

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, Королёв Вячеслав Леонидович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Грибова Павла Сергеевича на тему: «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-dissertaczionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

д.х.н., в.н.с. ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»

Подпись В.Л. Королёва

удостоверяю

ВЕРНО. ВЕДУЩИЙ
СПЕЦИАЛИСТ ПО КАДРАМ
А.А. КАРПОВА

16.04.2024



В.Л.Королёв

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	Королёв Вячеслав Леонидович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Старший научный сотрудник
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт прикладной акустики».
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГУП «НИИ ПА»
Ведомственная принадлежность организации	Федеральная служба по техническому и экспортному контролю
Почтовый индекс, адрес организации	141980, город Дубна, Московская область, 9 Мая ул., д. 7А
Веб-сайт	https://www.niipa.ru/
Телефон	+7 (49621) 276-37
Адрес электронной почты	info@niipa.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Д.С. Лоторев. Патент №2663846 РФ, МПК С07D 498/14. Способ получения N-карбэтоксиметилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / Д.С. Лоторев, М.И. Брылев, А.А. Алексеев, В.Л. Королев. – №2017136002; заявл. 10.10.2017; опубл. 10.08.2018 Бюл. №22. – 4 с. 2. В.Л. Королев. Патент №2675159 РФ, МПК

	<p>C07D 498/14. Способ получения С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. - №2018126841 заявл. 21.07.2018 опубл. 17.12.2018 Бюл. №35. – 5с.</p> <p>3. В.Л. Королев. Патент №2692680 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения С-гидрокси метилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. - №20191093634 заявл. 31.03.2019 опубл. 26.06.2019 Бюл. №18. – 4с.</p> <p>4. В.Л. Королев. Патент №2700931 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. - №2019105933 заявл. 03.03.2019 опубл. 24.09.2019 Бюл. №27. – 3с.</p> <p>5. В.Л. Королев. Патент №2707296 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-цианметилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, Д.С. Лоторев, Т.С. Пивина, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.Н. Кудрявцева. - №2019124102 заявл. 31.07.2019 опубл. 26.11.2019 Бюл. №33. – 3с</p> <p>6. В.Л. Королев. Патент №2718905 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-аллилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, Д.С. Лоторев, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.Н. Кудрявцева. - №20191141968 заявл. 17.12.2019 опубл. 15.04.2020 Бюл. №11. – 4с</p>
--	--

	<p>7. В.Л. Королев. Патент №2725631 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-карбэтоксиметил-С-метилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, Д.С. Лоторев, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.Н. Кудрявцева. - №2020107187 заявл. 17.02.2020 опубл. 03.07.2020 Бюл. №19. – 4с</p> <p>8. Merkulova, N.L. The tautomerism of imidazo[4,5-e]benzo[1,2-c,3,4-c] difuroxans: A quantum chemical and experimental study / Merkulova N.L., Nesterov I.D., Korolev V.L., Danilenko V.M., Pivina T.S. // <i>Journal of Molecular Structure.</i>- 2020, 1207, 127775-127782</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
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)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве	Не являюсь

образования науки Российской Федерации?	
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь



/ Королёв В.Л.

Подпись д.х.н., в.н.с.
 ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики» Королёва В.Л.
 удостоверяю

ВЕРНО. ВЕДУЩИЙ
 СПЕЦИАЛИСТ ПО КАДРАМ
 А.А. КАРПОВА
 16.04.2024

Отзыв

официального оппонента на диссертацию
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.

Разработка новых эффективных компонентов энергоемких составов различных областей применения является важной проблемой. В этой связи диссертационная работа Грибова Павла Сергеевича, посвященная разработке методов синтеза терминальных алкинов нитраминового ряда и энергоемких полимеров на их основе вне всякого сомнения является **актуальной** и перспективной.

