



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991

Телефон: +7(495) 939-10-00

Факс: +7(495) 939-01-26

27.02.2026 № 80-26/013-03

На № _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет

имени М.В. Ломоносова», д.ф.-
член-корреспондент РАН



шш

А.А. Федянин

«26» февраля 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе 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

Диссертационная работа Васильченко Данилы Борисовича посвящена изучению комплексообразования в водных растворах производных родия, палладия и платины с участием анионов кислородсодержащих кислот. Выбор объектов исследования непосредственно связан с их практической значимостью и несовершенством существующих технологических процессов с их участием. Действительно, перечисленные выше металлы находят наибольшее применение по сравнению с другими металлами платиновой группы (МППГ). Главным образом, они используются для приготовления различных катализаторов, и, прежде всего, трехмаршрутных, используемых для нейтрализации выхлопных газов автомобилей. Так как в большинстве используемых в настоящее время технологий для нанесения Pd, Rh, Pt используются нитратные растворы, наибольшее внимание в работе уделено именно нитратным комплексам МППГ. Как правило, нитратные растворы готовят растворением гидроксидов, которые, в свою очередь, получают из хлоридных комплексов. Анализ данных литературы показывает, что состав образующихся растворов вплоть до настоящего времени остается

неизученным, а условия получения гидроксокомплексов, а затем оксогидроксонитратных комплексов теоретически мало обоснованы. Так, например, нерешенной остается проблема полного устранения хлоридных ионов, которые, благодаря достаточно высокой инертности комплексов МПГ могут оставаться в составе нитратов, и при получении катализаторов входить в их состав, в ряде случаев, негативно влияя на их активность. Помимо нитратов в работе изучен и ряд других производных МПГ и прежде всего Pt(IV) с такими анионами как сульфат и карбонат. Очевидно, что разработка синтетических подходов к получению индивидуальных легкоразлагаемых в результате нагревания или гидролиза комплексов МПГ не только с нитрат-анионом, но и с другими анионами оксокислот, представляет большой интерес.

Таким образом, цель работы состояла в изучении закономерностей комплексообразования вышеуказанных благородных металлов с нитратными и некоторыми другими кислородсодержащими анионами, включая вопросы образования комплексов, их поведения в растворах, возможности выделения в индивидуальной форме и практического применения.

Учитывая большую фундаментальную и практическую значимость представленной работы, можно заключить, что **актуальность данного исследования не вызывает сомнений.**

Для достижения поставленной цели автору предстояло 1) изучить процесс замещения хлоридных лигандов на гидроксидные в гексахлорокомплексах родия(III) и платины(IV) в сильнощелочных растворах для выработки условий получения свободных от примеси хлорид-иона гидроксидов или гидроксокомплексов этих металлов; 2) установить состав комплексов МПГ и их эволюцию в азотнокислых растворах гидроксидов Rh(III), Pt(II) и Pt(IV), а также палладия при его непосредственном растворении в растворе HNO₃; 3) разработать методы выделения индивидуальных комплексов МПГ из азотнокислых растворов в составе кристаллических фаз и исследовать кристаллическое строение и другие свойства таких соединений; 4) разработать методы приготовления гетерогенных катализаторов, используя вместо исходных азотнокислых растворов индивидуальные нитратокомплексы и оценить перспективность такого подхода; 5) изучить формы существования платины в серноокислых растворах и растворах карбонатов/гидрокарбонатов щелочных металлов разной концентрации и оценить практическую применимость таких систем для приготовления гетерогенных катализаторов.

Для решения поставленных задач автор применяет богатый арсенал методов характеристики индивидуальных комплексов МПГ и изучения их свойств не только в твердом состоянии, но и непосредственно в водных растворах. Так, помимо элементного и термогравиметрического анализа, а также рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа он использует такие методы, как ИК- и КР- спектроскопию, XANES и EXAFS, РФЭС, ЭСП,

спектроскопию диффузного отражения, масс-спектрометрию, ВЭЖХ, спектроскопию электронного парамагнитного резонанса, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию для изучения каталитически активных материалов и ряд других методов. Одним из наиболее информативных и эффективных методов изучения состава, строения и количественного соотношения комплексов МПГ в водных растворах выступает ЯМР спектроскопия на ядрах центральных атомов (Pd, ^{103}Rh , ^{195}Pt) и лигандов (^{15}N , ^{17}O). Кроме того, для получения информации о наиболее устойчивых изомерах, выбора направления замещения, решения вопросов, связанных с кинетикой замещения лигандов автор активно использует квантовохимические расчеты.

Применение современных взаимодополняющих методов исследования в сочетании с квантовохимическими расчетами позволяет автору получить богатую информацию о качественном составе и количественном соотношении комплексных форм, присутствующих в растворе и проследить за динамикой протекающих в растворе процессов комплексообразования, конденсации и гидролиза.

