ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ ВАСИЛЬЧЕНКО ДАНИЛЫ БОРИСОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРАНАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 марта 2026 года № 5

О присуждении Васильченко Даниле Борисовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 17 декабря 2025 г. (протокол заседания № 18) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Васильченко Данила Борисович, 16 июля 1986 года рождения, работает в должности старшего научного сотрудника Лаборатории химии редких платиновых металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Диссертацию «Синтез и исследование комплексных соединений родия(III) с лигандами пиридинового ряда» на соискание ученой степени кандидата химических наук Васильченко Данила Борисович защитил в 2011 году в диссертационном совете Д 003.051.01 при Учреждении Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии редких платиновых металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Минобрнауки РФ.

Научный консультант Коренев Сергей Васильевич, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Белоусов Олег Владиславович, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории гидрометаллургических процессов, Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФГБУН «Федеральный исследователь-

ский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»;

Кинжалов Михаил Андреевич, доктор химических наук, доцент, профессор Кафедры физической и органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»;

Приходченко Петр Валерьевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в своем **положительном** отзыве, утвержденном проректором-начальником управления научной политики доктором физико-математических наук, членом-корреспондентом РАН Федяниным Андреем Анатольевичем, и подготовленном доктором химических наук, профессором Морозовым Игорем Викторовичем и доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Шевельковым Андреем Владимировичем, указала, что диссертационная работа Васильченко Данилы Борисовича «Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот» посвящена изучению комплексообразования в водных растворах производных родия, палладия и платины с участием анионов кислородсодержащих кислот, что непосредственно связано с их практической значимостью и несовершенством существующих технологических процессов с их участием. В отзыве отмечено, что работа является научно-квалификационной, 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 являются существенным научным достижением в области современной неорганической химии. Работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 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.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании научного коллоквиума кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, протокол № 1 от 9 февраля 2026 г.

По материалам диссертации опубликовано 38 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных библиографических базах данных *Web of Science* и *Scopus*, и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследо-

ваний. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 382 стр. (23.9 печ. л.), личный вклад автора – 19.5 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korenev S. Speciation of platinum(IV) in nitric acid solutions // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – P. 10532–10541.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Vasilchenko D.B., Tkachev S. V, Tsipis A.C. Aquanitrato Complexes of Palladium, Rhodium, and Platinum: A Comparative ^{15}N NMR and DFT Study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 2018. – P. 627–639.

6. Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., Filatov E., Tkachev S., Baidina I., Komarov V., Slavinskaya E., Stadnichenko A., Gerasimov E. Tetraalkylammonium Salts of Platinum Nitrato Complexes: Isolation, Structure, and Relevance to the Preparation of $PtOx/CeO_2$ Catalysts for Low-temperature CO Oxidation // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – P. 6075–6087.

7. 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. – 117242.

8. 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 PtO_x Active Species for Room Temperature CO Oxidation // ChemCatChem. – 2020. – V. 12. – P. 1413–1428.

9. Vasilchenko D., Topchiyan P., Tsygankova A., Asanova T., Kolesov B., Bukhtiyarov A., Kurenkova A., Kozlova E. Photoinduced Deposition of Platinum from $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ for a Low Pt-Loading Pt/TiO_2 Hydrogen Photogeneration Catalyst // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – V. 12. – P. 48631–48641.

10. 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.

11. Topchiyan P., Komarovskikh A., Yushina I., Komarov V., Vasilchenko D., Korenev S. Photoinduced transformation of $(Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ complex in the solid state // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2022. – V. 427. – 113788.

12. 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 $[Pt(OH)_4(H_2O)_2]$: A Platinum Speciation Survey and Hydrated Pt(IV) Oxide Formation for Practical Use // Inorg. Chem. – 2022. – V. 61. – P. 9667–9684.

13. Vasilchenko D., Berdyugin S., Komarov V., Sheven D., Kolesov B., Filatov E., Tkachev S. Hydrolysis of $[PtCl_6]^{2-}$ in Concentrated NaOH Solutions // Inorg. Chem. – 2022. – V. 61. – P. 5926–5942.

14. 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-C_3N_4-based photocatalysts with low platinum content // Chem. Eng. J.– 2022. – V. 445. – 136721.

15. 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 CO_2 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.

16. Tkachenko P., Topchiyan P., Berdyugin S., Tkachev S., Maximovskiy E., Sheven D., Vasilchenko D. $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$: The Isolated $Pt^{IV}O_6$ Carbonato-Complex // Inorg. Chem. – 2024. – V. 63. – P. 12042–12053.

