

**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 13 декабря 2023 г. № 114

О присуждении Ахиярову Айдару Айратовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кислотно-основное равновесие 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 06 октября 2023 г. (протокол заседания № 103) 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 – Ахияров Айдар Айратович, 22 февраля 1994 года рождения. В 2017 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ). В период подготовки диссертации соискатель Ахияров Айдар Айратович обучался в очной аспирантуре Уфимского Института химии Российской академии наук (с 22.01.2018 аспирантура Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук). С 10 апреля 2017 года работал в должности инженера лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. С 22 декабря 2021 года по настоящее время соискатель продолжает работать в должности младшего научного сотрудника той же лаборатории.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Иванов Сергей Петрович, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Зиганшина Альбина Юлдузовна – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Баранников Владимир Петрович – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ» научно-исследовательского отдела I Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Ахиярова Айдара Айратовича «Кислотно-основное равновесие 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена важная задача в области физической химии, а именно определение закономерностей ряда 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацилов в водных растворах. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Ахияров Айдар Айратович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ) (г. Уфа) в своем положительном отзыве, подписанном Зиминым Юрием Степановичем, доктором химических наук, профессором, заместителем заведующего кафедрой физической химии и химической экологии УУНиТ и Хайруллиной Вероникой Радиевной, доктором химических наук, профессором кафедры физической химии и химической экологии УУНиТ, утвержденном Агеевым Георгием Константиновичем, кандидатом технических наук, доцентом, проректором по инновационной деятельности УУНиТ, указала, что диссертационная работа Ахиярова Айдара Айратовича «Кислотно-основное равновесие 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах» соответствует паспорту

специальности 1.4.4. Физическая химия и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по установлению закономерностей кислотно-основного равновесия 5-замещённых производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах, что является важным для развития современной физической химии. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Ахиярова Айдара Айратовича «Кислотно-основное равновесие 5-замещённых производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Ахияров Айдар Айратович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 5 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья – в издании, входящем в РИНЦ, а также 9 тезисов докладов на научных 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. Остахов, С.С. Спектрально-люминесцентное исследование кислотно-основного равновесия 5- и 6-аминоурацила в водных растворах / С.С. Остахов, Р.Р. Каюмова, **А.А. Ахияров**, С.П. Иванов, С.Л. Хурсан // Химия высоких энергий. – 2023. – Т. 1, № 1 – С. 3-8.
2. **Ахияров, А.А.** Кислотно-основные свойства 6-метилурацил-5-карбонитрила и его N-метилпроизводных / А.А. Ахияров, А.Н. Лобов, И.Б. Черникова, С.П. Иванов // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 2, № 2. – С. 181-188.
3. **Ахияров, А.А.** Синтез и кислотно-основные свойства нового замещённого 1,2,3-триазольным фрагментом производного 6-метилурацила / А.А. Ахияров, Л.М. Губайдуллина, Л.Ф. Сайфина, В.Э. Семенов, Л.А. Рамазанова, А.Н. Лобов, И.С. Файзрахманов, И.Е. Алехина, С.П. Иванов // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 2. – С. 207-212.
4. **Ахияров, А.А.** Растворимость 6-аминоурацила и 1-метил-6-аминоурацила в воде и некоторых органических растворителях / А.А. Ахияров, С.П. Иванов // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 3. – С. 631-634.
5. Ivanov, S.P. On the use of the spectral luminescent method for studying acid–base equilibria of uracil derivatives in aqueous solutions / S.P. Ivanov, S.S. Ostakhov, G.S. Abdrakhimova, **A.A. Akhiyarov**, S.L. Khursan // Biophysical Chemistry. – 2020. – V. 266. – P. 106432-106437.

