



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
**Институт проблем химико-
энергетических технологий
Сибирского отделения
Российской академии наук
(ИПХЭТ СО РАН)**

659322, г.Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1
т. (3854) 305-955, ф. 303-043, 301-725,
e-mail: admin@ipcet.ru
ОКПО 10018691, ОГРН 1022200571051, ИНН 2204008820,
КПП 220401001

Исх. № 15365-100-2171 от 19.04.2024
На № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета Д 24.1.092.01 при ФГБУН
«Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского» РАН,
академику РАН
Егорову Михаилу Петровичу

Ленинский проспект, д. 47,
г. Москва, 119991

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации Грибова Павла Сергеевича «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.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 г. № 152 - ФЗ «О персональных данных» настоящим даем согласие на обработку данных об организации в целях включения в аттестационное дело соискателя для защиты диссертации.

Отзыв будет подготовлен лабораторией химии азотсодержащих соединений.

Приложение: сведения о ведущей организации на 2 л. в 1 экз.

Директор, чл.-корр. РАН

С. В. Сысолятин

Паромов Артем Эдуардович
Кандидат химических наук,
Тел. (3854)30-11-31



СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук

по диссертации Грибова Павла Сергеевича «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

Полное и сокращенное название ведущей организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ИПХЭТ СО РАН
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Руководитель организации	Член-корреспондент РАН С.В. Сысолятин
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Член-корреспондент РАН С.В. Сысолятин
Почтовый индекс, адрес организации	659322, г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1
Адрес электронной почты	admin@ipcet.ru
Адрес официального сайта организации в сети Интернет	http://www.ipcet.ru
Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Лаборатория химии азотсодержащих соединений
Сведения о составителе отзыва из ведущей организации	Паромов Артем Эдуардович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных	<ol style="list-style-type: none"> 1. Paromov, A. E. Condensation of Benzyl Carbamate with Glyoxal in Polar Protic and Aprotic Solvents // <i>Molecules</i>. – 2023. – Vol. 28. – № 22. – P. 7648. [DOI: 10.3390/molecules28227648] 2. Paromov, A. Acid-Catalyzed Condensation of

изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

- Benzamide with Glyoxal, and Reaction Features / A. Paromov, I. Shchurova, A. Rogova, I. Bagryanskaya, D. Polovyanenko // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 3. – P. 1094. [DOI: 10.3390/molecules2703109415]
3. Paromov, A. E. Condensation of 4-Tert-butyl-2,6-dimethylbenzenesulfonamide with Glyoxal and Reaction Features: A New Process for Symmetric and Asymmetric Aromatic Sulfones / A. E. Paromov, S. V. Sysolyatin, I. A. Shchurova // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 22. – P. 7793. [DOI: 10.3390/molecules27227793]
4. Paromov, A. E. Synthesis of oxazaisowurtzitanes by condensation of 4-dimethylaminobenzenesulfonamide with glyoxal / A. E. Paromov, S. V. Sysolyatin, I. A. Shchurova, A. I. Rogova, V. V. Malykhin, Y. V. Gatilov // *Tetrahedron*. – 2020. – Vol. 76. – P. 131298. [DOI: 10.1016/j.tet.2020.131298]
5. Sysolyatin, S. V. Synthesis of Functional 2-Substituted 1,3-Dinitroimidazolidines / S. V. Sysolyatin, A. E. Paromov // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2020. – Vol. 45. – № 8. – P. 1306 – 1312. [DOI: 10.1002/prep.202000017]
6. Paromov, A. E. Synthesis of Diaminoacetic Acid Derivatives as a Promising Scaffold for the Synthesis of Polyheterocyclic Cage Compounds / A. E. Paromov, S. V. Sysolyatin // *ACS Omega* 2022. – Vol. 7. – № 1. – P. 1311 – 1317. [DOI: 10.1021/acsomega.1c05916]
7. А. Э. Паромов, В. А. Кубасова, С. В. Сысолятин Синтез производных оксазаизовюрцитана конденсацией п-толуолсульфонамида с глиоксалем / А. Э. Паромов, В. А. Кубасова, С. В. Сысолятин // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2023. – № 6. – С. 282 – 288. [DOI: 10.25699/SSSB.2023.52.6.042]
8. Паромов А.Э. Конденсация п-Толуолсульфонамида с этилглиоксилатом / А.Э.Паромов, С.В. Сысолятин, А.И. Рогова // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2022. – № 6. – С. 210 – 215. [DOI: 10.25699/SSSB.2022.46.6.028]

Директор, чл.-корр. РАН



С.В. Сысолятин



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт проблем химико-
энергетических технологий
Сибирского отделения
Российской академии наук
(ИПХЭТ СО РАН)

