

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доц., к.х.н., **Коротченко Натальи Михайловны**  
на диссертацию **Петрова Александра Ивановича**  
«Экспериментальное и квантовохимическое исследование взаимодействия  
хлорокомплексов палладия(II) с органическими дисульфидами»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Органические дисульфиды, сульфокислоты, тиолы являются важными участниками и продуктами биохимических процессов. Дисульфидная связь участвует в построении и стабилизации белковых структур, а ее образование или разрыв отвечает за «включение»/«выключение» биологической активности. Тиол-дисульфидное равновесие также может быть использовано в качестве молекулярного переключателя в нанотехнологиях. Дисульфидные комплексы могут проявлять каталитические и потенциально полезные нелинейные оптические свойства. Обращают на себя внимание сведения о возможном применении сорбентов и экстрагентов на основе дисульфидов для извлечения металлов платиновой группы, а металлоорганических каркасных структур с дисульфидными лигандами – в качестве катодно-активных материалов для литиевых батарей. Взаимодействие комплексов платиновых металлов с серосодержащими биомолекулами играет значимую роль в метаболизме противораковых препаратов.

При взаимодействии комплексов металлов платиновой группы с дисульфидами в растворах возможно одновременное протекание реакций комплексообразования и редокс-процессов. Установление состава и разработка способов идентификации продуктов таких реакций являются, несомненно, актуальными. Изучение устойчивости S–S связей в органических дисульфидах и особенностей взаимодействия дисульфидов с платиновыми металлами, в том числе палладия(II), представляют несомненный фундаментальный теоретический и практический интерес.

Получено ИХХТ СО РАН  
16 ноября 2023 г.  
Вход № 287.8-25-08/24

Несомненно, правильным и обоснованным является выбор лабильных комплексов палладия(II), используемых в качестве модельных для изучения термодинамики и кинетики взаимодействия дисульфидов с d-металлами, в частности с металлами платиновой группы (МПГ).

Диссертационная работа Петрова Александра Ивановича посвящена решению проблем, связанных с установлением и объяснением причин различной реакционной способности полифункциональных органических дисульфидов (L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина, 3,3'-дитиодипропионовой кислоты) при их взаимодействии с хлорокомплексами палладия(II) в солянокислых растворах, исследованием координационных моделей и механизмов взаимодействия, а также факторов, влияющих на них.

Диссертация изложена на 224 страницах, состоит из введения, трех глав: обзора литературных источников, экспериментальной части, результатов и их обсуждения; заключения, выводов; включает список используемых сокращений и условных обозначений, список цитируемой литературы из 361 наименования, 47 рисунков, 30 таблиц и 3 приложения.

В литературном обзоре (первая глава) обоснован выбор объектов и направления исследования, обобщены имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии дисульфидов с ионами металлов. Выделено восемь характерных типов взаимодействий, которые разбиты на два класса: 1) с сохранением дисульфидной связи (реакции комплексообразования) и 2) с ее разрывом (реакции диспропорционирования, окисления, окислительного и восстановительного присоединения). Представлены различия в составе и взаимные превращения доступных, полифункциональных органических дисульфидов, выбранных для исследования: L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты. Дисульфиды и их продукты окисления и восстановления отличаются длиной углеродного скелета и/или различными функциональными группами. На их примере можно изучить влияние состава, структуры, редокс-свойств дисульфидов на состав продуктов их взаимодействия с хлорокомплексами палладия(II).

Предложен подход к определению направления реакции при взаимодействии дисульфидов с ионами металлов, показано, что для предсказания направления реакций дисульфидов в растворах необходим комплексный учет совокупности ряда факторов: способности исходного комплекса к образованию  $S,S'$ -координированного биядерного дисульфидного комплекса металла, окислительно-восстановительных свойств дисульфида и иона металла, стерическая доступность дисульфидной связи в биядерном комплексе для атаки нуклеофилом, природа растворителя.

