

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Мельникова Игоря Никитича «Кинетика и механизм термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений по данным термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Мельникова Игоря Никитича посвящена исследованию кинетики быстропротекающих процессов в химически реагирующих системах и изучению механизма термического разложения перспективных энергетических материалов (ЭМ) с применением современных методов термического анализа и квантовохимического моделирования. Основное внимание в работе уделено построению кинетических моделей термического разложения высокоэнергетических нитросоединений с применением современных методов измерения и опытных данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), а также моделированию начальных каналов разложения с использованием высокоточных квантовохимических расчетов и верификации теоретических методов расчета термодинамических величин, которые необходимы в оценке энергетического потенциала разрабатываемых гетероциклических С- и N-нитросоединений.

### **1. Актуальность темы диссертации.**

Нитросоединения составляют структурную основу большинства высокоэнергетических материалов военного и промышленного назначения и находят применение в качестве компонентов взрывчатых смесей, ракетных топлив и порохов. При их инициировании, горении или детонации протекают окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся выделением значительного количества аккумулированной энергии. Создание новых высокоэнергетических соединений и материалов, обладающих оптимальной энергетической эффективностью, высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям, является актуальной задачей в настоящее время. Одним из перспективных подходов к поиску новых и практически важных высокоэнергетических составов является синтез гетероаннелированных соединений, молекулярная структура которых состоит из различных пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов. Комбинирование различных гетероциклических фрагментов в молекулярной структуре соединений позволяет создавать ЭМ с улучшенными энергетическими характеристиками и свойствами.

В данной диссертационной работе рассмотрены методы исследования термической стабильности и квантовохимические расчеты перспективных нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений (1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазола (ВСНМХ), 1,4-динитрогликолурила (DINGU), 1,3,4,6-тетранитрогликолурила (TNGU), 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиридина (DNTP) и 5,7-динитробензотриазола (DBT)) при атмосферном и повышенном давлении, изучены их кинетика процессов и механизм термического разложения с целью последующего применения термодинамических параметров в решении математических моделей и прогнозировании скорости горения ЭМ.

### **2. Общая характеристика диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав с заключением и списком

используемой литературы, включающих анализ материалов исследования по тематике работы, методики термокинетических измерений и расчетов, результаты исследования и основные выводы по работе. Общий объем диссертации составляет 152 страницы машинописного текста и содержит 58 рисунков и 20 таблиц. Список литературы включает 278 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, продемонстрирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Приведены методы исследования, выносимые на защиту положения, сведения об апробации результатов и публикациях автора по теме диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором указаны характеристики различных энергетических материалов, рассмотрены особенности их термического разложения в различных агрегатных состояниях, систематизированы литературные данные об энергетических свойствах, термодинамике, кинетике и механизме термического разложения исследуемых гетероциклических соединений. Особое внимание уделено экспериментальным методам исследования термической стабильности ЭМ и подходам квантовохимического моделирования, применяемым в описании механизмов реакций.

Во второй главе приведены используемые в работе экспериментальные и теоретические методы исследования. В параграфе 2.1 описан порядок проведения термоаналитических измерений и обработки результатов, термокинетических расчетов, а также процедура определения энтальпии сублимации. В параграфе 2.2 приведен алгоритм изучения начального механизма термического разложения с использованием методов квантовохимического моделирования, а также описаны теоретические методы расчета газовой энтальпии образования и энтальпии сублимации.

В третьей главе представлены результаты измерений и установленные закономерности термического разложения бициклических нитраминов. В параграфе 3.1 обсуждается построение формально-кинетической модели термического разложения бициклооктогена в разбавленном растворе дибутилфталата с использованием результатов измерения ДСК, квантовохимическое моделирование молекулярной структуры, первичных и вторичных каналов разложения. В механизме термического разложения рассмотрены общепринятые каналы для нитраминов, а также не обсуждавшиеся ранее в литературе бимолекулярные реакции. Предложен начальный механизм разложения. Параграф 3.2 посвящен исследованию термического разложения 1,4-динитрогиколурилы и 1,3,4,6-тетранитрогликолурилы. На основе термоаналитических измерений построены формально-кинетические модели твердофазного термического разложения, которые учитывают изотермические и неизотермические данные. Эксперименты дополнены результатами квантовохимического моделирования каналов разложения. Для бициклических нитраминов установлен механизм термического разложения, начинающийся с реакции радикального разрыва связи N-NO<sub>2</sub>. Далее первичные радикалы R1 либо взаимодействуют с молекулой исходного нитрамина, что наиболее вероятно при низких температурах и высоких концентрациях реагента, либо претерпевают мономолекулярный распад при температуре выше изокинетической.

В четвертой главе представлены результаты исследования термического разложения ароматических нитросоединений. В параграфе 4.1 обсуждаются

результаты измерений для 6,8-динитро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиридина. В исследовании кинетики термического разложения применен метод ДСК высокого давления, позволяющий подавить испарение образца и изучать его термолиз, который описывается моделью с двумя глобальными стадиями. В ходе квантовохимического моделирования установлено, что доминирующей реакцией в диапазоне экспериментальных температур является радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub>. В параграфе 4.2 исследовано термическое разложение 5,7-динитробензотриазола. По данным экспериментов ДСК при повышенном давлении построена кинетическая модель термолиза. Методами квантовохимического моделирования исследованы таутомеры, реакции их взаимных превращений и первичные каналы разложения. Установлено, что в первичном механизме конкурируют радикальный разрыв связи C-NO<sub>2</sub> и двухстадийное молекулярное отщепление N<sub>2</sub>.

