

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Мишинкина Вадима Юрьевича

«Комплексы ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном и активация на них молекулярного кислорода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Мишинкина В.Ю. посвящена синтезу и установлению состава и строения комплексов меди(II) с тремя производными пиримидин-4-она (5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном) и исследованию закономерностей активации молекулярного кислорода этими комплексами. В живых системах соединения меди участвуют в сложных биохимических реакциях, в том числе активации молекулярного кислорода, что определяется способностью данного металлоцентра к проявлению переменной валентности. Для изучения биохимических реакций используются модельные системы, имитирующие протекание ферментативных реакций, при этом имеет значение, какими донорными атомами окружён металлоцентр. В качестве лигандов перспективными являются производные пиримидина: благодаря введению различных заместителей становится возможной проявление различных типов координации и участие лиганда в окислительно-восстановительных процессах. Производные оротовой кислоты, содержащей способные к связыванию с металлоцентром электронодонорные заместители в кольце, а также проявляющие антиоксидантные или прооксидантные свойства, представляют интерес в качестве лигандов для изучения активации молекулярного кислорода на комплексах меди. Все вышесказанное обуславливает актуальность работы. Малая изученность производных пиримидин-4-она в реакциях активации кислорода комплексами металлов, и, в том числе отсутствие в литературе, до настоящих исследований, сведений о реакциях активации кислорода в системах ионы меди(II)/(производные оротовой кислоты), определяют новизну работы.

Структура работы представлена следующими разделами: введение, обзор литературы, методы и объекты исследования, и обсуждение результатов. Во введении автором обосновываются актуальность, новизна и значимость работы, делается постановка задач. Раздел, посвящённый обзору литературы, описывает известные примеры комплексообразования оротовой кислоты и ее производных с металлами переменной валентности, активацию молекулярного кислорода на комплексах меди, в том числе в присутствии производных урацила. Глава 2 содержит сведения о методах исследования и методиках проведения синтезов. В третьей главе обсуждаются собственные результаты –

комплексообразование ионов меди(II) с 5-гидрокси-, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном в водном растворе, и окисление этих производных пиримидина молекулярным кислородом в присутствии ионов меди(II).

Таким образом, в рамках диссертационной работы автором на основании данных электронной, ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии установлено образование комплексов меди(II) с 5-гидрокси-, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном в неводных растворах, определены состав и строение соединений. С привлечением данных по составу и строению комплексных соединений, по расходованию лигандов в реакции окисления, строению продуктов окисления лигандов предложен механизм активации и фиксации молекулярного кислорода во внутренней сфере комплексов меди. Предложенный механизм включает фиксацию молекулярного кислорода на ионах меди(I), образующихся при внутримолекулярном восстановлении ионов меди(II) органическим лигандом.

Новизна работы состоит в синтезе и характеризации ряда новых комплексов меди(II) с производными пиримидин-4-она, установлении констант комплексообразования и равновесия между двумя формами комплексов меди(II). Автором впервые была исследована система на основе производных оротовой кислоты с донорными заместителями и ионов меди(II) в водных растворах в реакции активации молекулярного кислорода и предложен вероятный механизм процесса.

Теоретическая значимость состоит в предложенном автором механизме активации молекулярного кислорода ионами меди в присутствии 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислот и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-она, который вносит вклад в понимание общих закономерностей медьюкатализируемых реакций окисления органических соединений молекулярным кислородом.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что автором рассчитаны константы комплексообразования и константы равновесия между четырех- и пятикоординационными комплексами ионов меди(II) с 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном в растворах диметилсульфоксида и ацетонитрила, которые могут быть использованы как справочные данные. Окисление 5-аминооротовой кислоты и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-она молекулярными кислородом в присутствии ионов меди может быть использовано как способ получения окисленных форм этих соединений.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физико-химического анализа, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным теоретическим анализом экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

Стр. 10, рис. 1.1. являются ли все приведенные формы координации оротовой кислоты экспериментально наблюдавшимися или указаны также и гипотетические формы координации?

Стр. 39. В ряду солей металлов, на которых происходит окисление, указан $ZnCl_2$, не проявляющий переменную степень окисления. Возможно, авторы работы предлагают объяснение действия этого металлоцентра?