Научная новизна работы. Установлено, что бромиды /в отличие от иодидов/, метилсульфаты и метилсульфонаты четвертичных алкилуротропиниевых солей подвергаются деструктивному нитрованию смесями $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$, давая желаемые линейные нитрамины. Показана эффективность катализа TiCl_4 в синтезе *N*-(хлорметил)-нитраминов из *N*-(ацетоксиметил)-нитраминов, позволившая повысить выходы целевых продуктов до 98%. Найдено, что обработка *N*-(хлорметил)-нитраминов пропаргильовым спиртом без растворителя позволяет с хорошими выходами получать соответствующие пропаргильовые эфиры. Показано, что алкилирование первичных *N*-нитраминов различными спиртами можно проводить в условиях реакции Мицунобу. Изучена реакционная способность ацетиленов нитраминового ряда в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения; показано, что комбинация в одной молекуле ацетиленового и нитраминного фрагментов не мешает протеканию реакций указанного типа. Синтезированы и всесторонне изучены 1,2,3-триазолсодержащие нитраминополимеры.

Практическая значимость. Разработаны технологически приемлемые способы получения важных промежуточных продуктов в синтезе целевых соединений: *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, *N*-(хлорметил)нитраминов, пропаргильовых эфиров *N*-(метиллол)нитраминов, *N*-(пропаргил)нитраминов. Разработан способ получения практически важных 1,2,3-триазолсодержащих

нитраминополимеров, представляющих интерес в качестве компонентов энергоемких составов.

Достоверность результатов. Состав и структура соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 118 наименований. Материал диссертации изложен на 224 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц, 18 рисунков и 115 схем.

Первая глава (литературный обзор) посвящена *N*-(хлорметил)нитраминам, как билдинг-блокам в конструировании энергоемких материалов. Выполнен подробный анализ методов синтеза этих соединений, их физико-химических и химических свойств. Материал интересен, читается легко; вполне может быть опубликован в виде обзора в научной периодике. В процессе анализа литературы, диссертантом был выявлен ряд «белых пятен» в уже известных разработках методов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов, что ограничивало перспективы укрупненных наработок и последующего практического использования этих соединений. Как следствие, одной из задач диссертационного исследования явилось усовершенствование способов получения *N*-(хлорметил)нитраминов. Анализ известных химических свойств *N*-(хлорметил)нитраминов оказался весьма полезен при последующей разработке методик синтеза пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов.

Вторая глава диссертации начинается с обсуждения и планирования наиболее рациональной стратегии синтеза и исследования свойств как промежуточных, так и целевых соединений. Далее обсуждается разработка и усовершенствование методов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов. Уже известные методики получения этих соединений имели целый ряд недостатков: невысокие выходы и ограниченный ассортимент продуктов, токсичность реагентов, к тому же иногда их /реагентов/ высокая стоимость. Все это и явилось предпосылками необходимости разработки общих надежных методов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов. В качестве субстратов диссертант рассматривает три группы соединений: *N*-(ацетоксиметил)нитрамины, *N*-(оксиметил)нитрамины, первичные нитрамины. Для расширения спектра доступных *N*-(ацетоксиметил)нитраминов автор разрабатывает методы синтеза библиотеки