Сформулированы задачи работы: установление координационных моделей, механизмов взаимодействия и факторов, влияющих на них, на основании результатов совокупности экспериментальных и квантовохимических исследований для четырех выбранных полифункциональных органических дисульфидов. Отмечено, что основная идея работы – установление и объяснение причин различной реакционной способности органических дисульфидов при их взаимодействии с хлорокомплексами палладия(II) в солянокислых растворах.

Во **второй главе** подробно описаны условия проведения эксперимента, использованные физико-химические методы исследования и анализа, детали квантовохимических расчетов и математической обработки результатов. Подчеркнуто, что все исследования относятся к установлению химических форм соединений, находящихся в растворах.

**Третья глава** диссертации, состоящая из трех частей, содержит полное изложение результатов исследования и их обсуждение.

В **первой части** предложен подход спектроскопического анализа продуктов реакций дисульфидов с ионами металлов и установлены координационные модели образующихся комплексов при взаимодействии выбранных дисульфидов с ионами палладия(II) в солянокислых растворах.

Основным методом исследования термодинамики и кинетики процессов выбрана спектрофотометрия. Установлено, что скорости всех реакций зависят от природы реагирующих молекул и протекают в кинетическом

режиме. Гомоцистин обладает наибольшей скоростью взаимодействия с хлорокомплексами палладия(II) и наименьшей устойчивостью.

Для установления координационного окружения ионов  $\text{Pd}^{2+}$  в растворе использованы методы КР-, ЯМР-, EXAFS-, ЭПР-спектроскопии.

Во второй части представлены результаты квантовохимических расчетов методами DFT и TD-DFT, которые существенно дополнили экспериментальные данные и позволили более детально описать изученные системы. С целью изучения влияния электронного и молекулярного строения дисульфидов на состав образующихся продуктов, а также для подтверждения и интерпретации координационных моделей были проведены расчеты констант равновесий.

Предлагаемые координационные модели строились в предположении ступенчатого комплексообразования: сначала устанавливалась координационная модель монокомплекса, затем – полиядерных комплексов. Приведены DFT-оптимизированные геометрии термодинамически наиболее устойчивых N-, S-моноядерных и полиядерных цистиновых и цистаминовых комплексов палладия(II).

Квантовохимический подход позволил рассчитать значения констант равновесия ступенчатого образования полиядерных комплексов для предполагаемых реакций в растворах, установить координационную модель комплексообразования без проведения экспериментальных исследований (или в случае невозможности их проведения), и использован для подтверждения и интерпретации экспериментальных данных.

В третьей части представлены результаты исследования кинетики взаимодействия дисульфидов с ионами палладия(II) в солянокислых средах. На основе кинетических данных предложены соответствующие им математические модели. Кинетика взаимодействия дисульфидов с хлорокомплексами палладия(II) изучалась в условиях псевдо-первого порядка как по металлу, так и по лиганду. Путем решения оптимизационных задач рассчитаны наблюдаемые константы скоростей реакций.

Определены состав, константы образования и спектроскопические характеристики комплексов палладия(II) с L-цистином и цистамином в солянокислых средах. Показано, что образующиеся комплексы обладают высокой термодинамической устойчивостью и дисульфидная связь в них сохраняется. Рассчитаны константы равновесий, спектральные характеристики и относительная устойчивость комплексов палладия(II). Установлено, что взаимодействие хлорокомплексов палладия(II) с DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах сопровождается разрывом дисульфидной связи с образованием сульфинового и тиольного S-координированных комплексов палладия(II). Исследована кинетика взаимодействий хлорокомплексов палладия(II) с L-цистином, цистамином, DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой в солянокислых растворах. Предложены механизмы реакций и их математические модели. Предположено, что образование S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов d-металлов определяет направление изученных реакций. Определены условия, способствующие диспропорционированию дисульфидных комплексов. На основании совместного анализа экспериментальных данных УФ-, ЯМР- и КР-спектроскопии и квантовохимических расчетов предложены рекомендации по идентификации продуктов взаимодействия дисульфидов с ионами d-металлов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, так как подтверждена данными современных методов физико-химических исследований, согласованностью экспериментальных и теоретических данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования, квантовохимическим и математическим моделированием, а также подтверждается публикациями в международных рецензируемых журналах. На основании результатов совокупности экспериментальных и квантовохимических исследований для четырех выбранных полифункциональных органических дисульфидов надежно установлены

координационные модели образующихся комплексов, механизмы взаимодействия в изученных системах с учетом факторов, влияющих на них.

