

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО «ТЕХНОЛОГ»

(ФГУП «СКТБ «ТЕХНОЛОГ»)

192077, Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ
Рыбацкое, тер. Усть-Славянка, пр-кт Советский д. 33, литера А
Тел.: (812) 244-73-73, факс: (812) 700-23-10, (812) 700-36-37
Электронная почта: info@sktb-technolog.ru
ИНН 7811000580 / КПП 781101001

Институт органической химии
им. Н.Д.Зелинского
Ученому секретарю диссертационного
Совета Д 24.1.092.01
Д.х.н. Г.А.Газиевой

119991, Москва,
Ленинский пр., д. 47

20.05.2024 № 1940/033

/ О направлении отзыва/

Направляю отзыв на автореферат диссертации П.С.Грибова на тему
«Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе».

Приложение: Отзыв на 4 листах, 2 экз.

Заместитель директора-
главного конструктора

С.А.Душенок

Исп. И.В.Крауклиш
Тел: (812) 655-70-95

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

Энергонасыщенные соединения, содержащие в своей структуре одну или несколько нитраминных групп, обладают большой термической и химической стабильностью по сравнению с соединениями, содержащими нитратные и С-нитро группы. Кроме того, данные соединения могут быть получены из доступного уротропина. В настоящее время, к сожалению, несмотря на ряд преимуществ данного класса соединений они практически не исследовались в полимерах, поэтому тема работы Грибова П.С. достаточно **актуальна**.

Свою диссертационную работу автор разделяет на несколько этапов.

На первом этапе были разработаны несколько методов получения хлорметильных производных нитраминов, используя в качестве исходного сырья ацетоксиметильные, гидроксиметильные и NH-алкил нитрамины хлорированием хлористым тионилом в присутствии каталитических количеств хлорида титана (IV) и хлорида олова (II). Показано, что хлорирование в присутствии хлорида титана (IV) позволяет с высокими выходами получать различные хлорметильные нитрамины из соответствующих ацетоксипроизводных. Хлорирование гидроксиметильных и NH-алкил нитраминов в присутствии хлорида олова (II), также приводит к получению соответствующих хлорметильных производных, но с меньшим выходом, что автором объясняется более низкой стабильностью метилольных производных в присутствии кислоты Льюиса.

На следующем этапе автор разрабатывает методы синтеза пропаргильных эфиров метилольных производных и NH-нитраминов. Разработка методов проводилась в нескольких направлениях, а именно прямое алкилирование пропаргильного спирта хлорметильными производными с получением O-пропаргилметилнитраминов и алкилирование NH-алкильных производных нитраминов с образованием N-(пропаргил)нитраминов и различных N-(алкильных) нитраминов. При получении N-(алкильных) нитраминов автор применил в своей работе реакцию Мицунобу с различными спиртами Мицунобу в присутствии трифенилфосфина и эфиров азодикарбоновой кислоты. Автор показал и подтвердил в

последствии спектральными методами, что реакция Мицунобу протекает с образованием как N-(алкил или арил) нитраминов, так и в ряде случаев O-изомерных продуктов.

На следующем этапе работы, для пропаргиловых эфиров метилолнитраминов и NH-алкилнитраминов, полученных ранее, было изучено 1,3-диполярное циклоприсоединение по ацетиленовому фрагменту. Показано, что ацетиленовый фрагмент легко вступает в реакцию циклоприсоединения с органическими азидами с образованием соответствующих 1,2,3-замещенных триазолов, при этом нитраминная группа не сказывается на конечных продуктах.

На заключительном этапе работы были разработаны методы получения полимеров из нитраминных диацетиленовых соединений и различных диазидов. Были подобраны условия полимеризации, позволяющие регулировать молекулярную массу конечного полимера. Для синтезированных полимеров были исследованы термогравиметрические свойства и скорости горения в смесях с нитроглицерином и показано что данные модельные составы при одинаковой силе обладают более низкой температурой горения при сравнении с модельным нитроцеллюлозным-нитроглицериновым составом.

К **достоинствам** работы следует отнести то, что практически все соединения полученные автором в ходе её выполнения, являются новыми и перспективными для дальнейшего применения при получении высокоэнергетических полимеров. Разработанные методы синтеза хлорметильных, пропаргиловых соединений и полимеров, содержащих нитраминные фрагменты, являются практически значимыми и при незначительной доработке могут быть использованы в качестве основы метательных модельных композиций.

В качестве **замечания** следует отметить отсутствие объяснения, почему именно 1,6-ди(2-пропин-1-илокси)-2,5-динитро-2,5-диазагексан использовался при синтезе полимеров. Кроме того, не совсем понятно почему в качестве диазидов использовались 3,4-бис-(азидометил)фуразан и 1,5-ди(азидо)-3-нитро-3-азапентан, если 1,5-ди(азидо)-3-нитро-3-азапентан можно использовать как модельный азид, то выбор 3,4-бис-(азидометил)фуразана достаточно странен.

Несмотря на отмеченное замечание, оно не влияет на общую положительную оценку работы.

Диссертация Грибова Павла Сергеевича на тему «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе», судя по реферату, соответствует паспорту специальности 1.4.3 – *Органическая химия*

По материалам работы автором опубликовано 7 научных статей в международных научных журналах и два тезиса конференций.

Автореферат диссертации оформлен в соответствии с требованиями.

Диссертация Грибова Павла Сергеевича на тему «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе» по своей новизне, достоверности результатов, практической значимости и обоснованности выводов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» Утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21.04.2016 № 335, 02.08.2016 № 748, 29.05.2017 № 650, 20.03.2021 №426), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На основании данных автореферата, можно утверждать, что диссертация П.С.Грибова является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития органической химии, в первую очередь химии энергонасыщенных соединений.

Автор – **ГРИБОВ ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ** заслуживает присуждения ученой степени *кандидата химических наук* по специальности **1.4.3 – Органическая химия**.

Мы, Крауклиш Игорь Викентиевич и Путис Сергей Михайлович выражаем свое согласие на размещение данного отзыва на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук» и на включение наших персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 24.1.092.01.

Профессор, доктор технических наук,

Советник

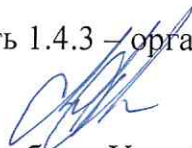
(специальность: 05.17.07 – химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ)



Крауклиш Игорь Викентиевич

Доцент, канд. хим. наук (специальность 1.4.3 – органическая химия)

начальник лаборатории



Путис Сергей Михайлович

Почтовый адрес: 192077, г. Санкт-Петербург, Усть-Славянка, Советский пр.,33-а;

Телефон: (812) 655-70-95; e-mail: info@sktb-technolog.ru.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»

Подписи И.В.Крауклиша и С.М.Путиса заверяю
Заместитель директора-главного конструктора
докт. техн. наук



С.А.Душенок