

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.411.02,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 01.06.2023 г. № 10

О присуждении **Михайлову Степану Петровичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертация** «Физико-химические аспекты получения N-метил-D-глюкозамина» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 29 марта 2023 г., протокол № 5, диссертационным советом 24.2.411.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ; адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

**Соискатель** – Михайлов Степан Петрович, 6 февраля 1992 года рождения, в 2016 окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» с присвоением квалификации магистр по направлению подготовки 15.04.02 Технологические машины и оборудование; в 2021 году окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

Работает специалистом по учебно-методической работе кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, доцент Долуда Валентин Юрьевич, федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации.

**Официальные оппоненты:** **Красных Евгений Леонидович**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза»; **Голубина Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент кафедры физической химии дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** - федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва, в своем **положительном отзыве**, подписанном д.х.н., профессором Кустовым Леонидом Модестовичем, заведующим лабораторией №14 «Разработка и исследования полифункциональных катализаторов», и утвержденном директором ИОХ, д.х.н., профессором, академиком РАН Егоровым Михаилом Петровичем, указала, что диссертационная работа Михайлова С.П. является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Работа соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 22 научные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей, получен 1 патент на изобретение.

Наиболее значимые **научные работы** по теме диссертации:

1. **Mikhailov S.** Ni impregnated into hypercrosslinked polystyrene for N-methyl-D-glucosamine synthesis / **S. Mikhailov**, V. Matveeva, V. Doluda, E. Sulman, N. Lakina, M. Sulman // Chemical Engineering Transactions. - 2019. - Volume 76. - P. 865–870;

2. **Михайлов С.П.** Сравнение теоретических основ и экспериментальных данных реакции получения N-метил-D-глюкозимиона / **С.П. Михайлов**, М.Г. Сульман, В.Ю. Долуда, В.Г. Матвеева // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». - 2020. - № 4 (42). - С. 16–26;

3. **Михайлов С.П.** Модификация никелевых катализаторов восстановительного аминирования на основе полимерных носителей / С.П.

**Михайлов, В.Ю.** Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». - 2022. - № 2 (48). – С. 32–38.

Публикации соискателя в достаточной степени отражают содержание, новизну, практическую и теоретическую значимость диссертационного исследования.

На диссертацию и автореферат поступило 12 отзывов, все **отзывы положительные**:

1. Коскина Антона Павловича, к.т.н., научного сотрудника ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН». В качестве замечания отмечено: не рассмотрен вариант осуществления процесса получения МГИ, в котором вода выводится из реакционной смеси в виде паров или паров азеотропа «вода-растворитель»; не понятно, что подразумевается под фразой «в качестве возможного способа повышения начальной конверсии глюкозы можно выделить выведение из реакционного раствора продукта реакции в виде кристаллов, что может быть достигнуто методом непрерывной реакционной кристаллизации»; незначительное внимание уделено каталитической стадии гидрирования N-метил-D-глюкозимиона в N-метил-D-глюкозамин и каталитическому гидроаминированию D-глюкозы; из каких соображений выбран катализатор Ni-СПС? Тестировались ли другие катализаторы? Исследовалась стабильность катализатора? Какова дисперсность нанесенного никеля? Текст плохо структурирован; следует конкретизировать, чем помогли результаты исследования отдельных стадий при разработке методики прямого гидроаминирования?

2. Яковенко Романа Евгеньевича, к.т.н., директора НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ФГБОУ ВО «Южно-Российский политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: влияет ли содержание примесей на выход и чистоту получаемого N-метил-D-глюкозамина? Есть ли возможности улучшения выхода продукта при получении N-метил-D-глюкозамина?

3. Апарнева Александра Ивановича, к.х.н., доцента, заведующего кафедрой химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет». В качестве замечания отмечено: возможно ли использование водоотводящих мембран для уменьшения концентрации воды в реакционном растворе? Рассматривалось ли влияние pH раствора на протекание реакции конденсации глюкозы и метиламина, а также процесса гидрирования N-метил-D-глюкозимиона? обозначения термодинамических величин представлены не используя рекомендации IUPAC.

4. Тадаевой Марины Анатольевны, к.х.н., научного сотрудника кафедры общей химии и Кустова Александра Леонидовича, к.х.н., доцента кафедры

общей химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: непонятно, исследовали ли в работе другие растворители, кроме этанола; непонятно, что означает СПС в названии катализатора Ni-СПС (20%) и почему он выбран; нет четкой структуры изложения результатов исследования.

5. Плетнева Михаила Андреевича, д.х.н., доцента, заведующего кафедрой «Химия и химическая технология» ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: автор указывает порядок реакции по боргидриду натрия 0.97, но на графике при времени конверсии более 100 минут скорость реакции от концентрации реагента практически не зависит; часть выводов является констатацией получения результата.

6. Шифриной Зинаиды Борисовны, д.х.н., доцента, заведующей лабораторией молекулярной химии ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук». По работе имеются следующие вопросы и замечания: что понимает автор под словами «расчет энергии Гиббса МГИ и МГА»? непонятно, была ли определена растворимость участников реакции экспериментально; образуются ли другие побочные продукты в процессе, кроме D-сорбита? Проведен ли расчет термодинамических параметров для этих продуктов? Включены ли они в предполагаемый механизм?

7. Жуковой Анны Ивановны, к.х.н., доцента, доцента кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы». По работе имеются следующие вопросы и замечания: непонятно, чем обусловлен выбор метода Ван-Кравлена-Чермена для определения термодинамических характеристик; чем обусловлен выбор катализатора данного состава? Вывод о том, что высокая скорость и селективность каталитического восстановления МГИ водородом в присутствии никелевого катализатора обусловлена высокой дисперсностью активной фазы катализатора требует подтверждения. Какова погрешность определения энтальпии растворения? Есть ли физический смысл в представлении изменения концентрации МГИ от времени при различной начальной концентрации воды в растворе в виде линейной зависимости? Не указано, для каких условий приведено значение энергии активации образования МГИ. Рисунки и подписи к ним представлены небрежно.

