

Отзыв

на автореферат диссертации Петрова Александра Ивановича
«Экспериментальное и квантовохимическое исследование
взаимодействия хлорокомплексов палладия(II) с органическими
дисульфидами», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Работа А.И. Петрова посвящена исследованию взаимодействий органических дисульфидов – L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты – с хлорокомплексами палладия(II) в солянокислых растворах с помощью спектроскопических и квантово-химических методов. Методология исследования основана на применении спектрофотометрии для определения термодинамических и кинетических параметров реакций, методов КР, EXAFS, ЯМР и ЭПР для оценки координационного окружения палладия(II) в комплексах, а также на привлечении квантово-химических расчетов методами DFT и TD-DFT для установления молекулярной и электронной структуры дисульфидов и их комплексов. Проведенные исследования представляются важными для развития координационной химии палладия и органических дисульфидов, а также для более глубокого понимания условий биологического действия ряда противораковых средств, извлечения платиновых металлов, создания наноматериалов, пленок сульфидов металлов и др. Следует подчеркнуть, что полученные в работе оценки спектральных характеристик, термодинамических и кинетических параметров взаимодействий хлорокомплексов палладия(II) с рядом органических дисульфидов, отличаются существенной новизной, что делает данные исследования весьма актуальными.

Цели и основные задачи исследования сформулированы достаточно четко. Выполненные в данной работе расчеты методом DFT на уровнях DFT/PBE0-D3/Def2-SVP и DFT/PBE0-D3/Def2-TZVPD для оптимизации геометрии и термодинамики комплексообразования соответственно вполне обоснованны. Использование для расчета электронных спектров поглощения метода TD-DFT с функционалом CAM-B3LYP также оправданно. В результате исследования методом СФ-метрии при 275–300 К в солянокислых растворах с ионной силой в диапазоне 0.1–2.0 были оценены термодинамические и кинетические параметры реакции хлорокомплексов Pd(II) с L-цистином, цистамином, DL-гомоцистином и 3,3'-дитиодипропионовой кислотой, а также рассчитаны спектральные параметры образующихся комплексов. Впервые установлено, что в солянокислых растворах при избытке лиганда Pd(II) образует с L-цистином и цистамином N,S-координированные биядерные комплексы, в то время как при избытке металла образуются N,N',S,S'-тетраядерные дисульфидные комплексы Pd(II). В то же время при взаимодействии гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с хлорокомплексами Pd(II) при различных соотношениях металл/лиганд происходит разрыв дисульфидной связи с образованием

Получено ИХХТ СО РАН
27 ноября 2013
Вход № 2878-23-08/20

соответственно S-тиольных и S-сульфиновых комплексов Pd(II). Следует отметить, что впервые в результате исследования кинетики реакций L-цистина, цистамина, DL-гомоцистина и 3,3'-дитиодипропионовой кислоты с хлорокомплексами Pd(II) были предложены математические модели реакций, протекающих по S_N2-механизму. Установлено, что лимитирующей стадией реакций при диспропорционировании дисульфидов является гидролиз S,S'-координированных биядерных дисульфидных комплексов Pd(II), тогда как при ступенчатом комплексообразовании образуются только моноядерные дисульфидные комплексы. Данные квантово-химических расчетов автора в целом подтверждают сделанные выше заключения и детализируют структурные и спектральные характеристики изученных соединений.

Все выводы исследования обоснованны.

Автором проделана продолжительная работа, в которой профессионально использованы методы исследования, что обеспечивает достоверность полученных результатов. Автореферат написан вполне понятным научным языком. Тем не менее, необходимо заметить, что употреблять термин «механизмы реакций» по отношению к достигнутым результатам работы следует с осторожностью ввиду сложности протекающих реакций. Однако сделанное замечание не умаляет заслуг соискателя.

Полученные в диссертационной работе результаты имеют высокую научную новизну и значимость, содержат решение важной задачи в области физической и координационной химии и вносят новый и существенный вклад в данные области науки.

Считаю, что настоящая диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями на 11 сентября 2021 г.), а ее автор Петров Александр Иванович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доцент кафедры неорганической химии,
заведующий научно-исследовательской
лабораторией координационных соединений
Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского) федерального
университета, к.х.н., с.н.с.

В.Г. Штырлин

Штырлин Валерий Григорьевич
Адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 29
Телефон: +79274129353
E-mail: Valery.Shtyrilin@gmail.com

Отзыв составлен «20» ноября 2023 года.