этих соединений: из *N*-алкилуротропиниевых солей и из 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов. В итоге, первом случае разработан простой метод синтеза *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, основанный на реакции нитролиза *N*-алкилуротропиниевых солей, сопровождающейся раскрытием гетероциклической системы и *N*-нитрованием промежуточных продуктов; результат реакции зависит от типа аниона уротропиниевой соли. Во втором случае отработан нитролиз 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов в мягких условиях при 10-15°C (ранее было 55 °C), что сделало этот метод менее опасным, а следовательно технологически более приемлемым. В следующем разделе обсуждаются разработанные диссертантом общие методы синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов исходя из теперь уже препаративно доступных *N*-(ацетоксиметил)нитраминов. Следует отметить, что параметризация условий хлордеацетоксилирования с использованием тионилхлорида в соответствии с данными табл. 2.1 проводилась порядка 30 раз, что говорит о достаточно большом объеме проделанной работы. Показана результативность катализа этой реакции кислотами Льюиса. Наиболее эффективным катализатором оказался $TiCl_4$, применение которого позволило получать искомые *N*-(хлорметил)нитрамины с выходом до 98%. Диссертант отмечает, что разработанный метод имеет общий характер. Протеканию процесса не препятствует наличие в субстрате непредельных связей и атомов галогена. В ходе разработки метода синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из соответствующих метилольных производных выходы целевых продуктов оказались чуть ниже, что объясняется автором более низкой устойчивостью субстратов. Характерно, что эффективно катализирует этот процесс уже не $TiCl_4$, а другая кислота Льюиса – $SnCl_2$. Этот же катализатор оказался эффективен при хлорметилировании первичных нитраминов. Разработка трех эффективных взаимодополняющих методов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов позволила существенно расширить сырьевую базу и как следствие создать хорошую перспективу для их укрупненных наработок. На базе *N*-(хлорметил)нитраминов был разработан технологически приемлемый метод синтеза моно- и дипропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов. Реакция проходит при комнатной температуре взаимодействием субстрата с избытком пропаргилового спирта, который регенерируется. При этом нет необходимости применять растворители и катализатор. Метод оказался простым, дешевым и масштабируемым. Наряду с синтезом пропаргиловых эфиров автором разработаны два способа получения *N*-(пропаргил)нитраминов: алкилированием анионов первичных нитраминов и алкилированием первичных нитраминов по реакции Мицунобу. В ходе

реализации первого способа установлена взаимосвязь выхода целевых продуктов и строения субстрата, условий проведения синтеза. Найдено, что алкилирование анионов первичных нитрамин пропаргилбромидом и пропаргилтозилатом результативно и хорошо масштабируется. Синтезированные пропаргилнитрамины устойчивые соединения /заранее не было очевидно/, что обуславливает хорошую перспективу их дальнейшего использования. Алкилирование первичных нитрамин в условиях реакции Мицунобу ранее не было известно и выполнено диссертантом впервые. В этой связи автор не ограничился синтезом только целевых субстратов для последующей функционализации и полимеризации, но и всесторонне исследовал реакцию Мицунобу применительно к первичным нитраминам. Показано, что, как и в первом случае / алкилирование анионов первичных нитрамин /, реакция алкилирования по Мицунобу не всегда селективна – наряду с продуктами алкилирования по атому азота /вторичными N – нитраминами/ образуются продукты алкилирования по атому кислорода /алкоксидиазеноксиды/. Направление алкилирования зависит как от строения исходного первичного нитрамина, так и спирта. В целом ряде случаев отмечено образование смеси изомеров алкилирования. Особо хочется отметить, что диссертант выделил все изомеры и подтвердил их строение совокупностью физико-химических методов анализа. Выполненное исследование открывает хорошие перспективы для расширения ассортимента соединений с нитраминным и алкоксидиазеноксидным фрагментом, в том числе в комбинированном варианте. Проведен поиск оптимальных условий алкилирования первичных нитрамин по Мицунобу, показано, что в эту реакцию можно вовлечь структурно разнородные спирты и нитрамины. В разделе 2.4 обсуждаются некоторые химические свойства ацетиленов нитраминового ряда, а именно их поведение в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. На модельных моно 1,3-диполях /3-азидометил-4-метилфуразане, бензонитрилоксиде, диазоуксусном эфире/ была продемонстрирована эффективность протекания этих реакций для нитраминовых ацетиленов. Проведение реакции последних с диазидами /бис(азидоэтил)нитрамином и 3,4-бис-(азидометил)фуразаном/ при повышенной температуре приводит к образованию смеси региоизомеров. Результаты исследования по поведению ацетиленовых нитрамин в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения были успешно применены в синтезе ранее не известных полимеров, включающих нитраминный, 1,2,3-триазольный и фуразановый фрагменты. Диссертантом были найдены и успешно реализованы условия получения полимеров такого рода практически с количественными выходами. Процесс полимеризации

