

## 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

Платиновые металлы — палладий, родий и платина — являются ключевыми элементами современной высокотехнологичной индустрии. Их уникальные каталитические свойства делают их незаменимыми в решении важнейших задач, в первую очередь, в качестве компонентов трехмаршрутных катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Именно это направление потребляет основную долю производимых в мире палладия и родия, а также значительную часть платины, что определяет их стратегическую значимость для мировой экономики.

Традиционно в промышленности используются галогенидные комплексы, однако все более очевидными становятся перспективы перехода к соединениям с альтернативными, в частности, кислородсодержащими лигандами. Комплексы с анионами минеральных оксокислот могут обеспечить более высокую эффективность и стабильность каталитических материалов. Тем не менее, систематических исследований, посвященных формированию, устойчивости и реакционной способности таких соединений, не проводилось.

Восполнению этого пробела и посвящена диссертационная работа Д.Б. Васильченко, в которой впервые реализован комплексный подход к изучению оксоанионных комплексов платиновых металлов. Учитывая как фундаментальную значимость полученных результатов для координационной химии, так и их непосредственную связь с актуальными задачами развития высокотехнологичных производств, **актуальность** представленного исследования не вызывает сомнений.

### **Структура и содержание диссертации.**

Диссертация имеет традиционный формат и состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и приложения. Работа изложена на 386 страницах, содержит 26 таблиц и 183 рисунка. Список литературы включает 391 наименование.

Во **введении** обоснована актуальность работы в контексте перехода от галогенидных комплексов платиновых металлов в качестве предшественников гетерогенных катализаторов к соединениям с кислородным окружением, сформулированы цель и задачи исследования, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе**, представляющей собой литературный обзор (89 стр., 271 ссылка), рассмотрены имевшиеся на момент начала работы данные о комплексах Rh, Pd и Pt с анионами оксокислот. Показано, что важнейшая область их

применения – приготовление гетерогенных катализаторов из нитратных предшественников. Подробно описаны подходы к синтезу такого рода реагентов. Отмечено, что, несмотря на практическую значимость, состояние МПГ в азотнокислых растворах изучено фрагментарно, а структурные данные для твердых фаз часто получены в условиях, далеких от водных растворов. В заключительной части обоснован выбор ЯМР-спектроскопии как основного метода исследования кинетически инертных комплексов МПГ в растворах.

Во *второй главе* описаны методики экспериментов, представлены сведения о приборной базе и условиях применения широкого круга физико-химических методов, задействованных в работе: элементный анализ, ТГА, РФА, РСА, ИК-, КР-, ЭСП-, РФЭС-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, EXAFS, масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез, ВЭЖХ, электронная микроскопия, фотон-корреляционная спектроскопия. Приведены обобщенные методики приготовления катализаторов и условия проведения каталитических экспериментов.

Далее, *в главах с третьей по седьмую*, представлены полученные в работе результаты, их обсуждение и трактовка. Каждая глава содержит короткое введение и резюме.

*Главы 3-5* посвящены изучению нитратокомплексов МПГ, образующихся в азотнокислых растворах платины, палладия и родия. Последовательность изложения материала в этих главах с небольшими вариациями такова: приготовление азотнокислых растворов, исследование форм существования МПГ в них, извлечение индивидуальных форм в состав твердых фаз, изучение свойств соединений и вопросов их применения в качестве стартовых реагентов для приготовления катализаторов и синтеза комплексов.

Посвященные соединениям родия(III) и платины(IV), *главы 3 и 5*, начинаются с изучения щелочного гидролиза их хлорокомплексов, как необходимой стадии на пути к азотнокислым растворам. В качестве важнейшего результата этих исследований следует отметить обнаруженное принципиальное отличие щелочного гидролиза хлорокомплексов родия и платины. Вхождение гидроксолиганда в координационную сферу родия(III) приводит к увеличению ее лабильности, а для платины(IV) наблюдается обратная картина, объясняемая специфичным для аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  автокаталитическим механизмом замещения в сильнощелочных растворах. Существенным различием также является также разная реакционная способность гидроксокомплексов родия(III) и платины(IV) по отношению к процессам поликонденсации.

