

ОТЗЫВ

на автореферат кандидатской диссертации Петрова Александра Ивановича на тему «Экспериментальное и квантовохимическое исследование взаимодействия хлорокомплексов палладия(II) с органическими дисульфидами», представленной по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Кандидатская диссертация Петрова Александра Ивановича посвящена исследованию закономерностей взаимодействия L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с хлорокомплексами палладия(II) в солянокислых растворах. Полученные термодинамические и кинетические данные основаны на применении спектрофотометрии, а для изучения внутренней сферы комплексов палладия (II) в растворе были привлечены методы КР, ЯМР, EXAFS и ЭПР. Дополнительно к экспериментальным методам использовались методы теории функционала плотности (DFT) и его зависящей от времени версии (TD-DFT), что позволило обосновать предложенные автором координационные модели и установить роль влияния электронного и молекулярного строения дисульфидов на состав возможных продуктов.

В целом, высоко оценивая экспериментальную часть диссертационной работы, считаю необходимым сделать несколько замечаний по ее квантово-химической части:

1. Автор приводит DFT расчеты констант равновесий, которые складываются в солянокислых растворах, но в автореферате ничего не говорится о диэлектрических свойствах среды и о том, учитывалось ли влияние растворителя, а если учитывалось, то в какой модели, и оптимизировалась ли геометрия систем с учетом влияния диэлектрической среды.
2. В автореферате отмечается, что оптимизация геометрий комплексов выполнена на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-SVP, а расчет термодинамики их образования – на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-TZVPD. Такой подход, когда термодинамический анализ проводится с использованием «чужой» геометрии, в квантовой химии считается некорректным. Более правильно в данном случае для расчета свободной энергии Гиббса комплексов провести одноточечные расчеты полной энергии на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-TZVPD при использовании геометрии, полученной методом DFT/PBE0-D3/Def2-SVP, а затем к полной энергии добавить термальные поправки, полученные этим же методом.
3. В уравнениях (4-10) фигурируют протон и хлорид-ион. Квантово-химический расчет свободной энергии Гиббса таких частиц в растворе – это нетривиальная проблема. Неясно, как при расчетах энергий Гиббса реакций, необходимых для оценки констант равновесия, учитывалась свободная энергия ионов H^+ и Cl^- .
4. В расчетах TD-DFT автор использовал функционал CAM-B3LYP, хотя в литературе нет явных рекомендаций по использованию в таких

Получено ИХХТ СО РАН
03 кассета 1 2023г
БЛОК № 287.8-23-08/18

расчетах этого функционала. Неясно, в каком атомном базисе были проведены эти расчеты?

Следует отметить, что основные результаты диссертации в достаточно полной мере опубликованы в высокорейтинговых журналах и представлены на ряде всероссийских и международных конференций. Судя по автореферату, диссертация по объему исследований, актуальности, новизне, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), а ее автор, Петров Александр Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4—физическая химия.

Заведующий кафедрой
неорганической химии им. проф.
Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО
«Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»,
д.х.н. (02.00.05- электрохимия),
профессор

Кузнецов Андрей Михайлович

Почтовый адрес:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
Тел.+7(843)231-41-22
e-mail: am_kuznetsov@kstu.ru
24.10.2023

Подпись Кузнецова Андрея Михайловича заверяю

Подпись	
удостоверяю.	
Начальник отдела по работе с сотрудниками ФГБОУ ВО «КНИТУ»	
	А.Р. Уренцова
25.10	20.10