6. **Ахияров, А.А.** Амин-иминная и кето-енольная таутомерия 6-аминоурацила в воде и ДМСО: квантово-химический расчет / А.А. Ахияров, С.Л. Хурсан, М.Ю. Овчинников, С.П. Иванов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. – № 4. – С. 82–86.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва от:

Д-ра хим. наук, профессора кафедры «Физической и органической химии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Борисова Ивана Михайловича; канд. хим. наук, научного сотрудника научно-технического центра Общества с ограниченной ответственностью «Тольяттикаучук» Тагирова Артура Ринатовича; д-ра хим. наук, ведущего научного сотрудника лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Саратовский научный центр РАН» Камнева Александра Анатольевича; канд. хим. наук, старшего научного сотрудника научно-учебной лаборатории био- и хемоинформатики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» Гуреева Максима Александровича.

В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

Ведущая организация:

1. При определении ряда устойчивости таутомеров 6-аминоурацила автор использовал две сольватационные модели, базирующиеся на 5-ти и 9-ти водных кластерах. Чем обусловлен выбор именно этих сольватационных моделей? Применимы ли названные модели для других производных урацила? Проверял ли автор другие сольватационные модели помимо 5-ти и 9-ти водных кластеров?

2. Автор отмечает, что метилирование по азоту N3 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацилов удалось осуществить только для 5-циано-6-метилурацила. Из текста диссертации непонятно, использовались ли другие методы метилирования? Если не использовались, то почему?

3. В таблице 1 автореферата (табл. 3.1 диссертации) приведены константы и термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах. Оценку термодинамических параметров проводили по четырем температурам. При этом удивляют крайне низкие значения погрешностей определения термодинамических параметров, которые в ряде случаев составляют сотые (и даже тысячные) доли процента.

4. Автор при обсуждении ЯМР спектров практически не приводит данные для сигналов азота N3 обсуждаемых производных урацила (например, табл. 3.10 и 3.11 на стр. 76-77 диссертации). Понимание характера изменений сигналов атомов N3 в ЯМР спектрах нейтральных и щелочных растворов указанных урацилов существенно упростило бы доказательство механизма диссоциации. С чем связано отсутствие сигналов азота N3 у большинства производных урацила?

Отзывы на автореферат:

1. Как вы объясняете наличие четырех изобестических точек в УФ спектре водного раствора 5-формил-6-метилурацила при различных рН (рис. 9, стр. 15 автореферата)?

2. Почему при расчете рядов устойчивости таутомерных форм 6-аминоурацила кроме воды использовали в качестве растворителя еще и диметилсульфоксид?

3. Чем объясняется незначительный батохромный сдвиг (0–3 нм) максимумов поглощения в области 260–315 нм в УФ-спектрах водных растворов 6-аминоурацила и его 5-нитрозо-производного при увеличении рН по сравнению со спектрами растворов 6-метилурацила и его производных (смещение до 20 нм) при аналогичных условиях (рис. 9–10, стр. 15 автореферата)?

4. Чем обусловлен выбор тимина и 5-фторурацила в качестве эталонов для отработки методики определения рКа спектрально-люминесцентным методом?

5. Местами имеются опечатки, но данное замечание не снижает качества и значимости работы;

6. В разделе Теоретическая и практическая значимость желательно указать область практического применения полученных результатов;

7. Пункт 5 выводов – два раза вставлено название набора базисных функций;

8. Неясно, почему при квантово-химическом моделировании таутомеров остановились на 9-ти водной модели сольватной оболочки? Почему не 8, 10 или 7?

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, старший научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» **Зиганшина Альбина Юлдузовна** является ведущим специалистом в области химии гетероциклических соединений. Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ» научно-исследовательского отдела 1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук» **Баранников Владимир Петрович** является ведущим специалистом в области термодинамики растворов и определении их физико-химических свойств.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ) (г. Уфа) на высоком уровне проводятся исследования в области химии пиримидиновых оснований ведущими специалистами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые установлено влияние природы заместителей в 5-ом положении пиримидинового кольца на кислотно-основные свойства производных 6-метил- и 6-аминоурацилов в водных растворах. Показано, что наличие электроноакцепторных заместителей в 5 положении 6-метил- и 6-аминоурацилов существенно уменьшают значение pK_a , в то время как электронодонорные заместители слабо влияют на значения констант диссоциации;

