

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Бадамшина Эльмира Рашатовна, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Грибова Павла Сергеевича «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, профессор, заместитель директора ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук»

 Э.Р. Бадамшина

Подпись д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшиной удостоверяю
Ученый секретарь ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук»
д.х.н.



 Б.Л. Психа

15 апреля 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Грибова Павла Сергеевича
 «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их
 основе» по специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Бадамшина Эльмира Рапатовна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	142432 Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, д. 1
Веб-сайт	https://www.icp.ac.ru/
Телефон	+7 (496) 522-44-76
Адрес электронной почты	badamsh@icp.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Pugacheva Tatyana A., Kurbatov Vladimir G., Vaganov Evgeniy V., Malkov Georgiy V., Tarusina Ksenya A., Organ Vlada M., Mitrofanova Elena V., Tarasov Alexander E., Badamshina Elmira R. Curing of Poly(styrene-co-methyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) Terpolymers in the Presence of Amino Compounds of Different Structures. <i>Polymers</i> , 2023. V. 15,

№ 9. P. 2187

2. Tarasov Alexander E., Perepelitsina Evgeniya O., Romanova Lyudmila B., Darovskikh Anna V., Smirnov Vladimir S., Badamshina Elmira R., Mikhailov Yuri M. Design of star-shaped azido-containing polymer. Mendeleev Communications. 2022. vol. 32, n. 3, pp. 341-343.
3. Sergei Karpov, Artem Iakunkov, Alexander Akkuratov, Artem Petrov, Georgiy Malkov, Eugenia Perepelitsina, Elmira Badamshina. One-pot synthesis of hyperbranched polyurethane-triazoles with controlled structural, molecular weight and hydrodynamic characteristics. Polymers 2022, 14(21), 4514;
4. Petrov Artem O., Karpov Sergei V., Malkov Georgiy V., Shastin Aleksey V., Badamshina Elmira R. New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition. 2022. Mendeleev Communications, V. 32. № 4. P. 464-466
5. Karpov Sergei V., Petrov Artem O., Malkov Georgiy V., Badamshina Elmira R. The Gaussian G4 enthalpy of formation of propargylamine and propargyloxy derivatives of triazido-s-triazine. Mendeleev Communications. 2022. vol. 32, n. 3, pp. 338-340.
6. Аржакова О.В., Аржаков М.С., Бадамшина Э.Р. и др. Полимеры будущего. Успехи химии, 2022, № 12, с.3-91.
7. Karpov Sergei V., Dzhalnukhanova Aigul S., Kurbatov Vladimir G., Perepelitsina Eugenia O., Tarasov Alexander E., Badamshina Elmira R. Synthesis and Study of Properties of Waterborne Polyurethanes Based on β -Cyclodextrin Partial Nitrate as Potential Systems for Delivery of Bioactive Compounds. Polymers, 2022. V. 14. № 23. P.

	<p>5262</p> <p>8. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Krasnikova S.S., Badamshina E.R., et.al. Cellulose from Annual Plants and Its Use for the Production of the Films Hydrophobized with Tetrafluoroethylene Telomers. 2022. Molecules. V. 27. № 18, P. 1-14</p> <p>9. Bravaya, N.M.; Faingol'D, E.E.; Sanginov, E.A.; Badamshina, E.R. Catalysts for Synthesis of Ethylene-Propylene-Diene Rubbers. Encyclopedia. Available online: https://encyclopedia.pub/entry/26640.</p> <p>10. Bravaya Natalia M., Faingol'd Evgeny E., Sanginov Evgeny A., Badamshina Elmira R. Homogeneous Group IVB Catalysts of New Generations for Synthesis of Ethylene-Propylene-Diene Rubbers: A Mini-Review. 2022. Catalysts. V. 12. № 7. P. 704</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?</p>	<p>Не являюсь</p>

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Грибова Павла Сергеевича

«Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия»

Существующие потребности в энергоемких соединениях и материалах на их основе стимулируют поисковые исследования по синтезу новых представителей, обладающих необходимым для этих целей комплексом свойств. В этом плане несомненный интерес представляют новые энергоемкие мономеры и полимеры на их основе, к которым предъявляется множество требований. Так, они должны обладать химической и термической стабильностью, отвечать требованиям по содержанию кислорода и азота, энтальпии образования, плотности, механическим характеристикам, по воспроизводимости свойств от партии к партии. При этом немаловажными условиями являются использование доступного дешевого сырья и разработка простых и эффективных методов синтеза. Следует отметить, что используемым в настоящее время энергоемким полимерам не присуще сочетание хорошего кислородного баланса и высокой положительной энтальпии образования, что ограничивает энергетический ресурс финального материала.