После обсуждения приготовления свободных от примесей хлорид-иона гидроксидов и гидроксокомплексов родия(III) и платины(IV) в главах 3 и 5 представлено обсуждение приготовления азотнокислых растворов этих металлов–целевых объектов исследования. В главе 4 дано краткое описание особенностей приготовления азотнокислых растворов палладия, также эта глава содержит сведения об приготовлении азотнокислых растворов из гидроксида платины(II).

Далее в главах 3-5 представлены результаты изучения форм существования МПГ в азотнокислых растворах. Эти исследования в основе своей базируются на обширных данных, полученных авторами при изучении этих растворов методом спектроскопии ЯМР на ядрах центральных атомов ( $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) и лигандов ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ). Такой «многоядерный» подход в сочетании с разносторонним использованием эффектов изотопного обогащения и последовательной постановкой экспериментов позволил получить достоверные данные о комплексообразовании МПГ в этих системах – по концентрационным параметрам близких к реальным коммерческим растворам. Для катионов родия(III), палладия(II) и платины(II) установлено существование их в азотнокислых растворах в виде серии акванитратных комплексов  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$  с монодентатной координацией нитратных лигандов, по диаграммам распределения проведена оценка концентрационных констант образования таких частиц. В отношении Pt(II) показано, что в азотнокислых растворах выделение твердых фаз нитратов Pt(II) невозможно из-за окисления до Pt(IV) азотной кислотой. В азотнокислых растворах гидроксида Pt(IV) ввиду высокого поляризующего действия катиона платины(IV) сосуществуют моноядерные аквагидроксонитратные комплексы  $[\text{Pt}(\text{L})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]$  ( $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ), которые при выдерживании конденсируются с образованием полиядерных форм с мостиковыми OH-группами (димеры, тетрамеры и т.д.).

Для выделения из растворов индивидуальных нитратокомплексов в работе применено три метода – кристаллизация с добавлением щелочных металлов при нагревании, кристаллизация анионных комплексов с крупными органическими катионами, сокристаллизация с макроциклическими кавитандами. Основываясь на этих подходах из азотнокислых растворов родия и палладия были получены соли с анионами  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ , а из азотнокислых растворов платины(IV) извлечены в состав кристаллических твердых фаз не только гомолептический анион  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , но и целая серия полиядерных частиц, например  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$  и  $[\text{Pt}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$ .

Автором было подробно исследовано явление быстрой и необратимой хемосорбции платины и палладия из растворов полиядерных нитратокомплексов платины и тетранитратопалладатов, соответственно, в органических растворителях. Показано, что в основе этого явления является лабильность нитратных лигандов в указанных соединениях, а хемосорбция протекает путем связывания комплексных частиц терминальными реакционными группами на поверхности сорбентов (носителей). В работе на конкретных примерах показана перспективность применения этого явления для приготовления новых высокоактивных катализаторов для разнообразных процессов, например, окисление CO, фотогенерации водорода, разложению гидразина. Интересным является обнаружение инертности аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  и его фотоактивации видимым светом, что нашло свое применение для синтеза комплексов и приготовления каталитических материалов.

Развивая разработанные подходы к исследованию сложных по составу растворов МПГ в *главе 6* изложены результаты изучения взаимодействия гидроксида Pt(IV) с серной кислотой, а в *седьмой главе* рассмотрены карбонатные комплексы Pt(IV), образующиеся при пропускании CO<sub>2</sub> через щелочные растворы [Pt(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> или при взаимодействии гидроксида с водными растворами карбонатов/гидрокарбонатов щелочных металлов (и не только).

В растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обнаружено образование сульфатных комплексов [Pt(L)<sub>6-n</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>], идентифицированных по тонкой структуре сигналов ЯМР <sup>195</sup>Pt с изотопным обогащением <sup>18</sup>O. Интересной находкой стало «самопроизвольное» восстановление Pt(IV) до биядерных комплексов Pt(III) [Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> при нагревании растворов с высокой концентрацией серной кислоты. В карбонатных растворах методом ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C и <sup>195</sup>Pt установлено существование комплексов с монодентатной (κ<sup>1</sup>) и бидентатной (κ<sup>2</sup>) координацией CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Показано, что κ<sup>2</sup>-комплексы образуются через нуклеофильную атаку Pt-OH на CO<sub>2</sub>.

Важной характерной чертой данных систем является протекающий в них со временем, и быстрее при нагревании, процесс гидролитической конденсации комплексных форм платины с образованием наночастиц гидратированного оксида PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. Этот процесс протекает с заметной скоростью при снижении концентрации серной кислоты (ниже 4 М) или карбоната соответственно. Перспективность этого явления в качестве источника для получения наночастиц оксида платины(IV) показана на нескольких примерах, в которых этот подход был использован для нанесения платины на носители (TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и получения высокоактивных катализаторов.

**В заключении** работы сопоставлено поведение Rh, Pd и Pt на всех этапах – от гидролиза хлорокомплексов до образования оксоанионных форм в растворах и твердой фазе. Подчеркнута прикладная ценность нитратокомплексов Pd(II) и Pt(IV) как масштабируемых предшественников катализаторов, альтернативных традиционным растворам. Намечены перспективы дальнейших исследований: изучение механизмов превращений, расширение круга оксоанионных лигандов (фосфаты, силикаты), создание новых функциональных материалов.

В разделе **«Выводы»** сжато сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Материалы работы получили хорошую **апробацию** на российских и международных конференциях. Основные результаты представлены в 38 статьях, доминирующая часть которых вышла в зарубежных журналах высокого уровня. В основе своей это журналы «неорганической» тематики – в соответствии с профилем специальности. Кроме того, в этом списке присутствуют специализированные издания по фотохимии и журналы о материалах, в которых представлены прикладные аспекты работы.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в создании целостного, системного подхода к изучению комплексообразования платиновых

металлов (Rh, Pd, Pt) с анионами неорганических оксокислот ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ): от описания процессов получения гидроксидов и гидроксокомплексов, через установление закономерностей поведения в растворе (кинетика, механизмы, равновесия), до выделения индивидуальных соединений и их применения для создания каталитических материалов.

В рамках этого подхода впервые получены следующие ключевые результаты:

1. Установлены неизвестные ранее механизмы щелочного гидролиза хлорокомплексов родия(III) и платины(IV) — ключевой стадии перехода от галогенидного окружения к кислородному. Для родия(III) доказан диссоциативный механизм («транс-реберный» маршрут) и лабилизирующее действие гидроксолигандов. Для платины(IV) обнаружен и доказан автокаталитический характер гидролиза  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , обусловленный окислительно-восстановительными свойствами комплекса и образованием лабильных интермедиатов Pt(III), что кардинально меняет понимание реакционной способности платины(IV).

2. Впервые методом спектроскопии ЯМР ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) получены систематические данные о динамике форм существования Rh(III), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) в азотнокислых растворах. Установлено, что в концентрированной азотной кислоте металлы существуют в виде серий моноядерных акванитратных (аквагидроксонитратных) комплексов с монодентатной координацией нитрат-ионов. Идентифицированы индивидуальные комплексы, рассчитаны их константы образования ( $\beta_n$ ) и долевое распределение. Показано, что в отличие от родия и палладия, в растворах Pt(IV) происходит глубокая олигомеризация с образованием гидроксо-мостиковых полиядерных нитратокомплексов (от димеров до тетрамеров и субнанокластеров), что раскрывает химизм процесса «старения» таких растворов.