17. Zazulya A., Berdyugin S., Tkachev S., Lagunova V., Sheven D., Abramov P., Glebov E., Vasilchenko D. Preparation of trans,trans-$[Pt(py)_2(N_3)_2(OH)_2]$ via Photoinduced Reactivity of $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ Anion // Inorg. Chem. – 2025. – V. 64. – P. 2336–2347.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные, **три** из них содержат замечания и вопросы по работе. Отзывы с замечаниями и вопросами поступили от:

1. **Смолянинова Ивана Владимировича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника научно-технологического центра по изучению благородных металлов и созданию материалов на их основе, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва. Отзыв содержит вопросы: «1. В какой степени поведение изученных оксоанионных комплексов палладия и платины в растворах могут быть экстраполированы на другие металлы платиновой группы (например, рутений иридий)? 2. Каковы перспективы масштабирования разработанных методов синтеза индивидуальных нитрато- и карбонатокомплексов до промышленного уровня?».

2. **Буслаевой Татьяны Максимовны,** доктора химических наук, профессора Кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва. Отзыв содержит замечания: «1. Состояние комплексов МПГ в растворах зависит от ряда факторов, среди которых немаловажную роль играет концентра-

ция металла в растворе. Однако этот фактор нигде не учитывается. 2. На рис. 2А, стр. 13 (изменение ЭСП раствора $[Rh(OH)_6]^{3-}$ в 2 М MaOH...), где на оси ординат приведена оптическая плотность, не указана концентрация родия. 3. На стр. 22 автор указывает, что ионные формы палладия, нанесенные из растворов солей $(R_4N)_2[Pd(NO_3)_4]$ на диоксиды TiO_2, SiO_2, CeO_2 и др. подложки «могут быть легко восстановлены до частиц металлического палладия путем нагревания материалов в атмосфере водорода...». А как же с уникальной способностью палладия поглощать водород? Просто прокалить нельзя? 4. Поскольку диссертант значительное внимание уделяет решению прикладных задач, важным показателем становится выход синтезируемых соединений МПГ в процессе синтеза. Однако в автореферате этих данных нет, возможно, в диссертационной работе они приводятся.»

3. **Якушева Ильи Аркадьевича**, кандидата химических наук, заведующего Лабораторией металлокомплексного катализа, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва. Отзыв содержит замечание: «Текст диссертации не вызывает каких-либо критических замечаний, но можно посожалеть об отсутствии в работе сопоставления нитратов палладия, получаемых из гидроксида палладия, с нитратами палладия, получаемыми из металлического палладия. Едва ли получение нитрата палладия из гидроксида оправдано препаративно, с учетом возможности количественного растворения палладия напрямую в азотной кислоте, но сведения о динамике трансформации гидроксида палладия в нитратокомплексы и возможная разница в составе конечных продуктов могут представлять фундаментальный интерес для координационной химии».

4. **Бухтиярова Андрея Валерьевича**, доктора химических наук, заместителя директора по научной работе Центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов», ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН». Отзыв без замечаний.

5. **Ильяшевича Виктора Дмитриевича**, кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника научно-технологического центра ОАО «Красцветмет». Отзыв без замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Васильченко Данилы Борисовича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в России в области неорганической химии, наличием ведущих специалистов в области координационной химии переходных металлов и наук о материалах. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Белоусова Олега Владиславовича* обусловлен тем, что он является одним из ведущих специалистов в области химии благородных металлов. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Кинжалова Михаила Андреевича* обосновывается его высокой квалификацией в области координационной химии платиновых металлов, исследова-

нии таких объектов методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Приходченко Петра Валерьевича* обусловлен его высокой квалификацией в области синтетической координационной химии в приложении к получению новых материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан комплексный подход к изучению практически важных объектов – растворов металлов платиновой группы (МПГ) – палладия, родия и платины в минеральных оксокислотах, от вопросов приготовления через исследование комплексных форм в растворе к получению индивидуальных соединений и их применению в качестве прекурсоров каталитических материалов;

впервые с фундаментальной точки зрения ***рассмотрена*** проблема получения оксоанионных комплексных соединений МПГ с полностью кислородным окружением центрального атома через гидролиз галогенидных форм МПГ в сильнощелочных средах;

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 равновесий;