впервые с использованием спектрально-люминесцентного метода определены значения pK_a малорастворимых производных урацила: тимина, 5-фторурацила и 6-аминоурацила в водных растворах;

с использованием теоретических методов определена относительная устойчивость 8 таутомерных форм 6-аминоурацила с учетом неспецифической и специфической сольватации в воде и ДМСО;

показано, что диссоциация 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацилов под действием эквимольных количеств гидроксида калия в водных растворах протекает преимущественно с образованием аниона с отрывом протона от атома азота N1 пиримидинового кольца;

на основе синтезированных в данной работе модельных соединений (5-циано-1,6-диметилурацил и 5-циано-3,6-диметилурацил) **установлено** соотношение анионных форм 5-циано-6-метилурацила, образующихся в результате отрыва протона от атомов N1 (67 %) и N3 (33 %) пиримидинового кольца в водно-щелочных растворах с эквимольным количеством KOH.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что рассчитанные константы диссоциации ряда 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацилов в водных растворах могут быть использованы в качестве справочных данных при планировании синтезов на основе этих соединений и прогнозировании их химической и биологической активности.

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

определены значения растворимости некоторых 5,6-замещенных производных урацила в воде;

разработан спектрально-люминесцентный метод для определения константы диссоциации производных урацила с низкой концентрацией в водных растворах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты **экспериментальных работ** подтверждены традиционными физико-химическими методами исследования. Установление состава, строения и кислотно-основных свойств производных урацила осуществлялись методами УФ и ЯМР спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, элементного анализа, а также квантово-химических расчетов. **Теоретическая часть работы** выполнена на высоком методическом уровне с применением современных квантово-химических методов и исследования структур;

идея работы базируется на анализе современной отечественной и зарубежной литературы по изучению кислотно-основных свойств производных урацила в водных растворах;

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, Web of Science).

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач, проведении научных экспериментов и квантово-химических расчетов, обработке и интерпретации экспериментальных и теоретических данных, в апробации результатов исследования, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы:**

1. Почему для определения констант диссоциации спектрофотометрическим методом исследовали меньшее количество производных, чем методом потенциометрии?
2. Для чего готовились такие большие объемы растворов для спектрофотометрического титрования (50 мл), если в стандартную кювету ($l = 10$ мм) помещается всего 3-3,5 мл раствора?
3. В разделе 3.1.3.1 диссертации диссертант объясняет различие в растворимости производных различным строением кристаллических решеток. Для подтверждения данной версии необходимо было сделать дополнительные эксперименты, а именно изучить кристалличность соединений рентгеноструктурным анализом, порошковой дифрактометрией и ИК спектроскопией.
4. На рисунке 3.3 фиксируется существенный сдвиг полосы испускания 5-фторурацила при переходе рН от 5.2 до 7.5. Как диссертант может объяснить данное явление?
5. Чем вызвано отсутствие аддитивности в УФ спектре и небольшие изменения в спектре флуоресценции 5-фторурацила при разбавлении раствора в 10 раз?
6. Возможно ли образование ассоциатов, например, димеров?
7. Каковы значения квантовых выходов исследуемых производных урацила? Исходя из рисунков 3.9 и 3.11, величина слишком мала для исследования. Какова погрешность измерения?
8. Можно ли брать в качестве стандарта триптофан с значительно большим квантовым выходом ($\phi = 0.14$)?
9. На хроматограмме на рисунке 3.17 какое соединение выходит первым (пик 1)?
10. В экспериментальной части в разделе 2.5.1 «Потенциометрический метод» очень поверхностно описана методика определения констант диссоциации: не указан титрант и его концентрация, не приведены первичные данные в виде кривых титрования, не приведены уравнения или соотношения для расчета рК. В разделе 2.5.2

«Спектрофотометрический метод» не указано как определяли оптическую плотность для анионной и нейтральной формы молекулы.

11. Более точная процедура нахождения констант диссоциации из экспериментальных данных, полученных методами потенциометрии, спектроскопии и флюоресценции, заложена в итерационных методах обработки кривых титрования с нахождением минимума ошибок между экспериментальными и рассчитанными величинами. Такая процедура заложена в свободно доступных программах, например, PHMETR, KEV и др.