3. Разработаны методы выделения и структурно охарактеризованы неизвестные ранее индивидуальные нитратокомплексы Rh(III), Pd(II) и Pt(IV) (например,  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_8]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_4(\mu^3\text{-OH})_2(\mu^2\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$ ), подтверждающие выводы о состоянии металлов в растворе. Установлено, что соли  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  являются стабильными и удобными реагентами для синтеза и нанесения катализаторов, при этом для аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  открыта реакция фотолитического гомолиза связи Pt-ONO<sub>2</sub>, приводящая к образованию лабильных комплексов Pt(III) и позволяющая осуществлять фотоиндуцированное нанесение платины.

4. Впервые детально исследованы сульфатные и карбонатные комплексы платины(IV). Методом мультіядерной ЯМР-спектроскопии ( $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) идентифицированы формы существования Pt(IV) в сернокислых (аквасульфатные/гидросульфатные комплексы) и карбонатных (комплексы с  $\kappa^1$ - и  $\kappa^2$ -координацией карбонат-иона) растворах. Установлено, что в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагреве происходит окисление воды с образованием биядерных сульфатных комплексов Pt(III). Показано, что

образование устойчивых карбонатных комплексов является спецификой именно Pt(IV), тогда как аналогичные системы для Pd и Rh нестабильны, что открывает перспективы для разработки методов разделения металлов.

5. Предложены и обоснованы новые подходы к приготовлению каталитических материалов с использованием синтезированных оксоанионных комплексов. Продемонстрированы преимущества методов хемосорбции полиядерных нитратокомплексов Pt(IV) и Pd(II), управляемой светом сорбции из растворов  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , а также гидролитического осаждения из сульфатных и карбонатных растворов для получения высокоактивных катализаторов (окисление CO, фотокаталитическое получение  $\text{H}_2$ , разложение гидразина) с ультранизким содержанием благородных металлов.

Совокупность этих результатов формирует цельную, завершенную картину химических свойств оксоанионных комплексов родия, палладия и платины, создавая надежную фундаментальную базу для прогнозирования их поведения в различных средах и направленного синтеза материалов с улучшенными характеристиками.

**Практическая значимость** диссертационной работы определяется прямым выходом фундаментальных результатов в реальные технологические процессы и созданием новых, более эффективных подходов к приготовлению материалов на основе платиновых металлов.

Ключевым практическим результатом стала разработка полного цикла получения оксоанионных комплексов Rh, Pd и Pt, пригодных для использования в качестве соединений-предшественников. Этот цикл начинается с детально изученного и оптимизированного процесса щелочного гидролиза доступных хлорокомплексов, позволяющего получать гидроксиды и гидроксокомплексы металлов со следовым содержанием хлорид-ионов, и завершается масштабируемыми методиками выделения индивидуальных нитратокомплексов с высокими выходами.

Полученные соединения обладают уникальным набором практически ценных свойств: стабильность при хранении в обычных условиях (соли  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  негигроскопичны и хранятся более года); отсутствие свободной азотной кислоты и галогенид-ионов, являющихся каталитическими ядами; растворимость в органических растворителях (ацетон, ТГФ, ацетонитрил), открывающая принципиально новые способы нанесения активной фазы.

На основе этих свойств разработаны новые методы приготовления каталитических материалов, превосходящие традиционные подходы:

- Метод хемосорбции полиядерных нитратокомплексов Pt(IV) и Pd(II) из органических растворителей, позволяющий закреплять ионные формы металлов на поверхности носителей ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) за счет реакционноспособных терминальных лигандов.

- Фотохимический метод нанесения платины с использованием соли  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ , основанный на открытой реакции гомолитического

расщепления связи Pt-ONO<sub>2</sub> под действием света, что позволяет управляемо осаждать платину с ультранизкой загрузкой (до 0,01 вес. %).

