

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Тугульдуровой Веры Петровны**

«Теоретическое и экспериментальное определение механизмов реакций моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация Тугульдуровой В.П. посвящена изучению физико-химических закономерностей взаимодействия ацетальдегида и глиоксаля с аммиаком в водном растворе, приводящего к образованию 2-метилимидазола — гетероциклического соединения, относящегося к ряду имидазолов, являющихся основой для противогрибковых препаратов, антибиотиков, использующихся в качестве отвердителя эпоксидных смол, полиуретанов, при производстве красящих веществ. Используемые на практике подходы к синтезу азотсодержащих гетероциклов, в том числе и соединений ряда имидазола, основаны на конструировании цикла из отдельных компонентов (как правило, это карбонильные соединения и аммиак, либо амины, в качестве источников азота), одновременно присутствующих в водном растворе. Однако помимо целевой реакции образования гетероциклического соединения, в условиях синтеза возможны и побочные реакции, приводящие к образованию примесных соединений, загрязняющих целевой продукт, приводящих к избыточному расходу, часто весьма дорогих, исходных органических соединений. В связи с этим весьма важен анализ механизма протекающих в процессе формирования имидазольного кольца реакций, их кинетического и термодинамического аспекта, формирование представлений об интермедиатах. Эти данные важны как химикам теоретикам для установление взаимосвязи между пространственной структурой органических соединений и реакционной способностью органических соединений, так и химикам практикам — для определения оптимальных условий синтеза отдельных представителей ряда имидазолов. Таким образом, выбранная соискателем цель диссертационного исследования — детализация механизмов реакций моно- (на примере ацетальдегида) и дикарбонильных (на примере глиоксаля) соединений с аммиаком — является весьма актуальной.

В диссертационной работе Тугульдуровой В.П. на основе анализа экспериментальных данных по составу реакционной смеси (глиоксаль, ацетальдегид, аммиак) в условиях синтеза методами ИК и ЯМР-спектроскопии, квантово-химических расчетов, на основе которых построены поверхности потенциальной энергии и определены энергетические профили реакций, определен оптимальный реакционный маршрут, приводящий к высокому выходу целевого продукта — 2-метилимидазола.

Получено ИХХТ СО РАН
14 марта 2022
Вход № 288.8-23-08/06

Теоретически доказано и экспериментально подтверждено, что для достижения высокой селективности по 2-метилимидазолу необходимо вначале вводить в реакционную зону ацетальдегид и аммиак, а затем постепенно вводить глиоксаль. Указанная последовательность введения компонентов в реакционную смесь обусловлена выявленными соискателем Тугульдуровой В.П. термодинамическими и кинетическими особенностями основного реакционного маршрута, предполагающими строительство имидазольного кольца через взаимодействие глиоксаля с гидроксиминовыми продуктами, образующимися при взаимодействии ацетальдегида с аммиаком. Энергетический профиль маршрута взаимодействия ацетальдегида с аммиаком, как показано диссертантом Тугульдуровой В.П., лежит выше энергетического профиля взаимодействия в системе «глиоксаль – аммиак», поэтому при одновременном введении в реакционную зону всех трех компонентов аммиак будет взаимодействовать преимущественно с глиоксалем с образованием интермедиатов, приводящих к образованию побочных продуктов. Важно отметить, что факт формирования имидазольного кольца через взаимодействие глиоксаля с аминными интермедиатами установлен автором впервые и доказан как экспериментальными данными, так и с помощью фиксации наиболее долгоживущих интермедиатов с помощью ЯМР-спектроскопии.

Результаты работы обсуждены на крупных всероссийских и международных специализированных конференциях, опубликованы в высокоцитируемых рецензируемых научных журналах в своей области, значимость их для науки и практики не вызывает сомнения.

Следует упомянуть о некоторых вопросах и замечаниях, возникших при знакомстве с авторефератом диссертации:

1. В описанных соискателем реакционных маршрутах непосредственным участником является растворитель – вода. Интересно узнать мнение автора, каково влияние на превращение такого фактора, как pH реакционной среды?

2. На рисунке 2 (стр. 10 автореферата) соискатель приводит экспериментальные ИК-спектры 1,3,5 гексагидротриазина тригидрата, синтезированного в ходе выполнения диссертационного исследования, коммерческого образца этого соединения и расчетный ИК-спектр. Обращает на себя внимание отсутствие в спектрах реальных образцов сигналов в интервале $3500 - 3750 \text{ см}^{-1}$, которые присутствуют в модельном ИК-спектре. Каким колебаниям соответствуют эти сигналы и с чем связано их отсутствие?

Указанные замечания не умаляют важности диссертационного исследования, его актуальности, достоверности, научной новизны. Диссертация Тугульдуровой В.П. является завершенным научным исследованием, которое соответствует требованиям,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Тугульдурова Вера Петровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв составил

Шляпин Дмитрий Андреевич

к.х.н. по специальности 02.00.04 (1.4.4) Физическая химия,

ведущий научный сотрудник отдела материаловедения и

физико-химических методов исследования

Центра новых химических технологий ИК СО РАН



9.03.2022

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Почтовый адрес: 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

Тел.: +738126

Электронная почта: ihcp.ru

Официальный сайт: www.catalysis.ru

Личную подпись Шляпина Дмитрия Андреевича заверяю.

Ученый секретарь, к.х.н.

Тел. +738126

E-mail: senina@ncpt.ru

Сырьева А.В.

