

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук и доктора химических наук при ИОХ РАН в составе чл.-корр. РАН Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Краюшкин М.М., д.х.н., проф. Семёнов В.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Грибова Павла Сергеевича** «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе», (научный руководитель – д.х.н. Шереметев А.Б.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Грибова П.С. «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Разработка методов синтеза полимеров, функциональность которых определяла бы конкретные области их применения, является крайне актуальной задачей. Эффективным подходом к решению этой задачи является введение в полимеризацию мономеров, включающих требуемые функциональные группы. Так, для создания энергоемких материалов (порохов, ракетных топлив и др.) нужны активные полимеры, т.е. содержащие эксплозифорные группы (NO_2 , ONO_2 , NNO_2 , N_3 и др.), что может обеспечить более высокую производительность составов на их основе. Наиболее изучены две группы активных полимеров: (i) полимерные нитроэфиры, которые содержат в структуре большое количество активного кислорода, но обладают отрицательными энтальпиями образования и умеренной термостабильностью, и (ii) 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 не известны. Следует отметить, что для того, чтобы полимер имел перспективу практического использования, он должен получаться из доступного дешевого сырья, а методы синтеза мономеров и полимера должны быть просты и эффективны.

В поиске методов синтеза полимеров, обладающих как хорошим кислородным балансом, так и положительной энтальпией образования, мы обратили внимание на известную реакцию 1,3-диполярного

циклоприсоединения диазидов к диалкинам, ведущую к формированию полимерной цепи. Однако, как диазиды, так и диалкины, ранее используемые как сомомеры для синтеза полимеров, не содержали эксплозофорных групп, включающих активный кислород.

В то время, как в литературе описано довольно много органических диазидов, включающих нитро-, нитрато-, нитрамино- и другие эксплозофорные группы, к началу нашего исследования было известно менее десятка алкинов, включающих нитро- или нитраминогруппу; молекулы, где встречалась бы комбинация двух алкиновых фрагментов с этими группами известны не были. Отметим, что нитрамины более химически и термически стабильны, а также доступнее, чем аналогичные нитроалканы и нитроэфиры. Таким образом, разработка методов синтеза алкинов нитраминового ряда, обеспечивающая выход к нитраминодиалкинам, и изучение их свойств является актуальным направлением исследований.

Новизна работы заключается в том, что впервые систематически исследованы методы синтеза моно- и дипропаргильных производных нитраминов 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 сомомеров, включающих эксплозофорные группы.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в том, что был разработан простой и эффективный каталитический метод получения *N*-(хлорметил)нитраминов - универсальных прекурсоров для синтеза низкомолекулярных и полимерных нитраминов. Разработаны способы синтеза разнообразных диацетиленов нитраминового ряда, представляющих интерес для конструирования энергоемких полимеров. Предложен новый метод алкилирования первичных нитраминов, основанный на реакции Мицунобу, расширяющий возможности синтеза. Разработан метод получения перспективных энергоемких полимеров нового типа - нитраминополимеры с 1,2,3-триазольными циклами в полимерной цепи. В основу метода положена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения между диазидными и диалкиновыми энергоемкими сомомерами.

Степень достоверности обеспечивается тем, что состав и структура соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C ,

^{14}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, методом гель-проникающей хроматографии, а также рентгеноструктурного анализа.

Личный вклад соискателя Диссертантом проведен поиск, анализ и обобщение научной литературы с привлечением современных систем сбора и обработки научно-технической информации, таких как электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также тексты статей, монографий и книг. Эксперименты, описанные в диссертации, проведены диссертантом, как и выделение и очистка продуктов. Грибов П. С. устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа. Обработка и интерпретация полученных результатов проведены диссертантом лично. Диссертант осуществлял подготовку материалов работ на конференции и к публикациям статей.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия. Таким образом, соискатель имеет 9 публикаций, в том числе 9 по теме диссертации. Из них **7 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 7 по теме диссертации), 2 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 2 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа *«Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе»* Грибова П.С. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Грибова П.С. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Бадамшина Э.Р., ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН и д.х.н. Королёв В.Л., ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики») и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических

технологий Сибирского отделения Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Грибова П.С. по теме «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе» принято 13 марта 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

Чл.-корр. РАН Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.

д.х.н., проф. Семёнов В.В.

Подписи чл.-корр. РАН Злотина С. Г., д.х.н., проф. Краюшкина М.М., д.х.н., проф. Семёнова В.В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

13 марта 2024

