

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.479.04, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 05 июня 2025 г. № 49

О присуждении Гизатову Руслану Рустамовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Структура и конформационная изомерия комплексов Cu(II) с S- и RS-фенилаланином и его N-производными» по научной специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 06 марта 2025 года (протокол № 43) диссертационным советом 24.2.479.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), приказ № 519/нк от 24.03.2023 г.

Соискатель, Гизатов Руслан Рустамович, 31 декабря 1993 года рождения. В 2017 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» по программе специалитета по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия с присвоением квалификации «Химик. Преподаватель химии». В 2021 г. окончил аспирантуру по очной форме обучения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный университет» в 2021 г. Справка об обучении со сведениями о сданных кандидатских экзаменах выдана федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» в 2024 г.

Работает в должностях ассистента и инженера кафедры физической химии и химической экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Мустафин Ахат Газизьянович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органических функциональных материалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский институт химии» – обособленного структурного подразделения Уфимского Федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Раскильдина Гульнара Зинуровна, доктор химических наук (специальности 02.00.03 - Органическая химия и 02.00.13 - Нефтехимия), профессор, профессор кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»;

2. Трошин Павел Анатольевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), заведующий Комплексом лабораторий функциональных органических и гибридных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Носовой Эмилией Владимировной – доктором химических наук (02.00.03 - Органическая химия), профессором кафедры органической и биомолекулярной химии химико-технологического института УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; Русиновым Владимиром Леонидовичем – доктором химических наук (02.00.03 - Органическая химия), заведующим кафедрой органической и биомолекулярной химии химико-

технологического института УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, утвержденном доктором физико-математических наук, профессором, проректором по науке УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина Германенко Александром Викторовичем, указала, что по актуальности, научному уровню проведенных исследований, новизне и значимости полученных результатов, личному вкладу автора, достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа Гизатова Р.Р. «Структура и конформационная изомерия комплексов Cu(II) с S- и RS-фенилаланином и его N-производными» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 19 научных работ, из которых 3 – это научные статьи, в том числе 1 статья в рецензируемом научном журнале, рекомендованном перечнем ВАК Российской Федерации, 2 статьи в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; 1 патент Российской Федерации, а также 15 работ в трудах всероссийских и международных конференций.

Общий объем публикаций по теме диссертации 3,7 п.л, авторский вклад – 1,5 п.л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Гизатов Р.Р., Галимов М.Н., Берестова Т.В. Структурная конформационная изомерия хелатных комплексов Cu (II) //Вестник Башкирского университета. - 2020. - Т. 25, № 4. - С. 813-817.

2. Berestova T.V., Gizatov R.R., Galimov M.N., Mustafin A.G. ATR-FTIR spectroscopic investigation of the cis- and trans-bis-(α -amino acids) copper(II) complexes // J. Mol. Struct. - 2021, 1236, 13030.

3. Zilberg, R. A., Berestova, T. V., Gizatov, R.R., Teres, Y. B., Galimov, M. N., & Bulysheva, E. O. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu (II) and Zn (II) complexes //Inorganics. - 2022. - Т. 10, № 8. - С. 117.