В связи с этим диссертационная работа Грибова Павла Сергеевича, целью которой является разработка методов синтеза терминальных диалкинов нитраминового ряда из доступного сырья, и изучение их реакционной способности, в первую очередь, активность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с органическими диазидами, содержащими дополнительные эксплозифорные группы, как ключевого подхода к созданию нитраминополимеров с 1,2,3-триазольными циклами, представляется своевременной и **актуальной**.

Текст диссертационной работы изложен на 224 страницах. По структуре диссертационная работа состоит из стандартных разделов: «Введение», «Литературный обзор», «Обсуждение результатов», «Экспериментальная часть», «Выводы», и «Список использованной литературы», включающий 118 наименований. Иллюстративный материал насчитывает 18 рисунков, 115 схем, 40 таблиц.

Во *введении* автором обоснована актуальность представленного исследования, указаны научная новизна и значимость, сформулированы цели и задачи работы, описана методология работы и использованные методы, обобщены основные положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

Литературный обзор состоит из пяти разделов, включая введение и заключение, в которых рассмотрены физико-химические свойства, различные методы синтеза и химические свойства N-(хлорметил)нитраминов различного

строения, являющихся прекурсорами для настоящего исследования. Завершается литературный обзор выводом, что ассортимент известных N-(хлорметил)нитраминов не велик, а их реакционная способность исследована недостаточно полно, на основании чего ставится задача установления новых аспектов получения и использования N-(хлорметил)нитраминов.

Основное содержание диссертационного исследования представлено в главе «Обсуждение результатов», состоящей из четырех разделов. Первый раздел посвящен разработке методов синтеза N-(хлорметил)нитраминов из N-(метилол)нитраминов, их ацетатов и первичных нитраминов. В результате автором были разработаны три дополняющие друг друга метода синтеза с высоким выходом N-(хлорметил)нитраминов из первичных нитраминов, либо из N-(метилол)нитраминов, либо из N-(ацетоксиметил)нитраминов. Итогом второго раздела стал впервые разработанный метод синтеза моно- и дипропаргиловых эфиров N-(метилол)нитраминов из N-(хлорметил)нитраминов и пропаргилового спирта, для которого не требуются ни растворители, ни катализатор, а избыток пропаргилового спирта регенерируется, процесс прост, дешев, позволяет получать продукты с хорошими выходами и легко масштабируется, что заслуживает одобрения как с экологической, так и экономической точек зрения. Синтезированные дипропаргиловые эфиры представляют интерес в качестве мономеров, а также синтонов для получения полигетероциклических нитраминов. В третьем разделе изложены различные разработанные способы синтеза N-(пропаргил)нитраминов и впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамины алкилируются различными спиртами в условиях реакции Мицунобу, давая соответствующие N-алкилнитрамины и изомерные O-алкилированные производные в большинстве случаев с хорошими выходами. И, наконец, в последнем разделе продемонстрировано, что ацетилены нитраминового ряда вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными диполями. В результате проведенных исследований впервые были синтезированы и изучены 1,2,3-триазолсодержащие нитраминополимеры, полученные реакцией дипропаргиловых эфиров N-(метилол)нитраминов с диазидами без использования катализаторов и растворителя, что важно, кроме того продукт не нуждается в очистке. По своим свойствам – высокому содержанию азота и кислорода, а также положительным энтальпиям образования и хорошей термостабильности – полученные полимеры представляют потенциальный интерес в качестве компонентов энергоемких материалов.

В *экспериментальной части* подробно описаны синтетические методики, а также детали проведения всех экспериментов. Приведены реагенты и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, с указанием основных характеристик оборудования.

Достоверность результатов подтверждена тщательным спектральным и физико-химическим исследованием всех синтезированных соединений. Идентичность всех полученных соединений установлена на основании таких

современных физико-химических методов, как ИК- и ЯМР-спектроскопия (^1H , ^{13}C , ^{14}N), масс-спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ. Для полимерных/олигомерных объектов изучены параметры ММР (гель-проникающая хроматография), термические (ДСК), энергетические характеристики. Все это свидетельствует о корректности сделанных выводов.

В ходе работы автору удалось получить ряд **новых научных результатов**. Так, впервые систематически исследованы методы синтеза моно- и дипропаргильных производных нитраминаов различного строения; впервые показано, что первичные нитрамины могут алкилироваться первичными, вторичными и функционализированными спиртами в условиях реакции Мицунобу; показано, что ацетилены нитраминового ряда способны участвовать в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, давая желаемые продукты; разработан первый метод получения нитраминополимеров 1,2,3-триазольного типа, основанный на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидных и диалкиновых сомономеров, включающих эксплозофорные группы.