- Метод гидролитического осаждения гидратированного оксида платины PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O из разбавленных растворов минеральных кислот и карбонатных сред, обеспечивающий формирование высокодисперсных частиц оксида непосредственно на поверхности носителя.

Практическая ценность разработанных подходов подтверждена созданием высокоэффективных катализаторов:

- Катализаторы PtOx/CeO<sub>2</sub> для низкотемпературного (вплоть до комнатной) окисления CO.

- Фотокатализаторы Pt/TiO<sub>2</sub> и Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для получения водорода, демонстрирующие рекордные показатели активности при содержании платины на уровне 0,01–0,1 вес. %.

- Биметаллические катализаторы Ni-Pd/SiO<sub>2</sub> и Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> для селективного разложения гидразина, втрое превосходящие известные аналоги по общей производительности.

Установленные в работе закономерности комплексообразования, количественные данные о распределении форм МПГ в растворах и константы устойчивости могут быть непосредственно использованы в технологических схемах аффинажных заводов для оптимизации процессов извлечения и разделения металлов платиновой группы. В более широкой перспективе полученные результаты создают научную основу для разработки технологий производства катализаторов для нейтрализации выхлопных газов (трехмаршрутные катализаторы), а также для создания функциональных покрытий, сенсоров и других материалов нового поколения.

Высокая степень достоверности полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается комплексным применением современных физико-химических методов исследования, соответствующих мировому уровню. Автором использован широкий спектр взаимодополняющих методик: от классических (элементный анализ, РФА, РСА) до наиболее информативных спектроскопических (мультиядерная ЯМР-спектроскопия, включая исследования с изотопным обогащением по <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C и <sup>18</sup>O; ЭПР; EXAFS; колебательная спектроскопия) и микроскопических методов (ПЭМ, СЭМ).

Особого внимания заслуживает продуманная организация экспериментов, при которой данные, полученные независимыми методами, не просто дополняют, но и взаимно подтверждают друг друга. Надежность интерпретации спектральных данных, в частности при идентификации многочисленных комплексных форм в растворах и установлении механизмов реакций, подтверждена их согласованностью с результатами квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности. Совокупность использованных подходов, высокая воспроизводимость результатов и их согласие с имеющимися в литературе

данными (там, где таковые доступны) позволяют считать полученные автором выводы строго обоснованными и не вызывающими сомнений.

Принципиальных замечаний к содержанию и оформлению диссертации нет, однако, закономерно, что при прочтении такой масштабной работы возник ряд вопросов:

1) Насколько обосновано утверждение, что «быстрый переход в кислую область гарантирует сохранение распределения родия по формам с различной ядерностью»? При растворении гидроксокомплексов в кислоте в ходе нейтрализации происходит изменение заряда частиц, что может способствовать поликонденсации, а дальнейшее взаимодействие с кислотой может, напротив, приводить к уменьшению числа атомов родия в одном ионе.

2) В разделе 3.2.4 автор описывает интересное явление, заключающееся в снижении скорости замещения хлоридных лигандов в хлорокомплексах родия(III) с ростом концентрации щелочи, объясненное автором эффектом специфической сольватации, в то же время в разделе 5.2 (стр. 211) при описании щелочного гидролиза хлорокомплексов платины наблюдается обратная зависимость скорости замещения от концентрации щелочи в идентичном диапазоне концентраций 1-12М. Чем обусловлено такое отличие?

3) На страницах 195-198 автор описывает процесс окисления нитратных комплексов платины(II) в концентрированных растворах азотной кислоты, при этом в качестве окислителя указывается ион нитрония  $\text{NO}_2^+$ , действующий как одноэлектронный агент. Окисление через цепочку превращений приводит к нитратокомплексам Pt(IV). Возможно ли протекание в этих растворах окисления по двухэлектронному механизму с образованием из катиона нитрония нитрит-ионов и одностадийного окисления комплексов Pt(II) в соединения Pt(IV)?