4. Патент РФ № 2021139373, 31.05.2023. Способ получения биядерных карбоксилатных комплексов состава $[Cu_2(N\text{-Benzoyl-}DL\text{-phe})_4](L)_2$ ($L=H_2O$) // патент России № 2797211 С1. 2021. Бюл. № 16. / Берестова Т.В., Гизатов Р.Р., Абдуллина Д.Р., Мустафин А.Г.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Ведущей организации** - Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Отзыв положительный. Имеются замечания и вопросы: 1) Глава 1 (литературный обзор) не имеет названия. 2) Размер Главы 1 (47 страниц) превышает рекомендуемый (33%) для диссертационной работы. 3) Нумерация рисунков приведена с использованием латинского алфавита (например, в тексте диссертации: рисунки 1, 6, 9-11 и т.д.; в тексте автореферата: рисунки 1, 9-10). Также нумерация рисунков в тексте диссертации представлена с использованием различных стилей (например, рисунок 9,12 и т.д.). 4) Нумерация соединений и комплексов в диссертации и автореферате выполнена с использованием латинского алфавита. 5) Вместо наименований ВЗМО и НСМО в рисунках использованы латинские названия НОМО и LUMO (рисунки 60-61 в диссертации, 13-14 в автореферате). 6) В диссертации рисунок 48 теоретического ИК-спектра представлен в низком разрешении. 7) Библиографический список оформлен не по ГОСТу. 8) В экспериментальной части отсутствуют данные элементного анализа для комплексов **3a**, **4-10**. 9) Диссертантом упомянута возможность использования комплексов **9-10** в качестве хиральных электрохимических сенсоров. В чем именно это проявляется? 10) Изучались ли диссертантом люминесцентные свойства полученных комплексов? 11) Каковы по мнению диссертанта перспективы промышленного внедрения полученных металлокомплексов?

2. **Официального оппонента**, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Раскильдиной Гульнары Зинуировны. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) В представленной диссертационной работе обнаружено расхождение между заявленным количеством страниц в диссертации (128 страниц) и указанным в автореферате (127 страниц). 2) Данные РСА для некоторых соединений имеют разрозненный характер, в частности, для некоторых комплексов представлены до сотых значений (комплекс 17, стр. 31), до тысячных А (комплекс 50, стр. 60), до десятитысячных А (комплекс 49, стр. 58), при этом не приведены погрешности измерений. 3) Не очень хорошего качества и практически не видны рисунки в таблице 2 для комплексов (20a', 20b', 25a'). 4) На стр. 67 фраза «Полученные комплексы анализировали методом ИК-спектроскопии и DFT-моделированием» - неудачное выражение, поскольку более правильно было бы написать «Полученные комплексы анализировали путем сравнения

экспериментальных и теоретических характеристик". 5) На стр. 76 часть текста не переведен с английского языка.

3. Официального оппонента, кандидата химических наук, заведующего Комплексом лабораторий функциональных органических и гибридных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук Трошина Павла Анатольевича. Отзыв положительный. Имеются вопросы и замечания: 1) На стр. 29 сказано, что комплексы 2a,b отличаются по цвету. Но в следующем же предложении сообщается, что оба комплекса были сине-фиолетовыми. 2) На рис. 7 приведены три спектра, обозначенные А, В, С, но обозначения не расшифрованы в названии. 3) Название рисунка 40 не очень удачно, так приведены фотографии поликристаллических образцов, из которых не очень видна форма кристаллов. 4) На схемах 1 и 2 фигурируют обозначения соединений «1», «2», «2'», а в тексте обсуждаются соединения «1a», «2a», «2'a», что порождает путаницу. 5) Не очень понятно отличие в стереохимии комплексов «2» и «2'» на Схеме 2, так как визуально в них имеет разную направленность лишь фенильный заместитель, который должен свободно вращаться относительно связи $\text{CH}_2\text{-Ph}$. В экспериментальной части указывается, что в комплексах «2» и «2'» бензильные заместители находятся в аксиальном или экваториальном положениях металлоцикла, но это не отражено на схеме 2. 6) На стр. 82 указывается «Однако в случае применения методики В при реакции RS-pheH с Cu(II) была получена смесь аналогичных комплексов в соотношении 2:1,1 (рис. 41c).», но не поясняется каким образом было установлено количественное соотношение компонентов. Данные РФА на рис. 41c не могут дать эту информацию без построения специальной калибровочной зависимости, о чем в работе не сообщается. 7) Не очень понятно название рисунка 42 и представленные на нем два набора спектров (разных) для соединений 1a и 2a. Вероятно, представлены спектры для комплексов, полученных с энантиомерно-чистым лигандом и рацематом, но это не ясно из названия. 8) Не очень понятно предложение на стр. 92 работы: «Этот результат показал, что сложные соединения Cu(II) с координационным числом 4, которое соответствовало плоско-квадратной конфигурации [73,1 17].». 9) Несколько смущает заголовок на стр. 100 «3.2.3. QM и ИК-спектроскопия комплексов». Вероятно, речь идет о квантово-химическом моделировании, а не о особом варианте спектроскопии комплексов. 10) В работе не раз упоминается «исследованием методом хромато-масспектрометрии», но хроматограммы на рисунках не приводятся, а в обсуждении описываются лишь результаты интерпретации масс-спектров. Какова тогда была роль хроматографии в этой работе? Также не ясно

утверждение «Биядерные карбоксилаты $[\text{Cu}_2(\text{N-Ac-S-phe})_4](\text{DMSO})_2$ (7) и $[\text{Cu}_2(\text{N-Bz-RSphe})_4](\text{DMSO})_2$ (8) в хроматограммах ESI-MS проявлялись в виде каркасов типа «китайский фонарик»». Не уверен, что такое можно наблюдать на экспериментальных хроматограммах. Вероятно, речь идет о предполагаемой молекулярной структуре комплексов. 11) Практически важный результат, связанный с созданием хиральных сенсоров на основе полученных комплексов, представлен лишь кратко в паре предложений на стр. 95. Почему этот результат не обсуждается более подробно? 12) В работе присутствуют некоторые опечатки. Например, «Соответствие специальности» на стр. 12, «опубликовано 19 научных труда» на той же странице, «ведет себя на подобие» на стр. 15, «металлоокомплексе» на стр. 28 и некоторые другие.

4. Доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» **Бадиковой Альбины Дарисовны**. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) Вместо сокращений ВЗМО и НСМО на рисунках 13-14 в автореферате применены соответствующие латинские обозначения HOMO и LUMO. 2) Рисунки для анализа комплексов 5-8 методом ESI-MS имеют маленький формат, что затрудняет видимость численного значения пиков.

5. Кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук **Ковязина Павла Викторовича**. Отзыв положительный. Имеются вопросы и замечания: 1) Почему были выбраны для синтеза данные гидроксиды натрия и бария? 2) Влияет ли анион в составе исходной соли меди на структуру получаемых аминокислотных комплексов? 3) Применялись ли другие растворители кроме ДМСО для получения структур 7-8? 4) Какова степень окисления атома меди в структуре 7-8? 5) В автореферате отсутствует обоснование выбора метода M06 для проведения квантово-химического моделирования структуры полученных комплексов. 6) На рис. 7 сложно разглядеть подписи данных. 7) На стр. 14 имеется предложение, заканчивающееся фразой «определяется абсолютной конфигурацией хирального центра и расположением заместителя R АК лиганда», однако в автореферате R не расписан.

6. Доктора химических наук, профессора, академика Академии наук Республики Башкортостан, Академика-секретаря отделения химических технологий и новых материалов Государственного бюджетного научного

учреждения «Академия наук Республики Башкортостан» **Докичева Владимира Анатольевича**. Отзыв положительный. Имеется замечание: 1) В автореферате отсутствует расшифровка обозначений *tal-tel*, *tal-tal* и *tel-tel*.

7. Кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории фармакофорных циклических систем Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН **Гимадиевой Альфии Раисовны**. Отзыв положительный. Имеется замечание: 1) В тексте автореферата присутствуют грамматические и стилистические ошибки, но их немного.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенциями в вопросах, имеющих отношение к теме работы. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований к наиболее значимым результатам необходимо отнести следующее:

- **изучены** структурные и конформационные особенности хелатных, монодентатных и биядерных карбоксилатных комплексов Cu(II) на основе *S*- и *RS*-фенилаланина и *N*-ацетил- и *N*-бензоилпроизводных фенилаланина с использованием экспериментальных физико-химических методов анализа и квантовохимического моделирования;

- **проведено** отнесение характеристических полос поглощения в ИК-спектрах моно- и биядерных карбоксилатных комплексов [Cu(*N*-Ac-*S*-phe)₂](H₂O)₂ (**5**), [Cu(*N*-Bz-*RS*-phe)₂](H₂O)₂ (**6**) и [Cu₂(*N*-Ac-*S*-phe)₄](DMSO)₂ (**7**), [Cu₂(*N*-Bz-(*RS*)-phe)₄](DMSO)₂ (**8**);

