываемого сырья преобладают богатые руды, что неизбежно ведет к истощению качественных запасов и в перспективе может вызвать сокращение производства, поставив под угрозу лидирующие позиции России на мировом рынке платиноидов.

Решение этой стратегической задачи невозможно без глубокого понимания фундаментальных основ химии платиновых металлов. Именно на формирование такого научного фундамента и направлена диссертационная работа Д. Б. Васильченко. Исследование посвящено изучению малоизученного класса комплексных соединений с полностью кислородным окружением, необходимого для перехода от традиционных галогенидных комплексов МПГ к оксоанионным соединениям. Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнений, будучи продиктована как

фундаментальными вопросами координационной химии, так и насущными задачами импортозамещения и технологического суверенитета.

Практическая значимость работы

Высокая практическая значимость диссертационного исследования обусловлена необходимостью перехода от галогенидных соединений МIII в качестве предшественников каталитических материалов к соединениям с полностью кислородным окружением и лабильными оксоанионными лигандами. Важным практическим результатом стала разработка масштабируемых методов выделения индивидуальных нитратокомплексов палладия(II) и платины(IV). Полученные соединения сочетают ряд практически ценных свойств: возможность длительного хранения в обычных условиях, хорошую растворимость в органических растворителях, точно установленный состав и отсутствие свободной азотной кислоты. Это делает их удобной альтернативой традиционно используемым в изготовлении гетерогенных катализаторов азотнокислым растворам платины и нитрату палладия. Таким образом, результаты работы могут быть непосредственно использованы при разработке технологий производства гетерогенных катализаторов, включая трехмаршрутные катализаторы для нейтрализации выхлопных газов автомобилей, что напрямую отвечает задачам импортозамещения в автопроме и нефтехимии. Установленные закономерности и константы устойчивости комплексов также найдут применение в технологических схемах аффинажных заводов и предприятий по переработке сырья.

Структура и содержание диссертации, её масштабность

Диссертация построена по классическому принципу, отличается внутренней логикой и единством замысла. Работа объемом 386 страниц состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы (391 источник) и приложения, содержит 183 рисунка и 26 таблиц.

Введение содержит все необходимые элементы: обоснование актуальности, четкую формулировку целей и задач, положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой глубокий и критический литературный обзор. Автор детально анализирует имеющиеся данные по гидроксокомплексам, нитратам, сульфатам и другим оксоанионным соединениям родия, палладия и платины. Особое внимание уделено существующим пробелам в знаниях, в частности, процессам щелочного гидролиза хлорокомплексов и состоянию металлов в растворах концентрированных кислот. Анализ литературы логично подводит к постановке целей и задач собственного исследования.

Экспериментальная часть (Глава 2) описана с исключительной тщательностью и содержит подробное описание всех использованных методов и подходов, что гарантирует воспроизводимость результатов.

Главы 3–7 представляют собой основную часть работы. Материал структурирован по металлоцентрическому принципу, что позволяет провести блестящий сравнительный анализ химии родия, палладия и платины. Каждая глава начинается с постановки проблемы и завершается четким резюме, что значительно облегчает восприятие сложнейшего материала.

Выводы диссертации полностью соответствуют поставленным задачам, логично вытекают из полученных результатов и в концентрированном виде отражают суть выполненного исследования. Автором сформулированы шесть основных выводов, каждый из которых базируется на репрезентативном массиве экспериментальных данных. В выводах нашли отражение все ключевые аспекты работы: кинетика и механизмы гидролиза хлорокомплексов Rh(III) и Pt(IV), количественные характеристики равновесий в азотнокислых растворах, структурные данные о выделенных индивидуальных нитратокомплексах, особенности поведения Pt(IV) в сернокислых и карбонатных средах, а также разработанные методы приготовления каталитических материалов. Достоверность выводов не вызывает сомнений. Таким образом, совокупность полученных результатов в полной мере обосновывает положения, выносимые на защиту, и подтверждает достижение цели диссертационной работы.

Масштабность диссертационной работы определяется широким спектром исследованных превращений, выбранных металлов, оксокислот и условий. Начав с изучения состава растворов нитрата платины и разработки процессов его приготовления — это направление было инициировано Красноярским заводом цветных металлов, — автор не ограничился одной системой, а последовательно расширил исследование на область комплексов родственных родия и палладия, а также на другие минеральные кислоты — серную и угольную. Это позволило выявить индивидуальные особенности каждой системы и сформулировать общие закономерности в поведении данных металлов.