659322, г.Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1
т.(3854) 305-955, ф. 303-043, 301-725, e-mail:admin@ipcet.ru
ОКПО 10018691, ОГРН 1022200571051, ИНН 2204008820,
КПП 220401001



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПХЭТ СО РАН

член-корреспондент РАН

 /Сысолятин С. В./

18 апреля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Процесс проектирования новых полимеров включает в себя подбор структурных элементов и функциональных групп, обладающих требуемыми свойствами. При создании высокоэффективных энергоемких материалов (порохов, ракетных топлив, взрывчатых композиций и др.) в качестве связующих компонентов используют энергоемкие полимеры, включающие эксплозифорные группы (NO_2 , ONO_2 , NNO_2 , N_3 и др.). Наиболее изучены две группы активных полимеров: полимерные нитроэферы, которые обладают отрицательными энтальпиями образования и умеренной термостабильностью, и полимеры, содержащие высокоэнтальпийные заместители (обычно азидо- либо тетразольный фрагменты), которые характеризуются положительными энтальпиями образования, но не содержат кислорода. Полимеры, обладающие хорошим кислородным балансом и положительной энтальпией образования, практически неизвестны.

В данной работе представлено новое перспективное направление в синтезе полимеров, потенциально обладающих высокими энергомассовыми характеристиками и повышенной стабильностью, а именно: нитраминополимеров через реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидов к диалкинам, включающих эксплозифорные группы. В связи с этим *актуальность* диссертационной работы «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе» Грибова Павла Сергеевича не вызывает сомнений.

В работе впервые подробно исследованы методы синтеза моно- и дипропаргильных производных нитраминов различного строения. Изучено три направления: синтез через хлордеацетоксилирование N-(ацетоксиметил)нитраминов, замещением гидроксигруппы N-(метилол)нитраминов на хлор и хлорметиляцию первичных нитраминов. Впервые

показано, что первичные нитрамыны могут алкилироваться первичными, вторичными и функционализированными спиртами в условиях реакции Мицунобу. В результате разработан простой и эффективный каталитический метод получения N-(хлорметил)нитрамынов - универсальных прекурсоров для синтеза низкомолекулярных и полимерных нитрамынов. Кроме того, разработаны способы синтеза разнообразных диацетиленов нитрамынового ряда, представляющих интерес для конструирования энергоёмких полимеров. Установлено, что ацетилены нитрамынового ряда способны участвовать в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Разработан метод получения перспективных энергоёмких полимеров нового типа - нитрамынополимеры с 1,2,3-триазольными циклами в полимерной цепи. В основу метода положена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения между диазидными и диалкиновыми энергоёмкими сомономерами. Полученные результаты обладают большой *практической и научной значимостью*, особенно в области создания высокоэффективных энергоёмких полимеров.

Структура диссертации:

Диссертационная работа изложена на 224 страницах, состоит из 3 глав (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальная часть) и включает 18 рисунков, 112 схем и 40 таблиц. Библиографический список содержит 118 наименований.

Первая глава – литературный обзор, посвящён описанию физико-химических свойств, способов синтеза и значимости N-(хлорметил)нитрамынов. Рассмотрены способы получения N-(хлорметил)нитрамынов из ацетатов и трифторацетатов N-(метилол)нитрамынов, N-(метилол)нитрамынов, первичных нитрамынов, N-хлорнитрамынов, N-(винил)нитрамынов, N-[(диалкиламино)метил]нитрамынов и N-(α -алкоксиалкил)нитрамынов. Показана высокая алкилирующая способность N-(хлорметил)нитрамынов. Подробно рассмотрены гидролиз и нуклеофильное замещение N-(хлорметил)нитрамынов. В качестве нуклеофилов рассмотрены алкоголяты, спирты, ряд анионных нуклеофилов (соли органических и неорганических соединений) и гетероциклические соединения (2-замещенные оксираны, соли нитропиразолов, триодопиразолов, триазолы и тетразолы и их производные и др.). Отдельно рассмотрены реакции с органическими солями алифатических и ароматических производных и солями нитрамынов.

Литературный обзор написан понятным научным языком. В нем подробно изложены современные исследования в области химии N-(хлорметил)нитрамынов. Проведен анализ методов получения и свойств данных веществ и показана значимость в качестве исходных соединений синтеза разнообразных полиазотистых высокоэнергетических соединений и полимеров.

Вторая глава – обсуждение результатов, разделена на четыре смысловые части.

В первой части автором представлены данные по разработке методов синтеза N-(хлорметил)нитрамынов из N-(метилол)нитрамынов, их ацетатов и первичных нитрамынов.

Разработан метод синтеза N-(ацетоксиметил)нитрамынов из N-алкилурутропиниевых солей, сопровождающийся раскрытием гетероциклической системы и N-нитрованием.

