

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 12 декабря 2023 г. № 9

О присуждении **Петрову Александру Ивановичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Экспериментальное и квантовохимическое исследование взаимодействия хлорокомплексов палладия(II) с органическими дисульфидами» по специальности 1.4.4 – физическая химия принята к защите 10 октября 2023 года (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.1.228.04, созданным на базе ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50), приказ о создании диссертационного совета № 47/нк от 30 января 2017 года.

Соискатель Петров Александр Иванович, 4 июня 1989 года рождения, в 2012 г. окончил магистратуру ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (СФУ) по направлению подготовки «Химия». В 2016 году окончил аспирантуру СФУ по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия. В 2016 году был прикреплен к ФИЦ КНЦ СО РАН для сдачи кандидатских экзаменов по специальности 02.00.04 – Физическая химия. В настоящее время работает младшим научным сотрудником лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Диссертация выполнена на кафедре физической и неорганической химии СФУ и лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Головнев Николай Николаевич, профессор кафедры физической и неорганической химии СФУ.

Официальные оппоненты:

Гамов Георгий Александрович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ), старший научный сотрудник кафедры общей химической технологии;

Коротченко Наталья Михайловна, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ), доцент кафедры неорганической химии,

дали **положительные** отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), в своем положительном отзыве, подготовленном Костиным Геннадием Александровичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории химии редких и платиновых металлов и утверждённом

исполняющим обязанности директора ИНХ СО РАН Корневым Сергеем Васильевичем, доктором химических наук, профессором, указала на актуальность цели работы: «диссертационная работа безусловно является актуальной, поскольку позволяет предложить достаточно простые модели для более сложных биологических объектов». Отмечено, что «научная новизна исследования <...> заключается в получении массива экспериментальных данных, описывающих взаимодействие хлоридных комплексов палладия с четырьмя дисульфидными лигандами. Предложены механизмы реакций и определены продукты этих взаимодействий. Сделаны выводы о влиянии электронных и стерических свойств лиганда, окислительно-восстановительных свойств металла, а также природы растворителя на характер образующихся продуктов. Практическая значимость исследования заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы для разработки новых методов выделения платиновых металлов, создания прекурсоров для получения декорированных наночастиц палладия или пленок сульфидов металлов, а также для моделирования процессов биологической трансформации противораковых препаратов палладия. Результаты исследования могут быть полезны для использования в таких научных и образовательных центрах, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Сибирский федеральный университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА, Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева и других организациях, работающих в области химии и технологии платиновых металлов. <...> Диссертационная работа Петрова А.И. представляет собой актуальное научное исследование, выполненное на достаточном экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат в целом отражает содержание диссертации, а ее оформление отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. – «Физическая химия» в пунктах 1, 7, 9, 11, а также требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 в ред. от 18.03.2023), а ее автор Петров Александр Иванович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия».

Соискатель имеет по теме диссертации 19 опубликованных работ, из них 8 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня. Работы посвящены экспериментальному изучению продуктов и механизмов взаимодействия органических дисульфидов с хлорокомплексами палладия, а также квантовохимическим расчетам образующихся продуктов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Petrov A.I., Dergachev I.D., Golovnev N.N. Reactions of dl-homocystine and 3, 3'-dithiodipropionic acid with Pd (II) in aqueous hydrochloric solutions. Part II: Kinetics and mechanistic investigations // Polyhedron. – 2019. – Vol. 157. – P. 479-486.
2. Petrov A.I., Dergachev V.D. Palladium(II) Ion Mediated Disulfide/Thiolate Interconversion: Predicting the Disulfide Group State from First Principles: research-article // Journal of Physical Chemistry. A. – 2019. – Vol. 123, № 23. – P. 4873-4882.

3. Petrov A.I., Lutoshkin M.A. TD-DFT assessment of UV-vis spectra palladium and platinum complexes with thiols and disulfides // Journal of Molecular Modeling. – 2021. – Vol. 27. – 152.
4. Petrov A.I. Experimental and DFT study of the kinetics of the interaction of Pt(II) and Pd(II) with disulfides in hydrochloric acid solutions // Inorganica Chimica Acta. – 2023. – Vol 545. – 121269.

