



САМАРСКИЙ  
ПОЛИТЕХ  
Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244, гл. корпус, г. Самара, 443100  
Тел.: (846) 278-43-11, факс: (846) 278-44-00, e-mail: [rector@samgtu.ru](mailto:rector@samgtu.ru)  
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683, ИНН 6315800040, КПП 631601001

25, 04 2024 г. № 21.11./1250

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Ученому секретарю диссертационного  
совета 24.1.092.01 ИОХ РАН

д.х.н. Газиевой Г.А.

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47,

ФГБУН Институт Органической химии им.

Н. Д. Зелинского РАН

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Грибова Павла Сергеевича на тему  
«Терминальные алкины нитраминового ряда и создание  
полимеров на их основе», представленной на соискание ученой  
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 –  
Органическая химия

Разработка методов синтеза мономеров для создания энергоемких полимеров специального назначения является важной научной и практической задачей. Одним из перспективных подходов в этом направлении будет сочетание эксплозофорных групп и функциональных групп, способных к созданию полимерной цепи. Поэтому диссертационная работа Грибова Павла Сергеевича, посвященная синтезу диалкинов нитраминового ряда, способных к реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидов, является, несомненно, актуальной.

На первом этапе автором были разработаны три метода синтеза исходных *N*-(хлорметил)нитраминов из первичных нитраминов, из *N*-(метилол)нитраминов, либо из *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, позволяющих проводить выбор исходного сырья и обеспечивающих высокие выходы продуктов.

Используя *N*-(хлорметил)нитрамины и пропаргиловый спирт, автором были подобраны условия синтеза широкого спектра моно- и дипропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов с хорошими выходами. Исследование алкилирования анионов нитраминов различными пропаргилирующими реагентами показало, что реакция идет по двум направлениям с образованием целевых *N*-(пропаргил)нитраминов и нестабильных 1-пропаргилокси-2-*R*-дiazen-1-оксидов. В качестве альтернативного метода синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов автором было изучено алкилирование нитраминов различными спиртами, в том числе, пропаргилловым, в условиях реакции Мицунобу и показано, что реакция также приводит к образованию *N*-(алкил, арил, гетерил)нитраминов и изомерных им 1-алкокси-2-*R*-дiazen-1-оксидов. Однако, синтез по реакции Мицунобу вряд ли можно отнести к простым как с точки зрения используемых реагентов (трифенилфосфин, диизопропилазодикарбоксилат), так и с точки зрения условий (инертная атмосфера).

Таким образом, Грибовым П.С. разработано несколько подходов, позволивших получать с достаточно высокими выходами целевые дипропаргилловые эфиры *N*-(метилол)нитраминов и *N*-(пропаргил)нитрамины с двумя пропаргилловыми функциями, что открывало перспективы их использования в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазидами.

Автором показано на модельных соединениях, что *N*-(пропаргил)нитрамины вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения при каталитической и термической инициации.

В заключительной части работы Грибовым П.С. получены два полимерных состава: на основе дипропаргилового эфира с двумя нитраминогруппами и двух диазидов, 3,4-бис(азидометил)фуразана и ди(азидоэтил)нитрамина. Нарботка достаточного количества полимерных составов позволила определить

экспериментально, ряд физико-химических характеристик. По комплексу экспериментальных и расчетных характеристик полученные составы представляют несомненный интерес в качестве энергоемких связующих специальных составов.

Ко многим научным результатам, которые получены автором рецензируемой работы, без каких-либо натяжек применимо определение «впервые». Впервые получена серия бис(пропаргил)нитраминов – перспективных мономеров для конструирования энергоемких полимеров. Впервые синтезированы перспективные энергоемкие полимеры – нитраминополимеры, включающие 1,2,3-триазольные циклы в полимерной цепи, полученные сополимеризацией диалкинов с диазидами, включающими эксплозифорные группы.

Практическая полезность работы также не вызывает сомнений. Разработан эффективный каталитический метод синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из доступных субстратов – *N*-(метилол)нитраминов, их ацетатов и первичных нитраминов. Разработан метод синтеза пропаргильных эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов и пропаргильного спирта. Разработаны два метода синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов – алкилированием анионов первичных нитраминов пропаргильными реагентами и по реакции Мицунобу.

Существенных замечаний по автореферату нет.

Приведенный в автореферате список публикаций свидетельствует о широкой апробации материалов кандидатской диссертации, как в России, так и за рубежом. Результаты исследований, приведенных в автореферате, полностью отражают сделанные выводы и соответствуют названию диссертации.

В целом диссертационная работа Грибова П.С. представляет собой законченное исследование, имеющее научное и прикладное значение в области синтеза и использования энергоемких соединений и составов.

Диссертационная работа Грибова Павла Сергеевича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне, безусловно,

удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Грибов Павел Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Профессор высшей биотехнологической школы  
ФГБОУ ВО «СамГТУ»  
д.х.н., доцент

В.В. Бахарев

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244  
Тел.+79047444734  
e-mail: knilsstu@gmail.com  
24.04.2024 г.

Подпись Бахарева В.В. заверяю:  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»  
д.т.н., профессор



Ю.А. Малиновская