Показано влияние типа аниона уротропиниевой соли на процесс. Разработан простой метод синтеза N-(ацетоксиметил)нитраминов, заключающийся в нитролизе 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов. Разработан метод синтеза N-(хлорметил)нитраминов из N-(ацетоксиметил)нитраминов. Показано, что способ имеет общий характер и подходит для синтеза большого количества моно-N- и ди-N,N'-(ацетоксиметил)нитраминов, включающих от одной до четырех нитраминогрупп и различные алкильные фрагменты. Разработан метод синтеза N-(хлорметил)нитраминов из первичных нитраминов и их метилольных производных. Показано, что хлорирование N-(метилол)нитраминов в сравнении с N-(ацетоксиметил)нитраминами до N-(хлорметил)нитраминов протекает с меньшим выходом, что по мнению автора связано с более высокой стабильностью последних. В заключении отмечается, что разработка трех способов синтеза N-(хлорметил)нитраминов обеспечивает гибкость производства данных веществ.

Во второй части приведены данные по разработке способов синтеза пропаргиловых эфиров N-(метилол)нитраминов.

Основываясь на литературных данных, автор сделал предположение, что N-(хлорметил)нитрамина могут взаимодействовать с пропаргильным спиртом с образованием пропаргильных эфиров N-(метилол)нитраминов, которые представляют интерес в качестве функционализированных синтонов для получения нитраминополимеров. В начале исследования процесс был отработан на модельном соединении N-(хлорметил)метилнитраmine. Установлено, что для получения максимального выхода синтез необходимо проводить в избытке чистого спирта без добавления катализатора. Далее разработанный способ с небольшими изменениями был успешно интегрирован для получения ряда других пропаргильных эфиров N-(метилол)нитраминов. Автор впервые разработал способ синтеза моно- и дипропаргильных эфиров N-(метилол)нитраминов из N-(хлорметил)нитраминов и пропаргильного спирта.

Третья часть посвящена разработке способов синтеза N-(пропаргил)нитраминов. Автором исследовано два подхода: алкилирование анионов первичных нитраминов пропаргилирующими реагентами и алкилирование первичных нитраминов спиртами в условиях реакции Мицунобу.

Сначала изучен синтез N-(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов. В качестве объекта исследования выбран ди(пропаргил)нитрамин, синтез которого основывается на использовании в качестве субстрата доступного N-нитроуретана. Проведена разработка способа синтеза данного вещества. Установлен наиболее благоприятный агент пропаргилирования N-нитроуретана до ди(пропаргил)нитрамина - пропаргилтозилат. На первой стадии проводят пропаргилирование N-нитроуретана до N-(пропаргил)нитроуретана, затем проводят его аммонолиз до аммонийной соли и на завершающей стадии проводят пропаргилирование соли до ди(пропаргил)нитрамина. С целью расширения ряда N-(пропаргил)нитраминов изучено пропаргилирование N,N'-этилендинитрамина, 3-нитрамино-4-нитрофуразана, 3,4-ди(нитрамино)фуразана и 4,4'-ди(нитрамино)азофуразана. Показано, что процесс их

исчерпывающего пропаргилирования идет медленно и с низким выходом. Таким образом, автор разработал простой метод синтеза N-(пропаргил)нитрамина алкилированием анионов первичных нитрамина пропаргилбромидом и пропаргилтозилатом. Продемонстрировал, что нитрамины, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, могут быть подвергнуты пропаргилированию.

Далее автор исследовал и показал возможность применения реакции Мицунобу для алкилирования первичных нитрамина. Процесс проводился по стандартной схеме. Изучена реакция N-бутилнитрамина, нитроуретана, N-аллилнитрамина, N,N'-этилендинитрамина, N,2-динитроанилина, N,4-динитроанилина, N-(пиридин-2-ил)нитрамина или 3,4-ди(нитрамино)фуразана с рядом спиртов. Для каждого из соединений проведен поиск оптимального соотношения нитрамин - спирт. На примере N,2-динитроанилина и N,4-динитроанилина показано влияние положения заместителя в фенильном фрагменте на реакционную способность соединений и селективность реакции Мицунобу. Таким образом, впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамины алкилируются различными спиртами в условиях реакции Мицунобу, давая соответствующие N-алкилнитрамины, а также изомерные O-алкилированные производные. При этом выход и соотношение продуктов зависит от строения исходных нитрамина и спирта.

В четвертой части автор проводит исследование реакционной способности ряда полученных терминальных ацетиленов нитраминового ряда в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Сначала он исследует взаимодействие N-пропаргилнитроуретана или ди(пропаргил)нитрамина с 3-азидометил-4-метилфуразаном, бензонитрилоксидом, диазоуксусным эфиром, 1-(2-пропин-1-илокси)-2-нитро-2-азапропаном, 2,5-диазида-3-нитро-3-азапентаном или 3,4-бис-(азидометил)фуразаном. В результате получает большое количество продуктов и показывает возможность протекания 1,3-диполярного циклоприсоединения ацетиленовой группы, непосредственно связанной с нитраминным фрагментом.