На диссертацию и автореферат поступило 12 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы д.х.н. Сережкина В.Н. (ФГБОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет», г. Самара), к.х.н. Гуриной Д.Л. (ФГБУН «Институт химии растворов», г. Иваново), д.х.н. Салищевой О.В. (ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово) замечаний не содержат.

Отзывы ведущей организации, официальных оппонентов д.х.н. Гамова Г.А. (ИГТУ, г. Иваново), к.х.н. Коротченко Н.М. (ТГУ г. Томск) и на автореферат: д.х.н. Миронова Ю.В. (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск); д.х.н., профессора Кузнецова А.М. (ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань); д.х.н. Стерховой И.В. (ФГБУН «Иркутский институт химии», г. Иркутск), к.х.н. Штырлина В.Г. (ФГБОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань), к.х.н. Степановой Л.Н. (Центр новых химических технологий ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа СО РАН», г. Омск) и д.х.н. Дмитриевой И.Б. (ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет г. Санкт-Петербург) содержат следующие вопросы и замечания:

1. Почему для оценки размерности обрабатываемого пространства был использован IND метод и как это соотносится с априорным определением модели в схеме hard modelling?
2. Целесообразно было бы привести пример экспериментального и расчетного спектров и дисперсии между ними.
3. Почему не использовался продажный реактив перхлората натрия? Каким образом сульфат натрия использован в виде весовой формы? Можно ли использовать в качестве весовой формы перхлоратные соли цезия или нитрона?
4. Описание квантовохимических расчетов в экспериментальной части, стоило бы начать с технического описания. Какая использовалась полуширина Гауссовых линий при построении теоретического спектра (TD-DFT)? Как выбирались первоначальные положения молекул воды для учета специфической сольватации?
5. В таблице 14 для пары 18A – 18C, где заряд сохраняется, но хелатный комплекс N,S является существенно менее устойчивым, чем монодентатный с S-координацией. В какой-то степени это противоречит общепринятой логике, есть ли какие-либо объяснения?
6. Стоит использовать термин «моноядерные комплексы» вместо «монокомплексы». Описывая в литературном обзоре работу 158, автор ведет речь об ионной паре, однако, беглый анализ работы говорит о том, что там присутствует обычное

- комплексообразование. Так ли это? Необходимо проверить формулы $K_3[Cr^{III}(H_2CysS)_2Cl_2]$ и $[SnCl_4(H_2CysS)]$ приведенные в литературном обзоре. Что означает Н-5 на Рисунке 29?
7. С чем связано использование именно дифференциальных электронных спектров поглощения? Ведь для расчетов констант равновесия использовались собственные величины оптических плотностей.
 8. Может ли нагревание системы, которое использовалось для установления «истинности» химического равновесия, привести к необратимым изменениям?
 9. Почему спектры зарегистрированы в диапазоне 300-450 нм? Почему не отражены области с $200 < \lambda < 300$ нм и $\lambda > 450$ нм?
 10. Учитывалась ли возможность восстановления палладия(II) до наночастиц металла?
 11. При гидролизе $[PdCl_4]^{2-}$ в координационную сферу металла входит именно молекула воды, а не гидроксид-ион?
 12. Почему расчетные TD-DFT спектры отдельных комплексных форм палладия(II) сопоставляются с дифференциальными электронными спектрами поглощения? Почему не используются зависимости коэффициентов погашения от длины волны для отдельных форм комплексов палладия(II) с цистином и цистамином?
 13. Почему использовались именно заряды по Малликену?
 14. 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 о их составе?
 15. В пятом выводе не указаны базисный набор и сольватационная модель, использованные для расчета электронных спектров поглощения.
 16. Для исследования влияния диэлектрической проницаемости на механизмы реакций использовался этанол. Может ли происходить изменение механизма в такой среде?
 17. В таблице 5 для удобства сравнения желательнее было бы привести константы равновесия при постоянной кислотности и переменной концентрации хлорид-иона (среда HCl + NaCl) и при постоянной концентрации хлорид-иона и переменной концентрации кислотности (среда HCl + HClO₄).
 18. В автореферате не обосновано, почему выбраны именно данные дисульфидные лиганды?; не говорится об учете диэлектрических свойствах среды в расчетах; не указан в каком базисном наборе выполнен термодинамический анализ? не указано каком атомном базисе были проведены TD-DFT расчеты?; не объяснено влияние заместителей на направление реакции.
 19. Как при расчетах энергий Гиббса реакций учитывалась свободная энергия ионов H^+ и Cl^- ?
 20. Предпринимались ли попытки выделить синтезированные соединения и охарактеризовать их?
 21. Можно ли было заранее предсказать влияния заместителей в дисульфидах на их химические свойства при взаимодействии с хлорокомплексами Pd(II)?
 22. Чем можно объяснить несоответствие некоторых полученных в диссертации результатов и имеющихся в литературе сведений?

