

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.04 (Д 003.075.05),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного научного
учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 апреля 2022 г. № 9

О присуждении **Тугульдуровой Вере Петровне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Теоретическое и экспериментальное определение механизмов реакций моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком» по специальности 1.4.4 – физическая химия принята к защите 15 февраля 2022 года (протокол № 6) диссертационным советом 24.1.228.04, созданным на базе ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50), диссертационный совет 24.1.228.04 (Д 003.075.05) утвержден приказом Минобрнауки России от 30 января 2017 года № 47/нк.

Соискатель – Тугульдурова Вера Петровна, 13 августа 1991 года рождения, в 2014 году окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (НИ ТГУ), в 2014 году поступила в аспиранту НИ ТГУ, которую окончила в 2018 году, работает младшим научным сотрудником лаборатории органического синтеза научного управления НИ ТГУ.

Диссертация выполнена в лаборатории органического синтеза научного управления НИ ТГУ и на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета НИ ТГУ.

Научный руководитель – Водянкина Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета НИ ТГУ.

Официальные оппоненты:

Кобычев Владимир Борисович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», г. Иркутск;

Шор Елена Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова» (МГУ), в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой физической химии химического факультета МГУ, д.х.н. Горюнковым Алексеем Анатольевичем и заместителем декана химического факультета МГУ, д.х.н. Зверевой Марией Эмильевной, утверждённом проректором МГУ д.ф.-.м.н., профессором РАН Федяниным Андреем Анатольевичем указала, что диссертационная работа Тугульдуровой В.П. представляет собой логически завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую значительный экспериментальный и теоретический материал, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи по детализации механизмов реакций ацетальдегида и глиоксаля с аммиаком, протекающих в водном растворе с образованием гетероциклических продуктов.

Соискатель имеет по теме диссертации 14 опубликованных работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ. Работы посвящены установлению новых термодинамических и кинетических закономерностей, а также маршрутов протекания реакций образования гетероциклических соединений при взаимодействии моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком в растворе.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Tuguldurova V.P., Fateev A.V., Malkov V.S., Poleschchuk O.K., Vodyankina O.V. Acetaldehyde–ammonia interaction: A DFT study of reaction mechanism and product identification // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – V. 121. – P. 3136-3141.

2. Tuguldurova V.P., Fateev A.V., Poleschchuk O.K., Vodyankina O.V. Theoretical analysis of glyoxal condensation with ammonia in aqueous solution // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – V. 21. – P. 9326-9334.

3. Tuguldurova V.P., Kotelnikov O.A., Cheltygmasheva R.S., Kotov A.V., Fateev A.V., Bakibaev A.A., Vodyankina O.V. Identification of intermediates and products of 2,4,6-trimethyl-1,3,5-hexahydrotriazine trihydrate and glyoxal reaction in an aqueous solution by NMR spectroscopy // *Journal of Structural Chemistry*. – 2020. – V. 61. – P. 225-231.

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов. Все отзывы положительные.

Отзывы: ведущей организации МГУ, официальных оппонентов (д.х.н., проф. Кобычева В.Б, к.х.н. Шор Е.А.) и на автореферат: к.х.н. Нуждина А.Л. (ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (ФИЦ ИК СО РАН), г. Новосибирск); к.х.н. Шляпина Д.А. (Центр новых химических технологий ФГБУН ФИЦ ИК СО РАН, Омский филиал); д.х.н., проф. Федосеевой В.И. (ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», г. Якутск); д.х.н., проф. Сульмана М.Г. (ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь); д.х.н., проф. Хлебникова А.И. (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск); д.х.н., доцента Потапова А.С. (ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН», г. Новосибирск) содержат следующие вопросы и замечания:

