

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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

Реакции карбонильных соединений с аммиаком и аминами широко используются для получения гетероциклов, имеющих большое практическое значение как сырье для производства лекарственных препаратов, металлокомплексных катализаторов и других ценных продуктов. Тем не менее, до настоящего времени многие особенности протекания этих реакций остаются неизученными, что обуславливает высокую актуальность и научную новизну диссертационной работы В.П. Тугульдуровой.

В работе выполнено систематическое исследование механизмов процессов, приводящих к 2-метилимидазолу из исходных соединений (глиоксаля, ацетальдегида и аммиака), методами квантовой химии (теория функционала плотности) и экспериментальными методами. Автором изучены возможные интермедиаты, образующиеся при взаимодействии ацетальдегида с аммиаком, глиоксаля с аммиаком, а также при формировании имидазольного цикла из промежуточных продуктов. В диссертационной работе сделан ряд важных выводов, касающихся устойчивости интермедиатов и их специфической сольватации молекулами воды. В частности, теоретически обнаружено и экспериментально подтверждено образование сольвата сэндвичевой структуры, включающего молекулу 2,4,6-триметил-1,3,5-триазинана и три молекулы воды.

Выводы диссертационной работы научно обоснованы и не вызывают сомнений. Результаты в достаточной мере опубликованы в печати и представлены в докладах на конференциях.

Считаю целесообразным сделать следующие замечания.

Базисы, использованные автором для квантовохимических расчетов методом DFT (с. 9), не включают диффузионные функции. Вместе с тем, их включение представляется важным для более точного учета взаимодействий неподеленных электронных пар на атомах кислорода и азота.

Большинство структур, показанных на рисунке 3 автореферата, являются конформационно лабильными и могут существовать в виде различных конформеров. Кроме того, многие структуры содержат более одного асимметрического атома углерода и могут, таким образом, существовать в виде нескольких диастереомеров. В автореферате

Получено ИХХТ СО РАН
05 апреля 2022 г.
Вход. № 287.8-23-08/26

не указано, проводился ли конформационный и стереохимический анализ этих структур, и каким именно конформерам (диастереомерам) соответствуют приведенные значения энергии.

Автор не конкретизирует, при каком сочетании конфигураций двух C=N связей (E,E или Z,E) был рассчитан диимин F_c (рисунок 4). Так, в Z,E-конфигурации возможно образование внутримолекулярной водородной связи N-H...N-H, что должно существенно повлиять на результат вычисления свободной энергии.

В автореферате встречается ряд неудачных выражений и неточностей в терминологии – например, «разработать механизмы» (с. 5) вместо «предложить механизмы», «ППЭ указанных механизмов» (с. 9) вместо «ППЭ указанных молекулярных систем» (механизм соответствует одному из маршрутов на ППЭ), «аминоэтантриол» (с. 14) вместо «аминоэтантриол» и др.

Отмеченные недостатки не снижают общее положительное впечатление о диссертационной работе, в которой установлены важные физико-химические закономерности процессов гетероциклизации с участием карбонильных соединений и аммиака. Судя по автореферату и публикациям, В.П. Тугульдурова является высококвалифицированным исследователем и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор
Профессор научно-образовательного
центра Н.М. Кижнера
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
634050 г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел. (3822) 56-38-61, e-mail: aikh

Андрей Иванович Хлебников

Подпись А.И. Хлебникова заверяю

Ученый секретарь ученого совета ФГАОУ ВО НИ ТПУ

Е.А. Кулинич



01.04.2022