- для комплексов [Cu(*S*-phe)₂] (**1**) и [Cu(*S*-phe)(*R*-phe)] (**2**), [Cu(*S*-phe)(*R*-phe)] (**2'**) **изучен** конформационный состав и **найден** вероятные конформеры бис-фенилаланинатов;

- **показано**, что для бис-фенилаланинатов и бис-валинатов Cu(II) характерна конформационная *син*-/*анти*-изомерия, обусловленная различным взаимным расположением ассиметричных атомов углерода в хелатных кольцах;

- с помощью DFT-моделирования **определены** энергетические параметры геометрических и конформационных изомеров комплексов Cu(II) с *S*- и *RS*-фенилаланином, **установлено**, что фенилсодержащие аминокислотные комплексы (**1**), (**2**) и (**2'**), образуются в виде *транс*-изомеров. Установлено, что в случае вовлечения *S*-pheH в реакцию комплексообразования с ионами Cu(II), образуется единственный

энергетически выгодный аксиально-экваториальный конформер *tal-tel* комплекса (1). Применение рацемической смеси *RS*-pheH приводит к двум близким по энергии аксиально-аксиальному *tal-tal* и аксиально-экваториальному *tal-tel* конформерам комплексов (2 + 2').

Практическая значимость и ценность результатов обусловлена тем, что:

– **доказана** возможность применения комплекса $[\text{Cu}(\text{S-phe})_2]$ (1) в составе композита $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ – $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$ (9) в качестве хирального электрохимического сенсора.

– **предложен** конформационный состав хелатных аминокислотных комплексов Cu(II) на основании методов ИК-спектроскопии, РФА и DFT-моделирования.

Достоверность диссертационного исследования подтверждается современными методами структурных исследований: методом ИК-спектроскопии и МНПВО, РФА, элементным анализом, РСА, хромато-масс-спектрометрией и др. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что в диссертации:

- соблюдены установленные Положением о порядке присуждения ученых степеней критерии, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук;

- отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации;

- соискатель ссылается на авторов и источники заимствования.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от постановки задач до проведения экспериментальных работ и подготовки публикаций. Все выводы основаны на данных, полученных автором. В публикациях автор принимал участие в постановке задачи, обсуждении полученных результатов и оформлении работ. Диссертационная работа написана автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации был высказаны следующие критические замечания и вопросы: Зачем сосредотачиваться на конформационных свойствах? И почему они так важны для Вас?

Соискатель Гизатов Р.Р. ответил на задаваемый ему в ходе заседания вопрос и привел собственную аргументацию: установление структуры и конформационного состава – является очень важной задачей, потому что, во-

первых, подобные комплексы можно рассматривать как прототипы ферментов, а в ферментах очень важна конформационная изомерия, то есть, как комплексы повернуты, какой стороной подходят, как они реализуются, важна структурная организация, так как этим диктуется биологическое действие. Во-вторых, с точки зрения фундаментального исследования можно сказать, что комплексы имеют более полярную природу по сравнению с органическими какими-то молекулами и это приводит к строго определенной конфигурации, они еще обладают минимальной энергией, поэтому конформационный состав очень важен.

На заседании 05.06.2025 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, заключающейся в выявлении закономерностей синтеза и структурных особенностей хелатных, моно- и биядерных фенилсодержащих карбоксилатных комплексных соединений Cu(II) на основе *S*- и *RS*-фенилаланина и его N-производных, имеющих существенное значение для физической химии, присудить Гизатову Руслану Рустамовичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 8 докторов химических наук по профилю защищаемой диссертации, участвовавших в заседании; из 17 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 15, против – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.ф.-м.н., проф.

Мустафина Светлана Анатольвна

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., доц.

Исмагилова Альбина Сабирьяновна

05 июня 2025 г.