23. Употреблять термин «механизмы реакций» стоит с осторожностью ввиду сложности протекающих реакций.

24. В ряде случаев не ясно, представлены данные экспериментальные или расчетные?

Все присланные отзывы отмечают актуальность выполненной работы, ее научную новизну и практическую значимость. Достоверность результатов ни у кого из приславших отзывы сомнений не вызвала.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован наличием широко известных публикаций и разработок в области определения равновесных форм нахождения платиновых металлов и установления зависимости динамики форм от параметров проводимых процессов, а также методов синтеза координационных соединений платиновых металлов, что позволяет наиболее полно и квалифицированно оценить научную и практическую ценность рассматриваемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- установлено влияние молекулярного и электронного строения дисульфидов на состав продуктов, направление, термодинамику и скорость реакций хлорокомплексов палладия(II) с органическими дисульфидами в солянокислых растворах;

- предложены механизмы и соответствующие им математические модели, определены кинетические параметры реакций четырех органических дисульфидов с хлорокомплексами палладия(II);

- доказано, что образование S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов палладия(II) определяет направление изученных реакций.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены закономерности влияния молекулярной и электронной структуры органических дисульфидов на механизм и скорость реакций между дисульфидами и хлорокомплексами палладия(II), которые вносят существенный вклад в физическую химию координационных соединений платиновых металлов с органическими дисульфидными лигандами.

Применительно к проблематике диссертации

эффективно использован комплекс современных экспериментальных физических (спектрофотометрия, EXAFS-спектроскопия, ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия) и квантовохимических методов исследования.

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

- представлены рекомендации по прогнозированию состава продуктов реакций органических дисульфидов с ионами d-металлов и их спектроскопической идентификации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- согласованность данных, полученных различными физическими методами исследования с использованием сертифицированного оборудования;

- воспроизводимость результатов исследования;

- использование баз данных и научных электронных библиотек: eLIBRARY.RU, Scopus, Web

of Science, Google Scholar, ScienceDirect;

- обоснованность экспериментальными данными и теоретическими исследованиями основных положений и выводов диссертации.

Личный вклад соискателя состоит:

в непосредственном участии в постановке цели и задач диссертационного исследования; в планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных данных и их представлении на конференциях различного уровня, подготовке научных публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было. Соискатель Петров А.И. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы.

На заседании 12 декабря 2023 года диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Петрова А.И. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача - установлены закономерности влияния молекулярного и электронного строения органических дисульфидов на состав продуктов, скорость и механизмы реакций образования хлорокомплексов палладия(II) с дисульфидными лигандами, которые вносят существенный вклад в физическую химию.

Диссертационный совет принял решение присудить Петрову Александру Ивановичу **ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4 – физическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Чесноков Николай Васильевич

Бурмакина Галина Вениаминовна

14 декабря 2023 года