12. Возможно ли протекание процесса с отрывом двух протонов от атомов N1, и N3 с образованием двухзарядного аниона? Что можно сказать об устойчивости такого аниона?

13. Влияние заместителей приводит к перераспределению электронной плотности в гетероцикле, изменению прочности связей NH, что ясно отражается на изменении энтальпии в процессе диссоциации. А как интерпретировать варьирование изменений энтропии диссоциации в ряду замещенных гетероциклов? Во всех рассмотренных случаях при диссоциации образуется по 2 заряженные частицы: анион и протон. Что можно сказать о различиях в гидратации анионов замещенных урацилов?

14. В заголовке табл. 3.7 и на стр. 61 – «Термодинамические характеристики предельной растворимости» вместо «Термодинамические характеристики растворения» используется термин «предельная растворимость», непонятно, чем он отличается от растворимости.

15. Для процессов диссоциации и растворения изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии имеет одинаковое обозначение ΔG , ΔH и ΔS без символов процесса. Для растворения величины ΔG и ΔS на стр. 60 приводятся с надстрочным индексом 298, а величины ΔH без индекса.

16. Концентрации насыщенных растворов в заголовке табл. 3.6 обозначены « $C \cdot 10^{-3}$ » вместо « $C \cdot 10^3$ », только тогда приведенные величины будут равны 0.0046, 0.0060 и т.д.

17. В таблицах приводятся найденные величины констант диссоциации в виде безразмерных величин $pK = -\lg K$, но нигде не указано, в каких единицах измерены величины K (моль \cdot л $^{-1}$ или моль \cdot кг $^{-1}$). Какие закономерности вы нашли?

18. В каких практических областях могли бы быть использованы результаты вашей работы?

19. Возможно ли использование определяемых вами параметров при создании лекарственных средств?

20. Как изменятся параметры пириимидиновых оснований в составе нуклеозидов и нуклеотидов? Можно ли как-то спрогнозировать?

21. Почему была выбрана зависимость флюоресценции и квантового выхода от pH?

22. Чем объясняется большая активность в реакциях замещения азота N1 по сравнению с азотом N3? Понимая состояние молекулы, могли бы предсказать определённые типы химических реакций и какое нужно значение pH? По какому положению делали метилирование?

23. Когда вы метилируете, какого продукта у вас образуется больше?

24. Какую воду использовали: дистиллированную, бидистиллированную? Проводили ли дегазацию, либо проводили в инертной атмосфере?

25. Расчет показывает, что основная форма таутомер А, а следующий по энергии таутомер Н. В то же время, из кристаллографических данных следует, что в кристаллах присутствует таутомер А и таутомер G. Пытались ли выяснить, почему это происходит? Почему образуется таутомер G в кристалле?

26. Почему вы не наблюдаете сигнал азота N3? В какой форме он наблюдается? Когда он начинает наблюдаться? С чем это связываете? Какая разница химических сдвигов между N1 и N3. Какого порядка это разница? N1 у вас не уширяется, а N3 уширяется, почему?

Соискатель согласился с замечаниями 10, 14-17. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-9, 11-13, 18-26):

- потенциометрическим методом были определены константы диссоциации для 8 соединений, а спектрофотометрическим методом – для 7. Для 5-амино-6-метилурацила pK_a спектрофотометрическим методом не определялось. Это наше упущение.

- такие объемы (50 мл) готовили для получения растворов с более точной концентрацией.

- определение механизма растворения производных урацила не являлось основной задачей диссертации. Твердая фаза 6-аминоурацила изучалась другими авторами, в том числе методами РСА и ИК спектроскопии.

- батофлорный сдвиг в спектрах испускания 5-фторурацила обусловлен, вероятно, образованием анионной формы.

- возможной причиной небольших изменений в спектре флуоресценции 5-фторурацила при разбавлении раствора в 10 раз является эффект внутреннего фильтра. При более высоких концентрациях передние слои образца в кювете работают как фильтр, поглощающий значительную часть возбуждающего света.