Высокая степень достоверности диссертационной работы основывается на комплексном подходе к исследованию форм существования МПГ в растворах и твердых фазах, тщательном подборе комбинации физико-химических методов исследования, высоком техническом и методическом уровне проведенных исследований, что позволило автору **получить научно обоснованные достоверные результаты.**

Диссертация имеет классическое построение. Она состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и приложения. Работа изложена на 386 страницах, содержит 26 таблиц, 183 рисунка. Список литературы состоит из 391 наименования. Первая глава представляет собою обзор литературы, во второй главе приведены методики экспериментов и данные о примененном научном оборудовании (методики синтеза полученных в работе соединений представлены в приложении), а третья и последующие главы содержат результаты, полученные в работе, и их обсуждение.

Во введении представлена проблематика работы, сформулирована цель исследования и обоснована его актуальность, там же описываются решавшиеся в исследовании задачи и приводятся положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор (глава 1) содержит 271 ссылку и занимает 89 страниц. В нем ретроспективно описано развитие химической науки в направлении исследования строения и свойств комплексов родия, палладия и платины с анионами оксокислот вплоть до начала данной работы. Кроме того, во вводной части и далее по тексту обзора описаны области практического применения, в которых оксоанионные комплексы МПГ играют ключевую или важную роль.

Экспериментальная часть (глава 2) демонстрирует богатый арсенал методов, примененных в работе как для исследования строения и свойств рм существования металлов в растворе и твердой фазе, так и для характеристики новых индивидуальных соединений и каталитических материалов. Достаточно подробно описаны условия применения спектральных методов (ЭСП, ЯМР, КР и МС) для исследования форм существования металлов в растворах. В отдельном разделе приведены обобщенные методики приготовления каталитических материалов и испытания их активности.

В главах с третью по пятую последовательно представлены результаты, посвященные азотнокислым растворам родия, палладия, и платины, а также их приготовления, начиная с хлорокомплексов в случае родия и платины. Первую часть глав 3 и 5, посвященных соединениям родия(III) и платины(IV), составляют результаты исследований процессов, протекающих при гидролизе хлорокомплексов этих катионов в сильнощелочных средах. Ключевыми в этом разделе являются данные об индивидуальных особенностях реакционной способности хлорогидроксикомплексов Rh(III) и Pt(IV) в контексте полной смены окружения центрального атома с «галогенидного» на «кислородное». Реакционная способность хлорокомплексов этих инертных катионов рассмотрена здесь с позиции механизмов, установленных в результате систематических исследований кинетики реакций, выделения промежуточных реакционных форм и проведения вспомогательных экспериментов. Далее в каждой из глав (3, 4 и 5), после короткого обсуждения методов приготовления азотнокислых растворов, рассмотрены результаты изучения форм существования металлов в таких системах. В основу этих результатов положены данные исследования азотнокислых растворов методом ЯМР спектроскопии на ядрах центральных атомов (^{103}Rh , ^{195}Pt) и лигандов (^{15}N , ^{17}O). В случае кинетически инертных ионов Rh(III), Pt(II) и Pt(IV) представлены сведения о динамике комплексных форм в азотнокислых растворах от момента их приготовления. Для выдержанных или достигших равновесия растворов установлены долевые распределения металлов по комплексным формам в зависимости от содержания азотной кислоты.

После рассмотрения состояния металлов в растворах в главах 3–5 представлены данные о методах выделения из азотнокислых растворов соединений индивидуальных нитратокомплексов металлов, их структуре и свойствах. Структурно охарактеризовано более 20 соединений, содержащих моноядерные и полиядерные нитратокомплексы родия, палладия и платины, синтезированных по оригинальным методикам с достаточно высокими (за редким исключением) выходами. Описаны спектральные характеристики и свойства данных соединений включая данные о реакционной способности нитратокомплексов в растворах.

В заключении глав 4 и 5 приведены примеры, иллюстрирующие применение синтезированных нитратокомплексов платины(IV) и палладия(II) для приготовления гетерогенных катализаторов и синтеза комплексов с гетероциклическими лигандами. Эти разделы во многом базируются или сопряжены с обсуждением свойств нитратокомплексов и их реакционной способности.

Главы 6 и 7 диссертации посвящены изучению сульфатных и карбонатных комплексов платины(IV), образующихся при взаимодействии гидроксида платины(IV) с водными растворами серной кислоты и карбонатов/гидрокарбонатов одновалентных катионов, соответственно. Используя подходы, развитые при исследовании азотнокислых растворов, а также применяя разнообразные эффекты, связанные с изотопным обогащением, методом ЯМР спектроскопии установлены комплексные формы платины(IV) образующиеся и существующие в таких растворах. Интересным является обнаружение восстановления сульфатокомплексов Pt(IV) до биядерных комплексов Pt(III) в крепких сернокислых растворах, а также быстрое образование карбонатных комплексов без разрыва связей Pt-O за счет присоединения молекул углекислого газа к гидроксокомплексам платины.