4) При обсуждении скорости роста частиц  $\text{PtO}_2$  в растворах различных оксокислот (стр. 314), остается не до конца ясным, что автор считает причинами положительного, а что отрицательного влияния комплексообразования оксоанионами на этот процесс?

Поставленные вопросы носят дискуссионный характер не снижают самой высокой оценки рассматриваемой диссертационной работы, а лишь подтверждают актуальность и значимость полученных результатов, которые вызывают огромный интерес.

#### **Заключение.**

Подводя итог, следует подчеркнуть, что диссертационная работа Васильченко Данилы Борисовича «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение крупной научной проблемы — разработки фундаментальных основ химии комплексов родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот, в которых атомы металла находятся в кислородном окружении, включая методы их получения, характеризацию строения, свойств и применение таких веществ для получения

эффективных катализаторов. Эта проблема носила междисциплинарный характер и включала в себя три ключевых аспекта, которые были последовательно разрешены в работе:

*Фундаментально-химический аспект:* Ранее отсутствовало системное понимание механизмов образования, состава, строения и реакционной способности оксоанионных комплексов Rh, Pd и Pt. Автор впервые детально изучил "пограничную" стадию перехода от хлорокомплексов к гидроксосоединениям (щелочной гидролиз), раскрыв неизвестные ранее механизмы (включая автокаталитический для Pt). Затем, применяя передовые спектроскопические методы, он идентифицировал формы существования этих металлов в азотнокислых, сернокислых и карбонатных средах, изучил равновесия, устанавливающиеся в системах, что было "белым пятном" в химии платиновых металлов.

*Методологический аспект:* Автор разработал и применил уникальный комплексный подход, охватывающий всю цепочку "синтез — исследование в растворе — выделение — применение". Этот подход, основанный на мультядерной ЯМР-спектроскопии в сочетании с изотопным обогащением, квантово-химическими расчетами и синтезом индивидуальных соединений, стал мощным инструментом для изучения подобных систем и сам по себе является крупным научным достижением.

*Практический (материаловедческий) аспект:* Решение фундаментальной проблемы создания "кислородной химии" платиновых металлов открыло путь к получению нового поколения соединений-предшественников (индивидуальных нитратных, сульфатных, карбонатных комплексов). Это, в свою очередь, позволило автору разработать принципиально новые, более эффективные методы приготовления каталитических материалов (фотохимическое нанесение, хемосорбция из органических растворителей, гидролитическое осаждение), преодолев ограничения традиционных технологий.

Таким образом, работа Д.Б. Васильченко закрывает глобальный пробел в понимании химии оксоанионных комплексов платиновых металлов, создавая тем самым научную базу для перехода от устоявшейся десятилетиями "галогенидной парадигмы" к новому классу соединений с принципиально иными, ценными для практики свойствами.

Диссертация характеризуется продуманной структурой и строгим соблюдением всех канонических правил написания научного труда. В работе убедительно доказана актуальность выбранной темы, корректно и обоснованно поставлены цель и задачи. Личный вклад соискателя и положения, выносимые на защиту, прописаны четко и недвусмысленно. Достоверность и значимость сформулированных выводов подтверждена их широкой апробацией. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая изложена грамотным языком и отличается высоким качеством оформления при минимальном количестве опечаток.

По охваченным тематикам диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пунктах с 1 по 7. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов 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, а ее автор, Васильченко Данила Борисович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных, необходимых для работы диссертационного совета.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе  
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

ПРИХОДЧЕНКО Петр Валерьевич

27.02.2026

Подпись руки Приходчен  
УДОСТОВЕРЯЮ  
Зав. лабораторией  
ФГБУН Кушеникова



Контактные данные:

тел.: 7(495)7756585 (доб. 4-34), e-mail: prikhman@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»,  
Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе

Тел.: +7(495)775-65-85; e-mail: info@igic.ras.ru