разработаны методы получения индивидуальных комплексных форм МПГ из азотнокислых растворов, при этом в составе кристаллических твердых фаз ***выделены и исследованы*** неизвестные ранее нитратокомплексы МПГ, структурно охарактеризовано более 20 соединений;

показаны преимущества использования индивидуальных соединений оксоанионных комплексов МПГ для приготовления гетерогенных катализаторов в сравнении с традиционными прекурсорами (азотнокислыми растворами или галоидными соединениями);

предложены модели, описывающие распределение изотопологов в ЯМР-спектрах оксоанионных комплексов платины, позволившие надежно идентифицировать формы существования металла в сернокислых и карбонатных растворах;

обнаружены и изучены ранее неизвестные комплексные формы Pt(IV), содержащие карбонатные и сульфатные лиганды;

показано, что общим свойством оксоанионных комплексов Pt(IV) является склонность к гидролизу с образованием гидратированного оксида платины, на базе этого явления разработаны методики приготовления гетерогенных катализаторов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены новые фундаментальные данные о гидролизе хлорокомплексов платины и родия в сильнощелочных средах, включающие явления лабилизации координационной сферы Rh(III), а также автокаталитические эффекты при гидролизе $[PtCl_6]^{2-}$;

получена фундаментальная информация о закономерностях комплексообразования металлов платиновой группы – родия, палладия и платины в азотнокислых растворах, включая кине-

тические и термодинамические параметры протекающих процессов, строение и свойства индивидуальных нитратокомплексов Rh(III), Pd(II) и Pt(IV);

выявлены ключевые различия в поведении катионов металлов, связанные с кинетической инертностью комплексов Rh(III), высокой лабильностью комплексов Pd(II), окислительно-восстановительными свойствами соединений платины и лабилизацией координационной сферы Pt(IV) гидроксо-лигандами;

разработанный в работе комплексный подход ***применен*** для исследования ранее неописанных карбонатных и сульфатных комплексов платины(IV), **установлены** закономерности их образования, изучена реакционная способность.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

сформулированы научные основы получения оксоанионных комплексов Rh, Pd и Pt, которые могут выступать в качестве удобных прекурсоров для приготовления каталитических материалов;

разработана серия методик получения высокоэффективных катализаторов с использованием хемосорбции и гидролитического осаждения МПГ на различные носители из растворов индивидуальных оксоанионных комплексов;

предложены способы синтеза новых координационных соединений Pd(II) и Pt(II/IV) с использованием нитратокомплексов в качестве исходных реагентов;

проведенные исследования могут **служить основой** для оптимизации промышленных технологий приготовления катализаторов, а также разработки новых стратегий синтеза фармацевтических препаратов, содержащих платину и палладий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Достоверность представленных результатов обеспечена комплексным подходом с использованием взаимодополняющих физико-химических методов исследования (ЯМР, ЭСП, КР, РФА, РСА, EXAFS, РФЭС, ПЭМ и др.), применением современного оборудования, согласованностью экспериментальных данных с квантово-химическими расчетами, воспроизводимостью результатов. Публикации в высокорейтинговых международных журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в выборе направления исследования, постановке цели и задач, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании научных положений и выводов. Автор лично выполнял постановку экспериментов по исследованию форм существования МПГ спектральными методами (ЯМР, КР, ЭСП), разрабатывал методики синтеза новых соединений и каталитических материалов, проводил анализ их свойств, участвовал в экспериментах *in operando* на синхротронных источниках. Подготовка публикаций и апробация результатов проводились лично автором или при его определяющем участии.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе не было представлено доказательств образования именно альфа-формы оксида платины(IV) в азотнокислых растворах; вместо рекомендованного ИЮПАК термина «химическая форма элемента» в работе используется термин «форма существования».

Соискатель Васильченко Д.Б. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что оксид платины(IV) выделяли из раствора в индивидуальном виде и для его идентификации применили комплекс спектральных методов анализа – EXAFS-, ИК-, Раман-спектроскопия; по вопросу о терминах пояснил, что «форма существования» – исторически сложившийся в химии платиновых элементов термин.

На заседании 18 марта 2026 г., протокол № 5, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное установлению закономерностей комплексообразования родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот и разработке на этой основе новых методов приготовления каталитических материалов, являющееся крупным научным достижением и вносящее существенный вклад в развитие неорганической химии, присудить Васильченко Даниле Борисовичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 (двадцати четырех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., акад. РАН Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

18 марта 2026 г.

Подпись Федина В.П., Потапова А.С.
заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
"13" 03 2026 г.