Затем, используя полученные наработки, приступает к конструированию полимеров. Ему удалось впервые синтезировать и всесторонне изучить ряд 1,2,3-триазолсодержащих нитраминополимеров, полученных реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения дипропаргильных эфиров N-(метилол)нитрамина с диазидами; наработать и изучить два полимера на основе N,N'-бис[(этипилокси)метил]-N,N'-динитроэтан-1,2-диамина. Первый получен в результате полимеризации с 3,4-бис-(азидометил)фуразаном, второй – в результате полимеризации с бис-(азидоэтил)нитрамином. Установить температуры стеклования и разложения и плотности данных полимеров. Показать, что оба полимера выгодно отличаются на фоне нитроцеллюлозы высокой энтальпией образования и повышенной скоростью горения. Полимер на основе 3,4-бис-(азидометил)фуразана превосходит нитроцеллюлозу в стабильности и температуре и скорости горения. Составы на основе полимера, полученного из бис-(азидоэтил)нитрамина, превосходят по скорости горения аналогичные составы на основе нитроцеллюлоза/нитроглицерин на 15 - 20 %, что

делает связующие на основе данного полимера привлекательными для использования в энергоемких материалах различного назначения. Отдельно нужно отметить, что разработанный способ полимеризации не требует использования катализаторов и растворителя, а продукт не нуждается в очистке.

В *третьей главе*, экспериментальной части, приведены методики синтеза всех синтезированных соединений и данные современных физико-химических методов анализа, описывающие их свойства. Для подтверждения структуры соединений использованы современные методы: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, гель-проникающая хроматография и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Диссертация, бесспорно, содержит *новые научные результаты и положения*, представляет новые методы получения большого количества ранее не описанных N-(хлорметил)нитрамино, N-(пропаргил)нитрамино, пропаргильных эфиров N-(метил)нитрамино, бис(пропаргил)нитрамино и нитраминополимеров, включающих 1,2,3-триазольные циклы. В работе проведено комплексное исследование физико-химических, спектральных и специальных свойств синтезированных мономеров и полимеров.

Несомненным достоинством представленной диссертационной работы является наличие системного подхода к решению поставленной цели. Автором проведен комплекс научных исследований, направленных на разработку эффективных общих методов синтеза терминальных ацетиленов нитраминового ряда. В результате синтезированы терминальные алкины нитраминового ряда различного строения, и изучена их реакционная способность. Разработан способ получения, и наработан ряд перспективных мономеров - бис(пропаргил)нитрамино и энергоемких полимеров – нитраминополимеров, включающих 1,2,3-триазольные циклы. Впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамины алкилируются первичными и вторичными спиртами по реакции Мицунобу.

В целом диссертационная работа логична, хорошо структурирована, выполнена на высоком научно-техническом уровне, грамотно и аккуратно изложена и производит приятное впечатление.

Основные результаты диссертации отражены в семи статьях, опубликованных в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, а также представлены на двух конференциях, в т. ч. одной всероссийской.

Автореферат отражает основное содержание работы.

Вместе с тем к работе имеются некоторые замечания:

1. По тексту нарушена нумерация схем. Схема 1.73 обозначена 1.72 (с. 64). Схемы на страницах 66 - 84 обозначены неверно. Есть разрыв в нумерации схем с 1.76 по 1.80 (с. 67 - 84).
2. Неправильное заявленное количество схем в работе. Схем не 115, а 112 (с. 7).
3. Список литературы оформлен не по ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов

по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

4. Рисунок 2.1 разорван между страницами (с. 102). Смещено название схемы 2.3 на следующую страницу (с. 88). Несоответствие номера соединения 2.15в в тексте и на схеме (с. 105). Нет обозначения букв з-к (схема 2.20), которые дают информацию о структуре заместителей.

5. Большая часть схем упрощена, не учтена стехиометрия, не показаны уходящие соединения (группы).

Данные замечания относятся к оформлению диссертации и не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов анализа и обширным набором экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения работы.

Заключение. Диссертация Грибова Павла Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой. По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции), а ее автор – Грибов Павел Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на заседании Ученого совета ИПХЭТ СО РАН от 11.04.2024 (протокол № 6).

18.04.2024

Отзыв подготовил:

Паромов Артем Эдуардович – кандидат химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, старший научный сотрудник Лаборатории химии азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)
659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, тел. (3854)30-11-31, e-mail: nitrochemistry@mail.ru

С.н.с. Лаборатории № 2, к.х.н.

А. Э. Паромов

Подлинность подписи к.х.н. Паромова Артема Эдуардовича заверяю: Ученый секретарь ИПХЭТ СО РАН

18.04.2024

А. Г. Суханова