

Отзыв
на автореферат диссертационной работы
ГОРН Маргариты Викторовны
«Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма
первичных процессов термического разложения энергетических
гетероциклических соединений», представленную к защите на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Среди многочисленных гетероциклических соединений выделяются вещества с высоким содержанием азота. Эти вещества отличаются высокой энтальпией образования и представляют интерес как энергоемкие соединения, которые могут найти применение в качестве экологически чистых, бездымных (не содержащие в продуктах горения HCl) компонентов различных газогенераторов и твердых ракетных топлив. Кроме того, наличие в исследуемых молекулах удлиненной непрерывной цепочки атомов азота позволяет предполагать высокую скорость горения этих соединений, что крайне важно как для компонентов топлив быстродействующих газогенераторов, так и добавок к твердым ракетным топливам, способных влиять на баллистические характеристики топлив. Однако для того, чтобы вещество нашло практическое применение необходимо знать его термическую стабильность, понимать условия его безопасного хранения и транспортировки. В этой связи работа Горн М.В., посвященная квантовохимическим расчетам термодинамических величин и констант скорости элементарных реакций термического разложения полиазотистых соединений, несомненно, эффективно дополняет экспериментальные исследования и является **актуальной**.

Научная новизна работы заключается в установлении механизмов термического разложения различных классов высокоэнергетических соединений, а также в развитии высокоуровневых теоретических подходов для моделирования разложения полиазотистых гетероциклов.

Практическая значимость диссертационной работы Горн М.В. заключается в определении кинетических констант разложения новых энергоемких материалов в ряду азолов, в том числе связанных азо-, азокси- и гидразо мостиками, установление ключевых стадий их термического разложения.

В работе с помощью квантовохимических расчетов устранены существовавшие в литературе противоречия о механизме термолиза 1,5-диаминотетразола, установлен двухстадийный механизм разложения производных тетразола и триазола с азо-, гидразо- и азокси- мостиками, который включает предварительное раскрытие гетероцикла с дальнейшим отщеплением молекулярного азота от интермедиата. На основании высокоуровневых расчетов предложены ранее не рассматривавшиеся в литературе механизмы начальной стадии разложения 3,5-динитропиразола (3,5-ДНП) и 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП).

Публикации и апробация работы. Основное содержание диссертационного исследования изложено в виде 4 статей в высокорейтинговых журналах и докладывалось на российских и международных научных конференциях.

По содержанию работы можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Согласно расчетам автора распад 1,1-азобистриазола и 1,1-азобистетразола начинается с изомеризации гетероцикла, приводящей к раскрытию азольного кольца и последующему разложению интермедиата. Разрыв связи N-N между азольным циклом и двойной связью N=N протекает с более высокой энтальпией реакции и автором был признан кинетически неважным. Однако, необходимо отметить,

что введение азо- или азокси группы в молекулу фуразана, не способного к подобной изомеризации, также приводит к снижению стабильности. Возможной причиной более низкой стабильности азосоединений азолов может служить концертный механизм отщепления азогруппы с одновременным «схлопыванием» азольных радикалов в бисазолы, который автором не рассматривался.

2. При выборе первичного канала разложения 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП) автор ориентировалась на экспериментальные литературные данные ($E_a=52.9$ ккал/моль, $\lg A=23$), полученные в неизотермических условиях. Однако, высокая энергия активации разложения 5-АДП была получена из-за того, что при низких скоростях нагрева вещество разлагалось до плавления, а при высоких скоростях нагрева плавление и разложение протекают одновременно (См. рис. 6.1). Описание Аррениусовской зависимостью констант скорости разложения вещества, полученных в разных физических состояниях, естественным образом приводит к завышению энергии активации. Реальная энергия активации разложения 5-АДП, скорее всего, как и у изомерного 4-амино-3,5-динитропиразола невысока ($E_a=27.7$ ккал/моль) [135] и обусловлена взаимодействием аци-формы нитрогруппы с аминогруппой.

Высказанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают достоинств диссертационной работы Горн М.В. По своей актуальности, новизне и объему полученных результатов, диссертационная работа Горн М.В. соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Горн Маргарита Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доктор химических наук, специальность 2.6.12. «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

профессор, заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева



Синдицкий Валерий Петрович

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Подпись Синдицкого В.П. заверяю:
Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева



Калинина Н.К.

Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2

Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27 E-mail: vps@muctr.ru