Характерной особенностью обеих систем является тенденция к конденсации комплексных форм платины(IV) с образованием наночастиц оксида α -PtO₂, что позволило разработать новые методики приготовления катализаторов. Карбонатные системы особо перспективны в этом отношении из-за низкой коррозионной активности практически нейтральных растворов.

В общем заключении автором представлены в тезисной форме результаты работы, а также перспективы дальнейших исследований.

К наиболее ярким достижениям автора можно отнести следующие:

Автором разработан целостный подход к изучению практически важных объектов - растворов МПГ в минеральных оксокислотах. Впервые в систематическом ключе рассмотрена проблема перехода от галогенидных комплексных форм МПГ к соединениям с полностью кислородным окружением в координационной сфере металлов - оксоанионным комплексам.

В ходе решения прикладных задач, 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.

Вслед за заключением, основные результаты работы более сжато представлены в разделе Выводы.

Диссертация хорошо оформлена и практически не содержит опечаток. Текст автореферата в полной степени отражает содержание рукописи диссертации. Диссертация соответствует специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. **Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений.**

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. Автор подробно рассмотрел комплексы трех платиновых металлов из шести, что и являлось целью его работы. Однако при обсуждении результатов было бы разумным сравнить полученные результаты и установленные закономерности хотя бы с химией иридия – тяжелого аналога родия по 9-й группе Периодической системы.
2. В литературном обзоре есть разделы, практически не подкрепленные ссылками на литературные источники. Например, на стр. 17-18, 28-29. На стр. 243 Главы 5 автор использует результаты расчета поверхности Хиршфельда для ряда структур $(R_4N)_2[Pt_2(\mu-OH)_2(NO_3)_8]$, но не указывает ссылку.
3. Не всегда термин «щелочной гидролиз» употребляется автором корректно. Так, образование гидроксокомплексов из хлоридных в сильнощелочной среде сложно назвать гидролизом. Также не является гидролизом реакция лигандного обмена с замещением NO_3^- ионов на молекулы H_2O (стр 163).
4. В работе синтезировано значительное количество комплексных соединений родия, палладия и платины, для которых приводятся подробные методики в Приложении 1, однако автор не дает информацию, каким образом подтверждалась фазовая чистота полученных образцов.
5. Автор использует странную терминологию для гран-/ос-изомеров: вместо «ос-» он использует обозначение «реб-».

Вместе с тем, указанные вопросы и замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Результаты, составляющие работу, в полной

мере представлены на многочисленных Всероссийских и международных научных конференциях, а также в 38 статьях, опубликованных по большей части в международных журналах высокого уровня, в том числе по профилю неорганической химии, например, «Inorganic Chemistry», «Dalton Transaction» и «European Journal of Inorganic Chemistry», а также специализированных журналах, посвященных приготовлению материалов, катализу и фотохимии, таких как «ChemCatChem», «ACS Applied Materials and Interfaces», «Journal of Photochemistry and Photobiology A».

По объему представленного экспериментального материала, уровню обсуждения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» Васильченко Данилы Борисовича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в пунктах 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 25.01.2024 г.), и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором экспериментальных исследований, подкрепленных теоретическими расчетами, успешно решена научная проблема установления закономерностей комплексообразования родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот в кристаллических фазах и в водных растворах, имеющая важное социально-экономическое и хозяйственное значение. Полученные автором фундаментальные сведения о термодинамике, кинетике и механизмах комплексообразования палладия, родия и платины в водных растворах является существенным научным достижением в области современной неорганической химии. Таким образом, соискатель Васильченко Данила Борисович, заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании научного коллоквиума кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», протокол № 1 от 9 февраля 2026 г.

Отзыв составили:

Морозов Игорь Викторович,
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент,
профессор кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ

ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»;
адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ
химический факультет;
e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru, тел.: +7(495)939-28-70.

Я, Морозов Игорь Викторович,

согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с
работой диссертационного совета 24.1.086.01, и их дальнейшую обработку.

Подпись:

«25» февраля 2026 г.

Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук, профессор (02.00.01 – неорганическая химия),
член-корр. РАН, заведующий кафедрой неорганической химии химического
факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-
1, МГУ, химический факультет
e-mail: hev@inorg.chem.msu.ru, тел.: +7(495)939-20-74

Я, Шевельков Андрей Владимирович,

согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с
работой диссертационного совета 24.1.086.01, и их дальнейшую обработку.

Подпись:

«25» февраля 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Адрес: Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1.

Тел: +7(495)939-10-00

e-mail: info@rector.msu.ru

И.о. декана Химического факультета

Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, профессор РАН



1
7

Карлов С.С.