Методологический уровень и достоверность результатов

Достоверность полученных данных обеспечена использованием современного арсенала взаимодополняющих физико-химических методов: от элементного и рентгеноструктурного анализа до сложных спектроскопических методик (мультиядерной спектроскопии ЯМР с изотопным обогащением, EXAFS, спектроскопии ЭПР, колебательная спектроскопия) и электронной микроскопии. Автор демонстрирует виртуозное владение методологией спектроскопии ЯМР и, что особенно ценно,

способность интегрировать данные из разных источников в единую непротиворечивую картину. Высокая степень согласованности эксперимента с теоретическими расчетами подтверждает обоснованность сделанных выводов и свидетельствует о высокой культуре исследования.

Апробация результатов и публикации

Основные результаты диссертации в полной мере отражены в 38 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Работа прошла широкую апробацию на многочисленных национальных и международных конференциях, где автор неоднократно представлял доклады.

Научная новизна и значимость полученных результатов

Главная научная ценность работы, на мой взгляд, заключается в создании целостного, системного подхода к изучению оксоанионных комплексов платиновых металлов, охватывающего всю цепочку «синтез — исследование в растворе — выделение — практическое применение». Такой комплексный взгляд реализован впервые.

Среди наиболее значимых результатов диссертационной работы следует отметить, что в ходе детального исследования щелочного гидролиза гексахлорокомплексов родия(III) и платины(IV) автору удалось не просто установить кинетические и термодинамические параметры процессов, но и выявить тонкие механизмы. Обнаружение автокаталитического характера гидролиза $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, обусловленного окислительно-восстановительными свойствами комплекса, является яркой научной находкой, существенно углубляющей понимание реакционной способности платины(IV).

Важным результатом работы стало получение систематических данных о динамике форм существования родия(III), палладия(II), платины(II) и платины(IV) в азотнокислых растворах. Автору удалось распутать сложнейшие равновесия в концентрированных кислотах, идентифицировать отдельные комплексы и рассчитать их константы образования. Эта тонкая и кропотливая работа, выполненная на высочайшем экспериментальном уровне, станет надежным фундаментом для будущих исследований.

Особого внимания заслуживает тот факт, что образование устойчивых карбонатных комплексов оказалось спецификой именно платины(IV), тогда как аналогичные системы для палладия и родия нестабильны. Это важное наблюдение открывает новые перспективы для разработки методов разделения платиновых металлов.

Подводя итог, хочу подчеркнуть, что научная значимость работы представляется мне исключительно высокой. Полученные результаты не просто дополняют, а во многом переосмысливают существующие представления о химии платиновых металлов с О-донорными лигандами. Установленные кинетические и термодинамические характеристики, количественные данные о распределении комплексных форм, структурные параметры новых соединений создают надежную базу для прогнозирования поведения соединений родия, палладия и платины в различных средах. Работу отличает редкая гармония: глубочайший фундаментальный анализ органично переплетается с четкой ориентацией на практические приложения. В совокупности, диссертация Д.Б. Васильченко формирует целостную, завершенную картину химических свойств оксоанионных комплексов платиновых металлов и, без сомнения, станет важной вехой в развитии неорганической химии.

Вопросы и замечания

Принципиальных замечаний к содержанию и оформлению диссертации нет. В порядке научной дискуссии хотелось бы услышать ответы соискателя на следующие вопросы:

1. В главе 5 подробно описана эволюция азотнокислых растворов платины(IV). Насколько, по мнению автора, состав коммерческих растворов «нитрата платины» соответствует равновесному состоянию, описанному в работе, и какова его типичная вариабельность у разных производителей?

2. В работе продемонстрирован фотохимический путь активации аниона $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Существует ли, на взгляд диссертанта, перспектива использования этого подхода не только для нанесения платины на носители, но и для препаративного синтеза новых, термически нестабильных комплексов платины(III) в растворе?

3. Обнаруженная уникальная способность платины(IV) образовывать устойчивые карбонатные комплексы, в отличие от палладия и родия, выглядит многообещающим инструментом для разделения этих металлов. Насколько перспективен этот подход для создания схемы селективного выделения платины из многокомпонентных растворов, моделирующих, например, отработанное ядерное топливо?

Заключение о соответствии диссертации требованиям

Диссертационная работа Васильченко Даниила Борисовича «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение крупной научной проблемы — установление закономерностей комплексообразования платиновых металлов с оксоанионами. Работа соответствует

пунктам 1–7 паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия: в ней заложены фундаментальные основы получения новых оксоанионных комплексов платиновых металлов, осуществлен их дизайн и синтез, изучены химическая связь, строение, реакционная способность и взаимосвязь «состав — строение — свойство», включая формирование наноструктурированных каталитических материалов. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к докторским диссертациям. Ее автор, Васильченко Данила Борисович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

26.02.2026

Кинжалов Михаил Андреевич

Доктор химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия), доцент, профессор Кафедры физической органической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет"

Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034.

Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Личную подпись
М. А. Кинжалов
заверяю
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова



26.02.2026

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей