

УТВЕРЖДАЮ

И.О. Директора ФГБУН Институт неорганической химии

Им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Д.х.н., проф.

Корнев С.В.



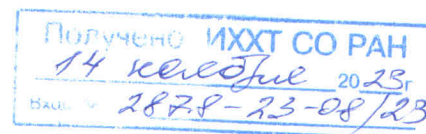
ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.

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.

Актуальность темы диссертационной работы в первую очередь связана со свойствами органических дисульфидов (ОДС). Органические соединения со связью S-S находят широкое применение при модификации поверхности благородных металлов, в том числе наночастиц, полимеры на основе RSSR могут быть использованы для создания контролируемо разлагаемых биоконтейнеров, имеются сведения о возможности использования ОДС для электрохимических и каталитических приложений. Однако наибольший интерес ОДС, а также продукты их окислительно-восстановительных превращений представляют с точки зрения регулирования различных биохимических процессов, в первую очередь окислительного и нитрозативного стресса. Взаимодействие комплексов металлов платиновой группы, в первую очередь Pt и Pd с органическими дисульфидами играет важную роль в биотрансформациях противораковых металлосодержащих препаратов. При этом детальный механизм взаимодействия Pt и Pd с макромолекулами, содержащими дисульфидную группу практически не изучен. В связи с этим представляемая диссертационная работа безусловно является актуальной, поскольку позволяет предложить достаточно простые модели для более сложных биологических объектов.

Структура и объем работы. Диссертация построена в классическом стиле, включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, заключение и основные выводы, список цитируемой литературы и приложения. Смысловая часть работы изложена на 152 страницах, включая выводы, в целом работа изложена на 224 страницах, включает 47 рисунков, 30 таблиц, библиографию из 361 наименований и 3 приложения.



Во **введении** автором обоснованы актуальность, степень проработанности темы работы, обозначена цель диссертационного исследования и поставлены конкретные задачи, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы, приведены методология и методы исследований, а также выносимые на защиту положения, личный вклад автора, обоснование достоверности результатов, а также сведения об апробации работы и соответствующих научных публикациях.

Литературный обзор содержит два основных раздела. В первом разделе приведены общие сведения о взаимодействии ионов переходных металлов с органическими дисульфидами. Рассмотрены основные типы координации и окислительно-восстановительных превращений в зависимости от природы металла и органического лиганда, сделан ряд выводов методологического плана, определяющих общие закономерности исследований в подобных системах. Второй раздел литературного обзора посвящен уже более детальному рассмотрению имеющейся информации об объектах непосредственно диссертационного исследования. В первую очередь этот раздел посвящен сведениям о четырех использованных органических лигандах (цистин, гомоцистин, цистамин, дитиодипропионовая кислота). Приведены их окислительно-восстановительные, кислотно-основные характеристики, необходимы для оценки направления возможных превращений, а также сведения об их комплексообразовании с некоторыми ионами d-металлов. Небольшая часть, касающаяся хлоридных комплексов палладия, содержит достаточную и необходимую информацию о константах устойчивости, окислительно-восстановительных свойствах и спектральных характеристиках. Завершается литературный обзор заключением в котором автором сделан вывод об отсутствии систематических исследований в области комплексообразования дисульфидов с катионами d-металлов и проанализированы имеющиеся закономерности на предмет воспроизводимости и непротиворечивости.

Экспериментальная часть диссертации написана достаточно подробно, она содержит детальное описание используемой в работе приборной базы, условий кинетических экспериментов, квантовохимических расчетов. Поскольку большая часть работы связана с обработкой многопараметровых экспериментальных зависимостей, в экспериментальной части также достаточно подробно описан математический аппарат, использованный для этих целей.

Глава **Результаты и обсуждение** содержит три больших раздела. В первом, посвященном экспериментальному установлению продуктов реакции палладия (II) с использованными дисульфидами, определена стехиометрия образующихся продуктов, традиционными для этой области методами (изомолярные серии, молярные отношения, метод Жоба), а на основании дополнительных спектральных данных (ИК, ЯМР, EXAFS) предложены модели строения образующихся соединений. Второй раздел посвящен квантовохимическому моделированию возможных структур. На основании тестирования используемых реагентов автором проведен выбор комбинаций «базис-функционал», наилучшим образом описывающих геометрию исследуемых лигандов и их соединений. Проведены расчеты возможных моно- и биядерных комплексов, на основании энергетических параметров предложены наиболее выгодные модели структур. Данные квантово-химических расчетов сопоставлены с экспериментальными спектральными характеристиками продуктов реакции. Третий раздел посвящен описанию формальной кинетики исследуемых реакций. Определены формальные кинетические параметры (порядки реакций, эффективные константы скорости), изучено влияние макропараметров (ионная сила, кислотность, диэлектрическая проницаемость) на скорость процессов. На основании полученных результатов предложены возможные механизмы протекания реакции.

В **заклучении и выводах** автором суммирована информация, полученная в ходе диссертационного исследования, выделены условия, способствующие разрыву дисульфидной связи и предложены методические рекомендации по экспериментальному установлению продуктов реакции в подобных системах.

Научная новизна и практическая значимость. Научная новизна исследования в первую очередь 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.

Обоснованность и степень достоверности результатов обеспечена согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса физико-химических методов исследования (электронная спектроскопия, ЯМР, КР, EXAFS), подтвержденностью экспериментальных результатов методами квантовохимического моделирования и выбором адекватных математических моделей для многопараметрового описания имеющегося массива кинетических данных. Материалы диссертационной работы опубликованы в 8 статьях, в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus и соответствующих требованиям ВАК к ведущим рецензируемым научным журналам, включая Polyhedron, Journal of Physical Chemistry A, Inorganica Chimica Acta, Журнал координационной химии. Работа апробирована в виде докладов на 8 конференциях, включая три доклада на Международных Черняевских конференциях, которые безусловно являются одним из ведущих форумов в области химии платиновых металлов.

Замечания по диссертационной работе.

1. Одной из ключевых частей работы является математическое описание многопараметровых зависимостей оптической плотности с определением кинетических, термодинамических и спектральных параметров индивидуальных форм. Практически любая расчетная задача в этой области начинается с определения минимального базиса реакций и параметров. Насколько я понимаю, авторы использовали для этой цели метод IND вместо достаточно широко употребляемого метода «собственного вектора» (eigenvalues). Кроме того, автор упоминает hard modelling подход, который предполагает априорное определение базиса системы из теоретических соображений. В связи с этим два вопроса – почему для оценки размерности обрабатываемого пространства был использован именно IND метод и как это соотносится с априорным определением модели в схеме hard modelling?
2. Конечным индикатором точности используемой математической модели служит дисперсия экспериментальных спектральных данных относительно рассчитанных согласно модели.

Это очевидным образом следует и из формулы (20) (стр. 45). Целесообразно было бы привести хотя бы один пример экспериментального спектра для любой использованной системы (с заданными параметрами C_M , C_L , время, C_{HCl} , I и т.д.) и соответствующего этому состоянию расчетного спектра для смеси присутствующих в системе форм. В диссертации подобных данных нет.

3. Экспериментальные кинетические кривые зависимости оптической плотности (как в теле диссертации, так и в приложениях) должны быть приведены не только в виде гладких аппроксимирующих кривых, а и в виде набора экспериментальных точек $A(t)$. Это также позволило бы оценить общую экспериментальную погрешность определяемых данных.
4. При определении стехиометрии образующихся комплексов автор использует три подхода (далее дефиниции автора) – мольных отношений, изомолярных серий, метод Жоба. Они вполне четко описаны в экспериментальной части, но на мой взгляд здесь присутствует терминологическая путаница. Традиционно «изомолярной серией» называют серию растворов с постоянной общей концентрацией $M + L$, т.е. варьируется мольная доля металла и лиганда при общей постоянной концентрации. Метод Жоба – это лишь один из способов графического отображения результатов экспериментов для изомолярной серии. То, что автор называет «методом Жоба» – это действительно изомолярная серия в отображение Жоба, а то, что автор называет «изомолярной серией» — это тот же самый метод мольных соотношений, но лишь для обратной дроби (M/L или L/M).
5. В экспериментальной части предложен довольно экзотический метод создания растворов $NaClO_4$ нейтрализацией Na_2CO_3 хлорной кислотой с последующим определением концентрации гравиметрически в виде Na_2SO_4 . Вопросы здесь следующие: что помешало использовать продажный реактив перхлората натрия? Каким образом сульфат натрия может быть использован в виде весовой формы, учитывая его гигроскопичность, высокую растворимость и возможность образования кристаллогидратов? Почему нельзя было использовать в качестве весовой формы перхлоратные соли, например цезия или нитрона?
6. Описание квантовохимических расчетов в экспериментальной части, наверное, стоило бы начать с технических моментов (программная среда, функционал, базис и т.д.), а уж потом переходить к описанию теории расчета термодинамических функций. Стоило бы также обосновать выбор модели неспецифической сольватации, если таковой выбор возможен в Gaussian и указать используемую полуширину Гауссовых линий при построении теоретического спектра, поскольку от этого в значительной степени зависит вид спектра. Далее в результатах и обсуждении автор упоминает, что модель неспецифической сольватации оказалась недостаточно корректной, что возвращает нас к вопросу о выборе модели, в связи с чем в ряде случаев проводились расчеты с включением молекул воды для учета специфической сольватации. Обоснование количества молекул воды, включаемых в расчет, в работе приведено. А как выбиралось первоначальное положение этих молекул?
7. Довольно любопытно выглядят и результаты расчетов, например, таблица 14, из данных которой следует, что монодентатная координация лиганда к палладию много предпочтительней, чем бидентатная-хелатная. В ряде случаев это можно списать на изменение сольватации при изменении заряда, однако есть пример пары 18А – 18С, 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?
8. Есть определенные замечания терминологического плана. Автор практически во всей работе использует термин «монокомплексы» вместо «моноядерные комплексы», при этом биядерные и полиядерные комплексы автор все-таки не называет би- или поликомплексами. На стр. 64 диссертации автор пишет, что «избыток палладия приводит к образованию

тетраядерных комплексов», при этом дальше автор верно утверждает, что используемые методы не позволяют достоверно отличить комплексы 3:1 и 4:1. Логичнее было бы переформулировать и первое предложение. Описывая в литературном обзоре работу 158, автор ведет речь об ионной паре, однако, беглый анализ работы говорит о том, что там присутствует обычное комплексообразование. Описывая результаты работы 172, автор приводит формулу $K_3[Cr^{III}(H_2CysS)_2Cl_2]$ в котором лиганд H_2CysS очевидно имеет заряд “2-“ ($+3+3 +2*(-1) +2*(-2) = 0$), однако далее в комплексе $[SnCl_4(H_2CysS)]$ точно такое же обозначение лиганда соответствует нейтральной форме ($+4+4*(-1)+0 = 0$), причем в обоих случаях речь идет о цистине. Возможно, это просто следствие неудачно выбранной системы сокращений, поскольку в работе 172 в явном виде речь идет об анионной форме цистина. В подписи рисунка 29 речь идет о НОМО и LUMO орбиталях, тогда как на самом рисунке одна из орбиталей обозначена Н-5 (НОМО-5?), что же в действительности отображено?

В заключении необходимо отметить, что несмотря на вышеприведенные замечания, 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.**

Отзыв на диссертацию А.И. Петрова заслушан, обсужден и утвержден на семинаре отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН (протокол 295 от 3.11.2023 г)

Отзыв подготовил

Доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия)

Доцент

Костин Геннадий Александрович

Главный научный сотрудник

Лаборатории химии редких платиновых металлов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

Телефон - +7 909 534 37 23

e-mail: kostin@niic.nsc.ru