проходит без использования катализаторов и растворителя. Продукт не нуждается в очистке. Однако, при этом также образуется смесь полимерных региоизомеров по 1,2,3-триазольному фрагменту, что было подтверждено автором методами ЯМР¹H, ¹³C, ¹H-¹³C HSQC спектроскопии. Успешная отработка методик синтеза искомым полимеров позволила нарабатывать их в препаративных количествах и в дальнейшем провести оценку их энергетических и физико-химических характеристик совместно с сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева. Полученные полимеры имеют хорошую термическую стабильность (Тн.р 230°C/полимер **2.89**/ и 243 °C/полимер **2.88**/), высокую энтальпию образования (636 кдж/моль /полимер **2.89**/ и 1400 кдж/моль/полимер **2.88**/), плотность (1.479 г/см³/полимер **2.88**/ и 1.484 г/см³/полимер **2.89**/), хорошо пластифицируются нитроглицерином и азидными пластификаторами. Скорости горения составов полимер **2.89**/НГ превосходят скорости горения аналогичных составов НЦ/НГ на 15-20%. То есть полимер такого рода может иметь в дальнейшем хорошую перспективу применения в энергоёмких составах различных областей назначения.

Основное содержание диссертации отражено в 9 публикациях, в том числе 7 статьях (в журналах из перечня ВАК) и 2 тезисах докладов на всероссийских конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Существенных замечаний по диссертации нет. Имеются некоторые замечания непринципиального характера и вопросы по работе.

- Насколько безопасно нагревание индивидуальных азидов до температуры 45-50 °C в реакциях полимеризации?
- С какой целью при синтезе пропаргиловых эфиров *N*-(метил)нитраминол после смешения реагентов при 60°C и перемешивании «через раствор пропускаться сухой N₂»?
- Почему алкилирование первичных нитраминол по реакции Мицунобу проводили в атмосфере N₂, а не в атмосфере сухого аргона?
- Стр. 43 пятая строка снизу: «...в присутствии каталитических количеств SnCl₄...», а на схеме 1.35 стр. 44 в качестве катализатора реакции указан SnCl₂
- Стр. 45. «Эту полимеризацию рекомендуется проводить в диоксане при 60-85 °C в течение 3-6 ч.». На схеме 1.38 для той же реакции указан температурный интервал 50-60 °C и время прохождения реакции 24 ч
- Стр. 51. « С алкоксидиазеноксидом **1.132** процесс протекает с образованием трех изомеров **1.133 а-в** (схема 1.50)». Соединения

1.133а и **1.133б** изомерны, но соединение **1.133 в** не является изомером по отношению к **1.133а** и **1.133б**

- Таблица 1.20. В качестве алкилирующего агента указано соединение **1.245**. В цитируемом первоисточнике нет такого соединения

В целом высказанные замечания не влияют на очень благоприятное впечатление от работы. Она представляет собой серьёзное, целостное и интересное исследование выполненное на высоком научном уровне, имеющее хорошую перспективу дальнейшего практического применения.

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа Грибова Павла Сергеевича по своей актуальности, объему, новизне, научной и практической значимости результатов полностью соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Д.х.н., в.н.с.

ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»
02.00.03 – органическая химия



В.Л. Королёв

141980 г. Дубна, Московская область

ул. 9 Мая, д. 7А

Телефон: +7 (49621) 276-37

Факс: +7 (49621) 205-26

E-mail info@niipa.ru

Подпись В.Л. Королёва заверяю:

ВЕРНО. ВЕДУЩИЙ
СПЕЦИАЛИСТ ПО КАДРАМ
А.А. КАРПОВА
16.04.2024