Практическая значимость работы состоит в разработке простых и эффективных методов синтеза моно- и дипропаргилнитраминоов различного строения, разнообразных N -(хлорметил)нитраминоов. Продемонстрирована возможность создания энергоемких полимеров из терминальных диацетиленов нитраминового ряда и диазидов; определен ряд свойств полученных полимеров, дающих основания предположить их достаточно высокий потенциал в качестве компонентов энергоемких материалов и целесообразность дальнейших исследований в этом направлении.

Выводы достаточно полно отражают содержание работы и согласуются с разделом «Обсуждение результатов».

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в научных журналах (**7 статей** в журналах рекомендованных ВАК и входящих в международные базы Web of Science и Scopus) и представлены на научных конференциях (2 тезисов докладов).

Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы, являются в значительной степени новыми. Диссертационная работа Грибова П.С. имеет существенное значение для развития современной органической химии и химии высокомолекулярных соединений.

Принципиальных замечаний, существенно влияющих на оценку качества работы, нет. Тем не менее, по работе можно сделать **несколько замечаний**.

1. Автору стоило бы в литературном обзоре проанализировать наряду с приведенными данными о N -(хлорметил)нитраминах информацию о реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.

2. При оптимизации процесса хлорирования диацетата тринитрамина **2.3** автор не поясняет, почему время реакции в случае с некоторыми катализаторами было не более чем 24 ч. При этом, судя по приведенным данным, превращение

протекает, хотя и с низкими выходами. Возможно, стоило дополнительно увеличить время выдержки для увеличения эффективности процесса. Или же исходное соединение разлагалось в этих условиях, и продолжать реакцию не имело смысла?

3. Диссертантом проделана очень большая синтетическая работа, полученные продукты охарактеризованы различными современными методами, но в работе не хватает физико-химического подхода. Было бы целесообразно определять кинетические параметры реакции, что позволило бы определить на основе научного подхода и оптимальные времена изучаемых реакций (см. вопрос 2). Полезно будет это сделать и при исследовании реакций полимеризации: установить зависимость кинетических параметров и зависимость свойств продуктов от условий проведения реакций для целенаправленного регулирования как самого процесса с выбором оптимальных условий, так и свойств конечных продуктов.

4. Есть ли объяснение повышенной активности ди- N,N' -(хлорметил)нитрамина **2.15д** с этиленовым фрагментом между нитраминогруппами по сравнению с аналогом **2.19б**, где нитраминогруппы связаны метиленовым фрагментом, в реакции с пропаргиловым спиртом?

5. В экспериментальной части в описании ИК-спектров для значений длин волн не указано, каким группам они соответствуют, что затрудняет восприятие доказательства структуры соединений.

6. Почему синтез полимеров проведен на основе пропаргиловых эфиров N -(метилол)нитраминов, а N,N' -(дипропаргил)нитрамина в эту реакцию не введены?

7. В диссертационной работе не приведена, хотя бы для наглядности, ни одна гель-хроматограмма синтезированных соединений, что не совсем корректно, поскольку определяемые по хроматограммам молекулярно-массовые параметры – одна из важнейших характеристик полимеров. Отметим, что полученные в ходе полимеризации продукты, судя по приведенным характеристикам, правильнее относить к олигомерам.

8. В экспериментальной части при описании синтеза полимеров указано, что полученные полимеры **2.88** и **2.89**, представляющие собой прозрачные пластики светло-желтого цвета, были использованы в последующих исследованиях без дополнительной очистки. Почему не были определены физико-механические характеристики этих пластиков, что очень важно? Непонятно, в работе приведены молекулярно-массовые характеристики этих пластиков или аналитических проб, в которых, по всей видимости, часть фракций была отмыта, в результате чего были получены бесцветные порошки (89%).

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой работы. Диссертация П.С. Грибова является законченным исследованием, обладает научной новизной и потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований. Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Федеральном исследовательском

центре проблем химической физики РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и др., а также в учебных курсах Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и других ВУЗов.

Таким образом, содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 «Органическая химия». Диссертационная работа **Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе** по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, безусловно, соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., в ред. действующего постановления правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а ее автор, **Грибов Павел Сергеевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заместитель директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук

Бадамшина Эльмира Рашатовна
«22» апреля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(496) 522 4470, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

00.02.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук
Тел. +7(49652) 2-44-76; e-mail: director@icp.ac.ru

Подпись доктора химических наук, профессора, заместителя директора
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук Бадамшиной Эльмиры Рашатовны заверяю.

Учёный секретарь
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Федерального исследовательского
центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук,

доктор химических наук



Б.Л. Психа
«22» апреля 2024 г.