8. Марковой Екатерины Борисовны, к.х.н., доцента кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы». В качестве замечания отмечено: в тексте автореферата имеются отдельные ошибки и опечатки; не учтены

технологические сложности выделения целевого продукта при использовании оксида кальция в качестве поглотителя воды.

9. Агеевой Лилии Сергеевны, к.х.н., старшего научного сотрудника Регионального центра нанотехнологий ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет». Замечаний не содержит.

10. Томилина Олега Борисовича, к.х.н., доцента, заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва». В качестве замечания отмечено, что в тексте встречаются отдельные опечатки.

11. Лукашова Сергея Викторовича, к.х.н., доцента кафедры химии ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г.Петровского». В качестве замечания отмечено, что не указано точное значение температуры, при которой достигается максимальная конверсия при гидрировании.

12. Хлыновой Натальи Михайловны, к.х.н., доцента, доцента кафедры общей и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет». Не содержит замечаний.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что работающие в ней специалисты широко известны своими исследованиями в области физической химии, органического синтеза и катализа. Официальный оппонент Красных Е.Л. является ведущим специалистом в области физической химии и технологии органического синтеза. Официальный оппонент Голубина Е.В. имеет большой опыт исследований кинетики и катализа органического синтеза, а также по изучению сложных каталитических систем различной природы.

Диссертационный совет отмечает, что **на основании выполненных соискателем исследований:**

**установлено**, что реакция образования N-метил-D-глюкозамина путём гидроаминирования D-глюкозы термодинамически существенно смещена в сторону образования исходных продуктов, в связи с чем для сдвига равновесия в сторону образования продукта требуется постоянное удаление образующихся веществ или одного продукта (воды) из реакционной среды; **разработан** метод получения N-метил-D-глюкозамина в спиртовой среде с использованием оксида кальция в качестве водосвязывающего агента и боргидрида натрия в качестве восстановителя или Ni-содержащего сверхсшитого полистирола в качестве катализатора при восстановлении водородом; **доказано** влияние концентрации N-метил-D-глюкозамина, боргидрида натрия, катализатора, а также влияние температуры на процесс образования N-метил-D-глюкозамина; **разработана** модель для расчёта равновесного состава реакционной массы при синтезе N-метил-D-глюкозамина; **показано**, что совместное проведение реакции получения N-метил-D-глюкозамина и N-метил-D-глюкозамина

приводит к образованию побочного продукта D-сорбита вследствие протекания побочного процесса гидрирования D-глюкозы.

**Теоретическая значимость исследования обоснована** тем, что полученные результаты раскрывают механизм образования N-метил-D-глюкозамина в спиртовой среде с использованием оксида кальция в качестве водосвязывающего агента и боргидрида натрия в качестве восстановителя или Ni-содержащего сверхсшитого полистирола в качестве катализатора при восстановлении водородом.

**Значение** полученных соискателем **результатов исследования для практики** обусловлено тем, что полученные физико-химические данные, результаты термодинамических расчетов, а также кинетические закономерности образования N-метил-D-глюкозимина и N-метил-D-глюкозамина могут быть использованы для разработки промышленных методов получения N-метил-D-глюкозамина из D-глюкозы. **Выявлено**, что реакция образования N-метил-D-глюкозамина путём гидроаминирования D-глюкозы термодинамически существенно смещена в сторону образования исходных продуктов, в связи с чем для сдвига равновесия в сторону образования продукта требуется постоянное удаление образующихся веществ или одного продукта (воды) из реакционной среды. **Разработана** модель для расчёта равновесного состава реакционной массы при синтезе N-метил-D-глюкозамина.

**Оценка достоверности результатов работы выявила:** использование современных методов физико-химического анализа, воспроизводимость проводимых экспериментов, применение поверенного в установленном порядке лабораторного оборудования, использование широко известных теоретических методов термодинамических расчётов. Полученные в ходе диссертационного исследования результаты не противоречат существующим положениям физической химии и современным концепциям научного познания.

**Личный вклад соискателя:** автором проведен подбор условий и синтез каталитических систем для проведения реакции получения N-метил-D-глюкозамина методом осаждения, выполнен основной объем работ по кинетическим и физико-химическим исследованиям процесса получения N-метил-D-глюкозамина, а также проведены термодинамические расчёты. Также автор принимал участие в разработке планов и задач исследований, в обработке полученных результатов и в подготовке публикаций, а также в представлении результатов на российских и международных конференциях в форме устных и стендовых докладов.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о расчёте термодинамических характеристик сложных химических процессов, расчёте энергий активаций, порядков реакции, определении физико-химических характеристик исследуемых систем, а также о представлении

изменения концентраций компонентов и продуктов реакции в виде временной зависимости.

Соискатель Михайлов С.П. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел аргументированные ответы и доводы об особенностях расчёта термодинамических характеристик процесса получения N-метил-D-глюкозамина и определения физико-химических характеристик исследуемых систем.

Диссертация соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции. На заседании 1 июня 2023 года диссертационный совет 24.2.411.02 принял решение **присудить** Михайлову С.П. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение задач физико-химического обоснования процесса получения N-метил-D-глюкозамина в спиртовой среде с использованием оксида кальция в качестве водосвязывающего агента и боргидрида натрия в качестве восстановителя или Ni-содержащего сверхсшитого полистирола в качестве катализатора при восстановлении водородом.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек (из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки)), участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 12, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета

Орлов  
Юрий Димитриевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Барабанова  
Екатерина Владимировна

01.06.2023 г.