

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО НА  
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 24 ноября 2021 г. № 69

О присуждении Мишинкину Вадиму Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 22 сентября 2021 г. (протокол заседания № 65) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом №370/нк от 20 декабря 2018 г.).

**Соискатель** – Мишинкин Вадим Юрьевич, 30 апреля 1985 года рождения. В 2008 году соискатель окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет». В период подготовки диссертации Мишинкин Вадим Юрьевич был прикреплен к лаборатории координационной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук для выполнения диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (приказ №93/к от 13.11.2008) без освоения программ подготовки научно-педагогических кадров. С ноября 2008 г. по 1 октября 2021 г. работал младшим научным сотрудником лаборатории координационной химии, в настоящее время работает младшим научным сотрудником лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (УФИХ УФИЦ РАН).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в лаборатории координационной химии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного

учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Бокач Надежда Арсеньевна** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

**Герчиков Анатолий Яковлевич** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Мишинкина Вадима Юрьевича «Комплексы ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-оном и активация на них молекулярного кислорода» представляет собой исследование, в котором 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 вероятный механизм активации молекулярного кислорода на исследованных комплексах ионов меди (II).

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) в своем положительном отзыве, подписанном Щепочкиным Александром Владимировичем, к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории координационных соединений ИОС УрО РАН и Русиновым Геннадием Леонидовичем, к.х.н., старшим научным сотрудником, ведущим научным сотрудником лаборатории гетероциклических соединений ИОС УрО РАН, утвержденном д.х.н. Вербицким Егором Владимировичем, директором ИОС УрО РАН, отмечает, что диссертация Мишинкина Вадима Юрьевича «Комплексы ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-оном и активация на них молекулярного кислорода» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая направлена на решение несомненно актуальной задачи, а именно на установление закономерностей активации молекулярного кислорода на комплексах ионов меди(II) с производными пиримидин-4-она.

Соискатель имеет 29 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 18 работ, из них 8 статей (7 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus), а также тезисы 10 докладов на Международных и Всероссийских конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы: представлены результаты анализа данных, полученных при

проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. **Мишинкин, В.Ю.** Комплексообразование 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-она с ионами меди(II) в неводных растворах / **В.Ю. Мишинкин, С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов** // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89. – №. 10. – С. 1560-1565.
2. **Мишинкин, В.Ю.** Гидроксилирование 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-она молекулярным кислородом в присутствии хлорида меди(II) в водных и неводных растворах / **В.Ю. Мишинкин, С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов** // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89. – №. 3. – С. 372-376.
3. **Мишинкин, В.Ю.** Активация молекулярного кислорода на комплексах меди(II) с 5-гидрокси- и 5-аминооротовой кислотами / **В.Ю. Мишинкин, С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов** // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – №. 7. – С. 1149-1153.
4. **Мишинкин, В.Ю.** Комплексообразование 5-аминооротовой кислоты с ионами меди(II) растворе ДМСО / **В.Ю. Мишинкин, С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов** // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – №. 7. – С. 1166-1171.

**На автореферат диссертации поступило 5 отзывов от:** д.х.н., доцента, профессора кафедры «Химия и химические технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Севастопольский государственный университет» Яковишина Леонида Александровича; д.х.н., доцента, г.н.с. лаборатории химии экстракционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Костина Геннадия Александровича; д.х.н., с.н.с., ведущего инженера-технолога лаборатории химии экстракционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Татарчука Владимира Владимировича; д.х.н., профессора, профессора кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва» Ворониной Светланы Геннадьевны и д.х.н., профессора, профессора кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва» Перкель Александра Львовича; д.х.н., с.н.с. лаборатории органических комплексообразующих реагентов Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиала Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Российской академии наук Леснова Андрея Евгеньевича.

**В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:**

1. Какими методами доказано наличие воды во внутренней сфере комплекса меди(II) с 5-гидроксиоротовой кислотой?;
2. Фраза «Расходование 5-гидроксиоротовой кислоты в процессе изучения и выделения комплекса не происходит» не корректна. Расходование, безусловно, происходит, поскольку кислота связывается в комплекс. Не происходит окисления кислоты;
3. Чем может быть обусловлено образование комплекса состава 1:1 для лиганда 3, тогда как лиганды 1 и 2 образуют комплексы состава 1: 2?;
4. Какой ион является противоионом катионному комплексу ионов меди(II) с нейтральным лигандом 3;
5. Каким образом определялась концентрация пероксида водорода?
6. Вероятно, информативными при изучении механизма окисления с участием пероксидных радикалов могли бы быть ЭПР спектры растворов или замороженных растворов. Использовался ли в работе этот метод?
7. Реферат перегружен расчетными и экспериментальными данными. Это приводит к затруднениям в понимании результатов диссертанта, связанных с химизмом превращений.

Во всех отзывах отмечается, что, несмотря на высказанные замечания и пожелания, в диссертационной работе Мишинкина В.Ю. присутствуют несомненная научная новизна, практическая значимость, работа, без сомнения актуальна, выводы, сделанные соискателем достоверны.

**Выбор официальных оппонентов** обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, доцент по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений **Бокач Надежда Арсеньевна**, профессор кафедры физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», является специалистом в области реакционной способности координационных соединений и органического синтеза с участием комплексов металлов. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор по специальности 02.00.04 – Физическая химия, **Герчиков Анатолий Яковлевич**, главный научный сотрудник кафедры физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» является специалистом в области кинетики и механизмов окислительных процессов и радикальных реакций, имеет работы по изучению антиокислительных свойств ряда производных урацила.

