

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

Производные имидазола находят широкое применение в промышленности, которое включает синтез фармацевтических препаратов, производство полимеров и т.д. Основным методом их получения является одновременное взаимодействие ди- и монокарбонильных соединений с аммиаком или первичными аминами в водном растворе. Несмотря на многочисленные исследования, механизм этой реакции в настоящее время до конца не установлен. В связи с этим данная диссертационная работа, посвящённая детализации механизмов реакций моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком с применением современных методов квантово-химических расчетов в сочетании с экспериментальными методами, является весьма актуальной.

В ходе выполнения исследований автором было показано, что наиболее энергетически выгодным путем реакции ацетальдегида и аммиака является образование 2,4,6-триметил-1,3,5-гексагидротриазина тригидрата (ТГТ), заключающееся в последовательном процессе тримеризации через повторяющиеся стадии: присоединение ацетальдегида к аминогруппе аминоэтанола, дегидратация образовавшегося аминспирта с выделением имида и присоединение аммиака к промежуточному иминому для образования геминального диамина, аминогруппа которого вновь участвует в описанной последовательности. На основании экспериментальных результатов ИК- и ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчетов подтверждена структура ТГТ. Методом ЯМР спектроскопии показано, что основными побочными продуктами реакции ТГТ с глиоксалем в водной среде являются продукты разложения ТГТ, образующиеся путем разрыва C-N связи – линейные тримеры, димеры и мономеры, а также гликолевая кислота. Показано, что образование 2-метилимидазола при совместной конденсации ацетальдегида, глиоксаля и аммиака протекает через ряд последовательных интермедиатов, приводящих к образованию циклического диазина, у которого

Получено ИХХТ СО РАН
29 марта 2022
Вход. № 2875-23-08/18

внутримолекулярная миграция протона третичного атома углерода на атом азота приводит к целевому продукту. Наиболее вероятным путем образования имидазольных продуктов при конденсации глиоксаля с аммиаком и совместной конденсации глиоксаля и ацетальдегида с аммиаком является взаимодействие аминных промежуточных соединений между собой. Циклизация протекает путем внутримолекулярной атаки аминной группы предциклического интермедиата атома углерода, связанного с гидроксильной группой, с одновременным выделением молекулы воды по механизму нуклеофильного замещения S_N2 . На основе результатов экспериментальных исследований выявлено, что высокая селективность образования 2-метилимидазола достигается путем взаимодействия полученных при разложении ТГТ или в реакции ацетальдегида с аммиаком гидроксиаминных продуктов с глиоксалем. Причем снижение концентрации глиоксаля в реакционной смеси приводит к уменьшению вероятности протекания конкурирующих реакций с аммиаком с образованием производных имидазола.

По материалам диссертации опубликовано 4 статей, входящих в перечень ВАК РФ.

Вместе с тем по оформлению автореферата можно сделать следующие замечания:

- 1) На страницу 5 при постановке задач приведена аббревиатура ТГТ, расшифровка которой приводится только в следующем разделе.
- 2) Рисунок 1 сложен для восприятия. Автору следовало бы увеличить его размер, привести обозначение для атомов С, N и O, а также привести структурную формулу 2,4,6-триметил-1,3,5-гексагидротриазина тригидрата.
- 3) На рисунках 4, 5 и 6 названия промежуточных соединений и ряд обозначений (например, аббревиатура для гидратированного имидазол-2-карбоксальдегида) приведены на английском языке. В тексте автореферата используются условные обозначения, как на русском, так и на английском (ТГТ, 2МИ, НИС, PreIm).
- 4) На рисунке 7 структурные формулы промежуточных соединений изображены очень мелко. Предполагаемые структуры переходных состояний лучше было бы обозначить цифровыми или буквенными обозначениями вместо очень мелких не

воспринимаемых структур. На этом рисунки ряд условных обозначений также приведён на английском языке.

5) Вывод 1 содержит общие слова и не несёт конкретной информации.

Отмеченные замечания несколько не снижают научной ценности и общего положительного впечатления от работы.

Выполненная диссертационная работа по теме «Теоретическое и экспериментальное определение механизмов реакций моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком» по актуальности, объему, уровню научных результатов, количеству опубликованных работ соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор - Тугульдурова В.П. - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

28.03.2022 г.

к.х.н., н.с.

ИК СО РАН

 Нуждин Алексей Леонидович

Подпись Нуждина А.Л. заверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН

 Казаков Максим Олегович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5,

тел/факс: (383)330-80-56,

e-mail : bic@catalysis.ru