В экспериментальной части (стр. 52–53) недостаточно данных, характеризующих комплексы, приходится разыскивать информацию в следующих разделах. Так, для комплекса меди с 5-амиооортовой кислотой, полученного из водного раствора (описание синтеза, стр. 52) не приведено никаких экспериментальных данных. В Разделе 3, стр. 59 и далее, обсуждается комплексообразование с 5-амиооортовой кислотой в ДМСО. ИК спектр какого комплекса обсуждается на стр. 62 – выделенного из воды или из ДМСО?

На стр. 65 автор в заключении к разделу указывает «в осущенном ДМСО образуются четырехкоординационные комплексы... В присутствии воды происходит образование шестикоординационных комплексов...». Из предыдущей информации (стр. 60) не следует, что автор использовал ДМСО с различным содержанием воды, указано лишь, что в растворе содержится две полосы поглощения, отвечающие двум формам комплексов, отношение интенсивностей которых определяется соотношением концентраций 5-амиооортовой кислоты и ионов меди.

На стр. 53 предложен брутто-состав комплекса 3а, не соответствующий указанному на стр. 69 на схеме 3.1. Вероятно, чтобы избежать путаницы, следовало ввести разные номера для форм комплексов в растворе и в твердой фазе. То же касается нумерации комплексов и в других случаях.

На стр. 55 и 66 нет чёткого указания, использовалась ли автором атмосфера аргона или воздух для изучения комплексообразования в растворе.

Стр. 62 и далее, также стр. 46. Запись спектров ЯМР ^{13}C и 1H для парамагнитных комплексов меди(II) – нетривиальная задача. Желательно более подробно описать особенности эксперимента.

Желательным является получение монокристаллических образцов комплексов, обсуждаемых на стр. 55–71, для подтверждения типа координации лигандов методом РСА.

Стр. 53–54 и 77. Наблюдалось ли авторами образование продуктов более глубоко окисления/расщепление 5-амиооортовой кислоты и/или 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопirimидин-4($3H$)-она в условиях реакции?

Стр. 79–82. Автором при обсуждении механизма предложено действие моноядерных шестикоординационных комплексов меди как активных форм. Возможно ли также предположить, что в водной среде активными формами могут быть биядерные комплексы

меди?

Прочие замечания:

Стр. 13, 17 – вероятно, перепутана нумерация типов координации: для III должно быть VII (рис. 1.1).

Стр. 24 – лишнее слово «путем» в последнем предложении.

Стр. 26 – не верна формула комплекса платины(II) - пропущены анионные лиганды.

Стр. 71 – перепутаны названия соединений, иначе заключение к разделу противоречит обсуждаемым данным: утверждается, что состав комплексов с замещенными оротовыми кислотами 1:1.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Мишинкина В.Ю. является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 8 статей в российских журналах. Результаты представлены на 10 международных и российских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертация Мишинкина В.Ю. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований установлено образование комплексов ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном и определены состав, строение и свойства продуктов; на основании установленных закономерностей взаимодействия этих производных пиримидин-4-она с молекулярным кислородом в присутствии ионов меди(II) в водном растворе предложен механизм активации кислорода.

Заключение

В работе соискателя Мишинкина В.Ю. на тему «Комплексы ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном и активация на них молекулярного кислорода» решены важные задачи по изучению механизмов сложных химических процессов в области физической химии, а именно на основании установленных закономерностей взаимодействия производных пиримидин-4-она с молекулярным кислородом в присутствии ионов меди(II) в водном растворе предложен механизм активации кислорода комплексами меди. Представленная работа по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор Мишинкин Вадим Юрьевич заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Бокач Надежда Арсеньевна



«27» 10 2021 г.

Доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), доцент (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор кафедры физической органической химии Института химии федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

E-mail: n.bokach@spbu.ru;

тел.: +7(812)3241270 (доп. 6013)

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

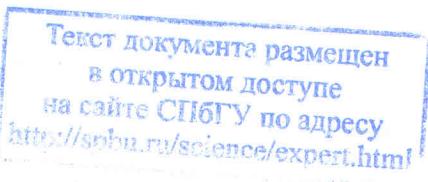
E-mail: spbu@spbu.ru;

тел.: +7 (812) 328–20–00.

Сайт организации: <http://spbu.ru>

Подпись д.х.н. Бокач Н.А.

заверяю



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей