

**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, рекомендованным 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 объём 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 $[\text{Cu}_2(\text{N-Benzoyl-}DL\text{-phe})_4](\text{L})_2$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$) // 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 HOMO 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 **За, 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 Зинуровны. 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 A, B, C, 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-массспектрометрии», 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, «металлоокомплекс» 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 численное значение 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 М06 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 $[\text{Cu}(\text{N-Ac-S-phe})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (5), $[\text{Cu}(\text{N-Bz-}RS\text{-phe})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (6) и $[\text{Cu}_2(\text{N-Ac-S-phe})_4](\text{DMSO})_2$ (7), $[\text{Cu}_2(\text{N-Bz-}RS\text{-phe})_4](\text{DMSO})_2$ (8);

– для комплексов $[\text{Cu}(\text{S-phe})_2]$ (1) и $[\text{Cu}(\text{S-phe})(\text{R-phe})]$ (2), $[\text{Cu}(\text{S-phe})(\text{R-phe})]$ (2') **изучен** конформационный состав и **найдены** вероятные конформеры бис-фенилаланинатов;

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

– с помощью DFT-моделирования **определенны** 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-te1* комплекса (1). Применение рацемической смеси *RS*-pheH приводит к двум близким по энергии аксиально-аксиальному *tal-tal* и аксиально-экваториальному *tal-te1* 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, PCA, 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 Анатольевна

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

Исмагилова Альбина Сабирьяновна

05 июня 2025 г.