

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского



Е. В. Вербицкий

2021

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

МИШИНКИНА ВАДИМА ЮРЬЕВИЧА

«Комплексы ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопirimидин-4(3H)-оном и активация на них молекулярного кислорода»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Активация молекулярного кислорода за счет комплексообразования металлоферментами имеет большое биохимическое значение, что обуславливает актуальность исследования данных процессов. Одной из стратегий изучения таких объектов является использование модельных систем с использованием металлов переменной валентности (медь, кобальт, железо), имитирующих ферментативные реакции. Поскольку обычно в биологических системах ионы металлов координируют донорные атомы азота, кислорода и серы аминокислотных остатков, производные пиримидина с заместителями различной природы являются перспективными лигандами в синтезе низкомолекулярных координационных соединений для моделирования этих процессов. Таким образом, представленная диссертационная работа направлена на решение несомненно актуальной задачи, а именно на установление закономерностей активации молекулярного кислорода на комплексах ионов меди(II) с производными пиримидин-4-она.

По своей структуре диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам подобного типа. Она содержит введение; обзор литературы; экспериментальную часть; обсуждение собственных результатов; заключение; выводы; список литературы. Работа изложена на 100 страницах, содержит 38 рисунков, 8 таблиц, 12 схем. Список литературы включает 133 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Во введении

обоснована актуальность темы, изложены цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, отмечены методы и методология на которых базировалось диссертационное исследование, отражен личный вклад автора, приведен список конференций, симпозиумов и семинаров, на которых были апробированы основные результаты.

Обсуждение результатов самого автора предваряет хорошо структурированный и грамотно написанный обзор литературы, в котором обобщены данные по комплексообразованию оротовой кислоты и ее производных с ионами металлов переменной валентности в водных растворах, приведены сведения о фиксации и активация молекулярного кислорода на комплексах ионов меди(І) и активации молекулярного кислорода при комплексообразовании ионов меди(ІІ) с производными урацила. Приведенная информация позволяет понять значимость исследований, проведенных в работе.

Во второй главе (экспериментальная часть) достаточно подробно приведены используемые в работе методики синтеза комплексов и окисления изученных соединений кислородом воздуха в присутствии хлорида меди(ІІ) с описанием экспериментального оборудования.

Третья глава посвящена изучению комплексообразования ионов меди(ІІ) с 5-гидрокси-, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6- аминопиримидин-4(3Н)-оном в водных и неводных растворах, определению факторов, влияющих на окисление лигандов и обсуждению механизма активации молекулярного кислорода. Так автором были получены и охарактеризованы комплексы ионов меди(ІІ) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3Н)-оном, причём на примере последнего соединения впервые был показан самопроизвольный переход четырехкоординационного комплекса в пятикоординационный, а также рассчитаны константы равновесия между ними и их константы комплексообразования. Кроме того, автором были идентифицированы продукты внутрисферного окисления лигандов и установлены факторы, влияющие на процесс окисления лигандов молекулярным кислородом в водных растворах, в результате чего был предложен механизм активации молекулярного кислорода на синтезированных комплексах.

Таким образом, данная диссертационная работа в значительной степени развивает теоретические знания о механизме активации молекулярного кислорода на комплексах металлов переменной валентности, и представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в практическом отношении.

По материалам диссертации опубликовано 8 статей, из них 7 статей в журналах рекомендованных ВАК РФ и входящих в списки международного цитирования Web of Science и Scopus, тезисы 10 докладов на Международных и Всероссийских конференциях, т.е. работа

прошла апробацию на научных конференциях. Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

Диссертация и автореферат отличается аккуратным и тщательным оформлением, количество опечаток и неточностей крайне незначительно.

Диссертационное исследование выполнено на хорошем научном уровне. Комплексный подход к решению поставленных задач, базирующийся на органичном использовании расчетных и экспериментальных оценок разнообразных параметров и применении широкого спектра физико-химических методов анализа (электронная, ИК и ЯМР спектроскопия, элементный анализ и масс-спектрометрия), позволяет сделать вывод о *хорошей степени обоснованности выводов и достоверности полученных результатов*.

Принципиальных замечаний по работе нет, однако следует отметить ряд недочётов:

1. В работе отсутствуют данные рентгено-структурного анализа, наличие которых однозначно позволило бы доказать структуры изучаемых комплексных соединений.
2. В работе отсутствуют данные термогравиметрического анализа, которые бы позволили оценить стабильность полученных комплексов.

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от работы в целом и не затрагивают её существа.

Заключение.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»).

Диссертация Мишинкина Вадима Юрьевича «Комpleксы ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3Н)-оном и активация на них молекулярного кислорода» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение важных научных задач, в частности – изучение комплексообразования ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3Н)-оном, идентификация продуктов окисления лигандов молекулярным кислородом в водных растворах в присутствии ионов меди(II), а также определение закономерностей активации молекулярного кислорода на комплексах ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3Н)-оном. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенными в пп.

9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор, Мишинкин Вадим Юрьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утверждён на заседании объединенного научного семинара лаборатории координационных соединений и лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) «25» октября 2021 г. (протокол № 1 от «25» октября 2021 г.) присутствовали 18 чел. категории научный персонал).

Щепочкин Александр Владимирович,

кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.

E-mail: avs@ios.uran.ru;

тел.: +7 (343)362-35-74

Я, Щепочкин Александр Владимирович,

согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«25 » октября 2021 г.

Русинов Геннадий Леонидович

кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

E-mail: rusinov@ios.uran.ru;

тел.: +7 (343)362-32-01

Я, Русинов Геннадий Леонидович,

согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«25 » октября 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза
им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

Адрес: 620137, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20

Тел.: +7 (343) 369-30-58

E-mail: verbitsky@ios.uran.ru

Сайт: www-ios.uran.ru

Подписи Щепочкина А.В. и Русинова Г.Л.

заверяю:

учёный секретарь ИОС УрО РАН

кандидат технических наук

«25 » октябрь 2021 г.



 О.В. Красникова