- Почему отсутствует сопоставление литературных данных о физико-химических величинах и структурных параметрах с данными, рассчитанными различными квантово-химическими методами при варьировании функционала и базисного набора?
- Если точность расчета составляет несколько ккал/моль, есть ли необходимость приводить рассчитанную энергетическую величину с точностью до 0,1 ккал/моль?
- Насколько правомерно использование предложенной автором «коррекции» и поправки к энергиям активации для описания реакций?
- Имеет ли смысл анализ превращений цис-глиоксаля, если разность свободных энергий его цис- и транс-конформеров при барьере со стороны цис-конформера в 1,1 ккал/моль соответствует содержанию цис-конформера в равновесной смеси в количестве, не превышающем 1,5%?
- Протекает ли образование диимина в водном растворе через образование моногидрата глиоксаля, если структура V_t имеет более низкую свободную энергию, а её образование связано с более низкой энергией активации?
- Проводилось ли сопоставление относительных энергий цис- и транс-конформеров в газовой фазе и водном растворе для подтверждения стабилизации в полярном растворителе конформационных изомеров с более высоким дипольным моментом?
- С чем связаны отрицательные значения энергии активации некоторых стадий?
- Почему автор выбрал схему, основанную на замене низкочастотных энтропийных вкладов?
- Как определялось наиболее выгодное положение явных молекул воды, включенных в переходные состояния? Повлияло ли её включение на энергетику переходных состояний?
- Каково влияние на превращение такого фактора как pH реакционной среды?
- Какая структура триазинового кольца рассматривалась при проведении квантово-химических расчетов? Возможно ли, учитывая геометрию, чтобы кристаллизационные «три молекулы воды располагались в шестичленный цикл, образуя водородные связи между собой и с атомами азота тримера» (рис. 1). Чем объяснить наблюдаемое различие экспериментальных и расчетных ИК-спектров ТГТ в интервале $3500-3750\text{ см}^{-1}$, где по значению волнового числа, где по соотношению интенсивностей (рис.2)? Каким колебаниям соответствуют эти сигналы и с чем связано их отсутствие? Рассматривал ли автор альтернативные положения молекул воды и спектры соответствующих гидратов? Не может ли расхождение быть связанным с отсутствием в моделируемой структуре второго кольца тримера?
- Какова по существу причина, что молекулы аммиака стремятся в первую очередь связываться с молекулами глиоксаля, а не ацетальдегидом?
- Чем отличается электронное строение PreIm и 2-метилимидазола, вследствие чего, собственно, и происходит переход одного соединения в более устойчивый другой?

- В какой мере можно считать, что метод ЯМР *in situ* применен для кинетических исследований впервые в данной работе?
- Проводился ли конформационный и стереохимический анализ структур, приведенных на рис. 3 автореферата, и каким именно конформерам (диастереомерам) соответствуют приведенные значения энергии?
- При каком сочетании конфигураций двух C=N связей (E,E или Z,E) был рассчитан диимин Fc (рис. 4)?

Все приславшие отзывы отмечают актуальность выполненной работы, ее научную новизну и практическую значимость. Достоверность результатов, представленных автором, ни у кого из приславших отзывы сомнений не вызывает.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован наличием широко известных публикаций и разработок в области исследования и установления механизмов химических реакций квантово-химическими подходами в сочетании с экспериментальными методами, что позволяет наиболее полно и квалифицированно оценить научную и практическую ценность рассматриваемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- получены новые данные о механизмах образования гетероциклических соединений при взаимодействии моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком в водном растворе на примере ацетальдегида, глиоксаля и их смеси;
- доказано, что при конденсации глиоксаля с аммиаком образование дииминных структур термодинамически и кинетически невыгодно;
- впервые с использованием ЯМР-спектроскопии идентифицированы интермедиаты (гидроксиаминные линейные структуры) и побочные соединения (гликолевая кислота) реакции образования 2-метилимидазола при взаимодействии аммиака, ацетальдегида и глиоксаля в водном растворе;
- предложены и обоснованы новые механизмы образования гетероциклических соединений в реакциях аммиака с карбонильными соединениями, включающие аминные интермедиаты.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что установленные автором термодинамические и кинетические закономерности взаимодействия моно- и дикарбонильных соединений с аммиаком в водном растворе с образованием гетероциклических соединений вносят существенный вклад в современную физическую органическую химию гетероциклических соединений.

Применительно к проблематике диссертации эффективно использовано сочетание квантово-химических расчетов с экспериментальными исследованиями методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

полученные результаты могут быть применены для повышения эффективности методов синтеза соединений имидазольного ряда и в разработке эффективных способов борьбы с загрязнением атмосферы органическими аэрозолями.

Оценка достоверности результатов исследования выявила

воспроизводимость экспериментальных результатов; согласованность данных квантово-химических расчетов и результатов, полученных физическими методами исследования с использованием сертифицированного оборудования; использование баз данных и научных электронных библиотек: eLIBRARY.RU, Scopus, Web of Science; представление результатов работы в ведущих зарубежных и отечественных изданиях и на научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит

в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования; в планировании, проведении квантово-химических расчетов и физико-химических экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов и их представлении в форме научных публикаций и докладов на международных и всероссийских конференциях.

В ходе защиты диссертации критических замечаний не было.

На заседании 19 апреля 2022 года диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Тугульдуровой В.П. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача – на основании квантово-химических расчетов и экспериментальных исследований детализированы механизмы реакций моно-(ацетальдегид) и дикарбонильных (глиоксаль) соединений, а также их смеси с аммиаком в водном растворе с образованием соответствующих гетероциклических соединений, имеющая существенное значение для физической химии органических соединений. Диссертационный совет принял решение присудить Тугульдуровой Вере Петровне **ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4 - физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета



Кузнецов Борис Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бурмакина Галина Вениаминовна

22 апреля 2022 года