По содержанию диссертации и автореферата имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В работе отмечается, что для цистина и цистамина образуются осадки при их взаимодействии с хлорокомплексами палладия. Есть ли сведения о составе образующихся продуктов? Происходит ли образование осадков для 3,3'-дитиодипропионовой кислоты и гомоцистина? Есть ли информация об их составе?

2. В пятом выводе не указаны используемый базисный набор и сольватационная модель, использованные для расчета электронных спектров поглощения.

3. Для исследования влияния диэлектрической проницаемости на механизмы реакций использовался этанол. Может ли происходить изменение механизма в такой среде?

4. В таблице 5 для удобства сравнения желательно было бы привести константы равновесия при постоянной кислотности и переменной концентрации хлорид-иона (среда  $\text{HCl} + \text{NaCl}$ ), а также при постоянной концентрации хлорид-иона и переменной концентрации кислотности (среда  $\text{HCl} + \text{HClO}_4$ ).

В тексте диссертации иногда встречаются стилистические и грамматические ошибки. Но приведенные вопросы и замечания не умаляют общего положительного впечатления от большого объема выполненных теоретических и экспериментальных исследований в диссертационной работе.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы, хорошо иллюстрирован, содержит большой фактический материал.

Оценивая диссертационную работу, следует отметить, что Петровым Александром Ивановичем проведено большое и актуальное исследование, подтверждающее соответствующую квалификацию соискателя.

Исследование имеет важное значение для развития фундаментальных и теоретических представлений химии координационных соединений, в том числе на основе металлов платиновой группы с органическими лигандами. Рассмотрены, систематизированы и предложены возможные типы взаимодействий органических дисульфидов с ионами d-металлов.

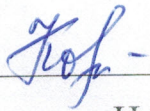
Результаты работы вносят вклад в развитие координационной химии палладия и органических дисульфидов. Они могут найти практическое применение при решении задач извлечения металлов платиновой группы из различных материалов и отходов, моделировании и интерпретации процессов переноса и действия противораковых препаратов, при разработке прекурсоров для получения нанопорошков и пленок сульфидов металлов.

Представленная к защите работа по актуальности, научной новизне, практической значимости, уровню исполнения является законченной научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям ВАК РФ п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования». В ходе выполнения диссертационной работы на основании проведенных исследований автором решена важная научная задача по изучению закономерностей взаимодействия органических дисульфидов с ионами металлов платиновой группы. На основе обнаруженных закономерностей предложены рекомендации по определению направления реакции


дисульфидов с ионами металлов в зависимости от природы исходного комплекса металла, природы растворителя, структуры органического дисульфида и структуры дисульфидных комплексов.

Таким образом, диссертант Петров Александр Иванович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент, доцент кафедры неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», к.х.н., специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия», e-mail: [korotch@mail.ru](mailto:korotch@mail.ru), [dekanat@chem.tsu.ru](mailto:dekanat@chem.tsu.ru), тел.: +7 (3822) 423-944

 - Коротченко  
Наталья Михайловна  
16 ноября 2023 г.

Ленина пр., 36, г. Томск, 634050, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», тел.: (3822) 52-98-52, факс (3822) 52-95-85, e-mail: [rector@tsu.ru](mailto:rector@tsu.ru), <http://www.tsu.ru>

Подпись Коротченко Натальи Михайловны заверяю. Ученый секретарь Ученого Совета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»  
16 ноября 2023 г.  к.г.-м.н. Н.А. Сазонтова

