

## ОТЗЫВ

**на автореферат диссертационной работы Горн Маргариты Викторовны  
«Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма  
термического разложения энергетических гетероциклических соединений»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и  
взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества**

Представленная к защите диссертационная работа Горн М.В. посвящена изучению кинетики и механизма первичного разложения нескольких групп энергетических гетероциклических соединений, таких как диаминотетразол, 3,5-динитропиразол и 5-аминодинитропиразол, а также бис-производные тетразола и триазола. Геометрия, энергетические барьеры и термодинамические свойства указанных выше молекул были определены на основе теории функционала электронной плотности (M06-2X) или с использованием высокоточных пост-хартри-фоковских методов CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T). Для расчета констант скоростей и их температурных зависимостей использовалась теория переходного состояния. Помимо этого, процессы термоллиза 3,5-динитропиразола и 5-аминодинитропиразола были исследованы современным методом дифференциальной сканирующей калориметрии, в том числе при повышенном давлении.

Актуальность тематики исследований связана с поиском новых термически стабильных и низкочувствительных к внешним воздействиям энергетических соединений с большим содержанием атомов азота. Такие соединения считаются очень перспективными в качестве компонентов ракетного топлива и взрывчатых веществ, поскольку они обладают высокой удельной теплотой образования за счет высокой энергетики N-N и N=N связей в молекулах. К тому же, основным продуктом разложения таких соединений является молекулярный азот, что в современном мире критически важно с точки зрения экологичности.

Научная новизна исследования не вызывает вопросов. Для представленных соединений отсутствуют достоверные экспериментальные данные по кинетическим и термодинамическим свойствам молекул, а имеющиеся в литературе расчетные сведения о константах скорости первичных реакций разложения по большей части опираются на методы теории функционала плотности (например, с функционалом B3LYP), что редко позволяет обеспечить достаточную точность термохимических расчетов. Ошибки многих методов DFT в оценке энергий связи и активационных барьеров реакций разложения крупных энергетических молекул могут достигать 10 и

более ккал/моль, что ведет к ошибкам в константах скорости элементарных химических реакций в несколько порядков величины.

На основе содержания автореферата можно утверждать, что автором получен ряд оригинальных результатов. Среди особенно значимых данных можно отметить:

1. Результаты теоретического исследования механизма первичных реакций разложения 1,5-диаминотетразола, позволившие устранить существовавшие в литературе противоречия.

2. Результаты квантово-химического моделирования первичных реакций разложения бис-тетразолов и триазолов, позволившие установить количественные закономерности процессов разложения в ряду этих соединений, коррелирующие с имеющимися экспериментальными данными об их чувствительности и термостабильности.

3. Результаты расчетов современными высокоуровневыми методами, позволившие эффективно дополнить имеющиеся экспериментальные данные и обнаружить новые, ранее не известные в литературе первичные каналы разложения нитропиразолов, оказавшиеся доминирующими в механизме их разложения, а также обнаружить новые вторичные реакции, которые должны вносить существенный вклад в автокаталитическую природу разложения нитропиразолов.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. В ней комплексно и органично представлены результаты, полученные как с помощью современных высокоточных методов квантовой химии, так и на основе метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Если имелась возможность, результаты полученных в диссертации расчетов и выводов сравнивались с имеющимися в литературе представлениями. В дополнение к этому, все отраженные в диссертации заключения были опубликованы в рецензируемых журналах мирового уровня. Таким образом, все вышесказанное дает возможность подтвердить достоверность и точность представленных в диссертации результатов.

Значимость полученных в данном исследовании результатов крайне важна для широкого класса теоретических и прикладных задач. Более эффективное использование существующих гетероциклических соединений и оптимизация поиска новых энергетических молекул невозможна без точного знания их термодинамических и кинетических свойств. Также, например, эти сведения крайне важны для разработки химико-кинетических моделей горения и взрыва энергетических соединений.

Результаты диссертации прошли хорошую апробацию на российских и международных конференциях. Значимость обсуждений и выводов подтверждается достаточным количеством публикаций в рецензируемых международных и российских научных журналах (4 статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus).

Рассмотренный автореферат написан ясно и последовательно, его объем вполне достаточен для понимания выполненных исследований. Содержание автореферата подтверждает высокую квалификацию автора и позволяет утверждать, что



диссертационная работа «Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма термического разложения энергетических гетероциклических соединений» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее 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.

Яценко Павел Иванович

кандидат физико-математических наук  
специальность 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника  
инженер-исследователь лаборатории №19 неравновесных процессов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного  
института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН),  
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2,  
тел. (495) 483-19-66  
Электронная почта: [pavelyatcenko@yandex.ru](mailto:pavelyatcenko@yandex.ru)  
10 декабря 2022 г.

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

Подпись Яценко П. И. заверяю.  
Ученый секретарь ОИВТ РАН д.ф.-м.н.  
10 декабря 2022 г.



Амиров Равиль Хабибулович

125412, г. Москва, Ижорская ул. 13, стр. 2,  
(495) 485-90-09  
[amirovravil@yandex.ru](mailto:amirovravil@yandex.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН)  
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2