**Выбор ведущей организации** обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук является ведущим научным центром в

области химии гетероциклических соединений. Достижения ИОС УрО РАН в области координационной химии общепризнанны.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**впервые определен** состав и строение комплексов ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-оном, рассчитаны константы комплексообразования;

**впервые обнаружен** самопроизвольный переход четырехкоординационных комплексов ионов меди(II) с 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-оном в пятикоординационные с изменением дентантности лиганда и сохранением состава комплекса, рассчитаны константы равновесия между четырех- и пятикоординационными комплексами в растворе диметилсульфоксида и ацетонитрила;

**установлены** закономерности взаимодействия 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислот и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-она с молекулярным кислородом в присутствии ионов меди(II) в водном растворе;

**предложен** механизм активации молекулярного кислорода, включающий стадию образования шестикоординационных комплексов ионов меди(II) с изученными соединениями, в которых молекулы воды входят во внутреннюю координационную сферу комплексов. Фиксация и активация молекулярного кислорода с последующим окислением лиганда протекает на ионах меди(I), образующихся при внутрисферном восстановлении ионов меди(II) лигандом.

**Теоретическая значимость исследования заключается** в предложенном механизме активации молекулярного кислорода на синтезированных комплексах ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-оном в водных растворах. Рассчитанные константы комплексообразования и константы равновесия между четырех- и пятикоординационными комплексами ионов меди(II) с 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-оном в растворах диметилсульфоксида и ацетонитрила могут использоваться в качестве справочных данных.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**получены** и охарактеризованы новые комплексы меди(II) с производными пиримидин-4-она;

**предложено** использовать реакцию окисления 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислоты и 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3*H*)-она молекулярным кислородом в присутствии ионов меди(II) как способ получения окисленных форм этих соединений.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**  
для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании для ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и не противоречат известным закономерностям активации молекулярного кислорода на комплексах металлов переменной валентности;

**идея базируется** на анализе современной отечественной и зарубежной литературы по установлению закономерностей фиксации и активации молекулярного кислорода на комплексах меди(II) с органическими лигандами

**использованы** современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации: электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Thomson Reuters);

**Личный вклад соискателя состоит в** поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении экспериментов; обобщении полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах.

**В ходе защиты и обсуждения** диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета, а также в отзыве ведущей организации, были высказаны следующие **критические замечания**:

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.

3. В экспериментальной части (стр. 52–53) недостаточно данных, характеризующих комплексы, приходится разыскивать информацию в следующих разделах. Так, для комплекса меди с 5-аминооротовой 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-аминооротовой кислотой в ДМСО. ИК спектр какого комплекса обсуждается на стр. 62 - выделенного из воды или из ДМСО?

4. На стр. 65 автор в заключении к разделу указывает «в осушенном 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-аминооротовой кислоты и ионов меди.

5. 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.

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

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

8. 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?

9. В разделе 3.1.3, стр. 66 приводятся УФ-спектры комплексов, вид которых меняется во времени, что соответствует переходу из четырех- в пятикоординационную структуру комплекса. Можно было бы воспользоваться этой зависимостью для получения сведений о скорости этого перехода.

10. В тексте диссертации в разных разделах упоминается о еще одном важном свойстве координационных соединений – выступать в качестве антиоксидантов, или прооксидантов. Работа заметно выиграла, если бы были проведены хотя бы демонстрационные эксперименты на эту тему, тем более что возможности методически для подобных опытов обеспечены.

Соискатель согласился с замечаниями 2, 3, 5, 7, 9, 10 на остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1, 4, 6, 8):

- Нам не удалось получить монокристаллы комплексов, подходящие для рентгено-структурного анализа.

- в осушенном ДМСО были зарегистрированы спектры, в которых преобладает полоса поглощения 470 нм, на основании чего мы говорим об образовании четырехкоординационных комплексов. В диссертации следовало более подробно это описать;

- особенностей, кроме увеличенного времени накопления сигналов, нет. Катион меди(II) обладая парамагнитными свойствами тем не менее не является релаксантом кардинально смещающим или уширяющим сигналы ЯМР. В наших условиях происходило некоторое уширение сигналов углеродных атомов, непосредственно связанных с донорными центрами лиганда. В случае 5-аминооротовой кислоты это С5 (связанный с аминогруппой), С7 (атом углерода карбоксильной группы) и С6, уширение сигналов которых является дополнительным подтверждением координации по этим группам;

- предположить возможно, тем более в некоторых работах при фиксации кислорода наблюдают образование биядерного комплекса, где ионы меди связаны через кислород, но мы их экспериментально не наблюдали.

Диссертационная работа 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» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.).

На заседании 24 ноября 2021 г. диссертационный совет принял решение: за решение задач по установлению состава и строения впервые синтезированных комплексов ионов меди(II) с 5-гидроксиоротовой, 5-аминооротовой кислотами, 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-оном, и изучение механизма фиксации и активации молекулярного кислорода и окисления лигандов во внутренней сфере

шестикоординационных комплексов, важных для развития современной физической химии, присудить Мишинкину Вадиму Юрьевичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия) участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, из 20 проголосовавших: за – 20, против – 0, воздержавшихся – 0.

Председатель диссертационного совета

24.1.218.02, д.х.н., проф.



\_\_\_\_\_ / Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.218.02, к.х.н.

\_\_\_\_\_ / Цыпышева Инна Петровна

24 ноября 2021 г.