- образование ассоциатов (димеров) в растворах возможно, при этом вероятность их существования в растворах с концентрациями 10^{-5} - 10^{-6} моль/л незначительна.

- квантовый выход (ϕ) 5-фторурацила составляет $2.2 \cdot 10^{-4}$. Погрешность определения интенсивности люминесценции составляет не более 10%.

- триптофан часто используют в качестве стандарта для определения квантового выхода. Выбор триптофана в качестве стандарта обусловлен тем, что спектральная область фотолюминесценции триптофана ($\lambda_{em}=350$ нм) совпадает со спектральной областью производных урацила ($\lambda_{em}=360$ нм). Для триптофана и урацила используется один растворитель – вода.

- данным соединением является натриевая соль 5-циано-6-метилурацила.

- с замечанием частично согласен. В данной работе использована стандартная методика, которая описана в литературе и широко используется на практике.

- теоретически возможно образование незначительного количества дианиона. Поскольку в данной работе использовали эквимольное соотношение щелочи и урацила, образование двухзарядного аниона не учитывали. Дианион в водных растворах можно получить, очевидно, при смещении кислотно-основного равновесия

путем добавления более концентрированных растворов щелочи. При поддержании таких условий ($\text{pH} > 13$) в растворе, дианионная форма должна быть стабильной.

- по всей видимости, различие в изменениях энтропий диссоциации в ряду изученных урацилов обусловлено отличием сольватных оболочек анионных форм. Кроме гидратации заместителей при двойной связи урацильного кольца, важную роль может играть соотношение анионных форм (N1 и N3) для каждого производного урацила. Теоретически возможно также наличие ассоциатов (димеров) урацилов в нейтральной и анионной формах при концентрациях 10^{-3} моль/л или выше.

- константы диссоциации, полученные в данной работе, являются безразмерными величинами.

- наличие электроноакцепторных заместителей в 5 положении 6-метил- и 6-аминоурацилов существенно уменьшают значение pK_a , в то время как электронодонорные заместители слабо влияют на значения констант диссоциации.

- значение растворимости и констант диссоциации можно использовать при экстракции. Селективно выделять индивидуальные вещества из смеси производных урацила.

- растворимость является одним из определяемых параметров, как и константа диссоциации.

- вероятно, нуклеозиды и нуклеотиды повлияют на константы диссоциации. Так же может проявляться влияние микроконстант на диссоциацию молекулы в целом.

- у спектра люминесценции наблюдается сложный вид. При его обработке мы использовали интенсивность флуоресценции. Для ряда объектов у нас происходили расхождения в значениях констант диссоциации и от литературных данных. Поэтому были применены другие способы оценки. С использованием квантового выхода было получено соответствие с литературными данными.

- метилирование происходило в водно-щелочных растворах. Мы используем методику, где метилирование происходит по обоим азотам для получения модельных соединений. Предсказать, что при определенном pH метилирование будет протекать только по N1, мы не можем.

- больше всего образуется 5-циано-1,6-диметилурацила.

- использовали свежеприготовленную бидистиллированную воду.

- по нашим расчётам мы использовали водные модели, а кристалл находится в напряжённой системе. В растворе, при сольватации, видимо, происходят, перегруппировки.

- для некоторых соединений наблюдается сигнал азота N3 для более растворимых соединений, но в анионных формах мы уже его не наблюдали. Разница между N1 и N3 где-то 5-10 мд. Сигнал N3 уширяется.

Диссертационная работа Ахиярова Айдара Айратовича «Кислотно-основное равновесие 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах» полностью соответствует критериям, содержащимся в пп. 9-14 «Положения

о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 13 декабря 2023 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по установлению закономерностей кислотно-основного равновесия 5-замещенных производных 6-метил- и 6-аминоурацила в водных растворах, имеющей важное научное и практическое значение в области физической химии, присудить Ахиярову Айдару Айратовичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 16, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор

/ Шарипов Глюс Лябибович

13.12.2023