

ОТЗЫВ

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

Актуальность данного исследования основана на необходимости создания энергонасыщенных полимеров, содержащих эксплозофорные группы, обеспечивающие высокие энергетические характеристики энергонасыщенных систем (порохов и ракетных топлив) и, в то же время, имеющих не столь высокие температуры горения, как например системы НГ/НЦ и т.п.

Такие работы проводятся, однако отсутствуют научно-обоснованные подходы к формированию как мономеров, содержащих эксплозофорные группы (O-NO₂, N-NO₂, C-NO₂ и др.) так и синтезу полимеров на их основе. Целью настоящей работы является разработка методов синтезу терминальных диалкинов нитраминового ряда и изучение их реакционной способности в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с органическими диазидами, содержащими как эксплозофорные группы, так и включенными последними в энергетический каркас гетероцикла. Этот путь оказался новым направлением, создания полимеров с нитраминными фрагментами в сочетании с 1,2,3-триазольными и другими циклами.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертационной работы заключается:

- в научном подходе к формированию дипропаргильных производных нитраминов различного строения и природы;
- в вовлечении нитраминов различного строения с различными спиртами в условиях реакции Мицунобу;
- в дальнейшем развитии химии ацетиленов с нитраминными фрагментами в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с формированием полезных объектов;
- в разработке –впервые- метода получения полимеров, содержащих нитраминные группировки и 1,2,3-триазольные циклы в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидных и диалкиновых мономеров, содержащих эксплозофорные группировки.

Диссертантом предварительно проведена значительная синтетическая работа по синтезу N-(хлорметил)-нитраминов из первичных нитраминов и их метилольных производных с разным числом нитраминных звеньев и других функциональных групп. На схеме 4 их количество составляет 17. Выявлена каталитическая активность SnCl₂ при замене метилольных групп на нитраминные. Однако в случае использования нитрильной группы или фуразанового фрагмента, обладающих низкой нуклеофильностью, синтезировать хлорметильные производные не удастся.

Синтезированные хлорметильные производные были использованы для получения эфиров N(метилол) нитраминол. Особенно интересным, для решения вышеизложенных задач, оказался пропаргильный спирт. Максимальные выходы эфиров пропаргильного спирта удается получить не в хлористом метиле или ДХЭ, а непосредственно в среде спирта. Причем выходы эфиров увеличиваются почти в 1,5-2 раза. В реакцию синтеза эфиров были вовлечены нитраминолы с числом нитраминных фрагментов от 1 до 4.

Грибовым П.С. для синтеза соединений, в которых пропаргильный фрагмент связан с нитраминной группой, использованы два пути: алкилирование анионов первичных нитраминол пропаргильными реагентами и алкилирование первичных нитраминол по реакции Мицунобу. Вследствие амбидентности первичных нитраминол, автору удалось выделить и установить строение алкилированных продуктов, образованных как по атому азота, так и по атому кислорода. Исход реакции может зависеть от природы первичного нитрамина и алкилирующего агента, так и от условий реакции. Для синтеза дипропаргилнитрамина, диссертант использовал N-нитроуретан (продукт 6). При обработке промежуточной аммонийной соли пропаргил-нитрамина (9) пропаргилтозилатом, удается получить дипропаргилнитрамин с выходом 82%. Развивая эту реакцию, Грибов П.С. удачно проводит реакцию алкилирования с этилендинитраминол и синтезирует ряд пропаргильных производных, содержащих фуразановые и азафуразановые фрагменты.

Диссертантом впервые показано, что реакция Мицунобу пригодна для алкилирования широкого ряда первичных нитраминол. Причем, следует отметить высокий профессионализм исследователя в разных областях органической химии и его умение вовлечь в реакции различные спирты и нитраминолы для получения целевых структур.

Автором показан общий характер происходящих сложных превращений. Им синтезировано более 40 соединений, половина из которых приведена на схеме 16. В качестве алкилирующих радикалов представлены различные ароматические остатки — нитроанилины, аминопиридины, diaзепины, фуразановые остатки. Структура всех соединений доказана современными физико-химическими методами анализа (элементный анализ, ИК спектроскопия, рентгено-структурный анализ и др.) Ход реакций и чистота продуктов отслеживались методом ТСХ и ВЭЖХ.

Благодаря огромной синтетической работе стал доступным широкий ряд терминальных ацетиленов с нитраминной группой. Дальнейшими исследованиями установлено, что синтезированные ацетилениды вступают в реакции 1,3-дипольного присоединения как в условиях катализа одновалентной медью, так и через термическое инициирование реакции.

Следующим этапом, к которому стремился диссертант является синтез полимеров путем реакции циклоприсоединения с вовлечением в нее 3,4-бис(азидометил и этил)фуразанов. Этот синтез привел к искомым- новым, неизвестным до настоящего времени полимерам, содержащим нитраминный

фрагмент и триазольные циклы. Структура новых полимеров доказана элементным анализом и данными ЯМР (^1H , ^{13}C , HSQC, ИК-спектроскопией). Совместно с учеными из РХТУ, были исследованы физико-химические и специальные свойства новых полимеров и их составов с НГ. Новые полимеры 35 и 37, имеют температуру стеклования 48 и 46 градусов Цельсия и положительную энтальпию образования: 1400 кДж/кг и 636 кДж/кг соответственно. Кроме того, исследования показали, что по силе – порох на основе полимера 35 (азидометильные группы) в составе с НГ, близок к составу НЦ/НГ. Однако, состав с полимером 35 на 700°K имеет температуру пламени ниже – штатного. Полимер 37 (азидоэтильные группы в полимере) имеет скорость горения на 15-20% выше состава НЦ/НГ. Полученные результаты показывают перспективность использования новых полимеров в составах порохов и ТРТ.

Таким образом, Грибовым П.С. выполнено большое, цельное научное исследование в области органической и специальной химии, имеет научную новизну и практическую полезность по синтезу неизвестных синтонов, содержащих эксплозифорные группы, способных в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения получать новые полимеры с ценными свойствами и служить перспективными компонентами специальных энергонасыщенных систем.

Замечания по автореферату:

1. Для более объективной оценки новых объектов, необходимы результаты исследований по чувствительности промежуточных соединений и конечных полимеров к механическим воздействиям и другим видам начального импульса.
2. Известно о канцерогенных свойствах нитраминов. В перспективе, желательно, изучить биологическую активность использованных объектов.

Однако, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку выполненную на высоком научном уровне диссертационную работу, внесшую большой вклад в органическую химию.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что Грибовым П.С. была проделана большая научная работа, представляющая собой весомое достижение в области органической и специальной химии. Диссертационная работа по своей практической значимости, новизне результатов и актуальности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), ее автор, Грибов П.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Заведующий кафедрой химии и технологии
органических соединений азота,
доктор химических наук, профессор
Федерального государственного бюджетного
образовательного Учреждения высшего
образования «Казанского Национального
исследовательского технологического
университета»

Гильманов Руслан Замильевич
420015 г. Казань, ул.К.Маркса, 68
Тел. 8-843-231-40-78
E-mail: r-z-gilmanov@rambler.ru

Подпись заверяю:
Ученый секретарь КНИТУ



Р.З.Гильманов



И.А. Загидуллина