В пятой главе представлены результаты тестирования точности современных теоретических методов расчета термодинамических величин и значения стандартной энтальпии образования изучаемых в главах 3 и 4 энергетических материалов, установленные с помощью комбинации термоаналитических экспериментов и высокоточных квантовохимических расчетов. По результатам тестирования методов расчета газовой энтальпии образования и энтальпии сублимации предложена эффективная методика для компьютерного скрининга новых ЭМ.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе.

### **3. Достоверность и научная новизна результатов диссертации.**

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается применением современных высокочувствительных приборов и методов термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещенная с термогравиметрией (ДСК/ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) при повышенном давлении), обеспечивающих высокую степень воспроизводимости экспериментальных результатов; методов термокинетического моделирования (метода Киссинджера, изоконверсионного метода Фридмана и кинетического анализа) для определения кинетических параметров термического разложения и прогнозирования термической стабильности; надежных и апробированных методов современных высокоуровневых квантовохимических расчетов; а также анализом полученных в работе результатов и сравнением их с опубликованными материалами исследований; апробацией материалов диссертационного исследования на научных конференциях и семинарах.

Научная новизна. С применением современных высокочувствительных методов термического анализа и опытных данных построены кинетические модели термического разложения исследуемых ЭМ и установлены эффективные кинетические триплеты (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и формальная кинетическая модель). В ходе расчетов и высокоточного квантовохимического моделирования установлены первичные реакции термического разложения, активационные барьеры и константы скорости для исследуемых гетероциклических C- и N-нитросоединений. Достоверно установлены энергии связи N-NO<sub>2</sub> и C-NO<sub>2</sub> и первичные высокотемпературные процессы термолиза в газовой фазе соединений BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT. Впервые изучены вторичные каналы разложения BCHMX, DINGU и TNGU

демонстрирующие, что бимолекулярная реакция первичного аминильного радикального продукта с исходной молекулой нитрамина является наиболее вероятным путем вторичных реакций термоллиза. С применением расчетных и экспериментальных методов установлены достоверные значения энтальпии образования исследуемых гетероциклических С- и N-нитросоединений в газовой и конденсированной фазах.

#### **4. Значимость результатов для науки и практики.**

Результаты исследования имеют теоретическую и практическую значимость в совершенствовании методик исследования кинетики и механизма физико-химических процессов с применением высокоточного термокинетического анализа, установления кинетических и термодинамических параметров новых синтезированных и существующих высокореакционных соединений и энергетических материалов, используемых в качестве компонентов взрывчатых смесей, ракетных топлив или порохов. Полученные кинетические закономерности позволяют прогнозировать характеристики и термическое поведение высокоэнергетических гетероциклических соединений в различных условиях теплового инициирования. Предложенные кинетические модели, основанные на измеренных опытных данных в изотермических условиях нагрева, позволяют расширить температурный интервал прогнозирования и повысить точность расчетов. Установленные константы скорости первичных реакций термоллиза ВСНМХ, ДИНГУ, ТНГУ, ДНТП и ДБТ в газовой фазе позволяют определить условия инициирования, термоллиза, горения и взрыва в составе высокоэнергетических материалов и твердых ракетных топлив.

#### **5. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, выносимых на защиту.**

Обоснованность результатов диссертационного исследования, выносимых на защиту положений и основных выводов обеспечивается современным уровнем и непротиворечивостью исходных теоретических положений, применением надежных и апробированных методов термокинетических измерений и установления кинетических параметров термического разложения ЭМ, методов моделирования первичных и вторичных каналов разложения в квантовохимических расчетах, корректной интерпретаций полученных результатов. Развиваемые автором представления о кинетике и закономерностях термического разложения исследуемых высокоэнергетических соединений не противоречат современным представлениям о рассматриваемых явлениях. Обоснованность научных положений и выводов исследования подтверждается сопоставлением собственных результатов с опубликованными данными научной литературы.

#### **6. Полнота опубликования результатов исследования.**

Публикации по теме диссертации содержат основные результаты исследования, представленные в диссертационной работе. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в высокорейтинговых международных рецензируемых научных изданиях, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации.

#### **7. Автореферат.**

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию и материалам диссертации, сведения о публикациях автора, представленные на стр. 10 рукописи диссертации, указаны в конце автореферата. Представлены

основные результаты термокинетических исследований, возможные реакции термического разложения гетероциклических соединений, анализ точности прогнозирования термохимических величин, основные выводы и список публикаций, содержащий статьи и материалы докладов конференций по тематике диссертационной работы.

#### **8. Замечания по диссертационной работе.**

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В работе изучено термическое поведение соединений из группы вторичных взрывчатых веществ гетероциклической структуры (BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP, DBT), интенсивное выделение аккумулированной энергии которых осуществляется в быстропротекающих окислительно-восстановительных реакциях при горении или детонации ЭМ. При этом в экспериментальном исследовании применялся синхронный термический анализ ДСК/ТГ и высокочувствительная калориметрия ДСК, в которых в ходе опытов устанавливались оператором относительно невысокая постоянная скорость нагрева исследуемых образцов (от 0.2 до 20 К/мин.) и определенный объемный расход инертной среды. Возможно, обоснование выбора устанавливаемых в опытах скорости нагрева и расхода газовой среды в термических анализаторах, необходимости использования нескольких скоростей нагрева в кинетическом анализе улучшило бы качество материалов работы, связанных с описанием методики исследования в параграфе 2.1 Термоаналитические эксперименты.

2. Информация о механизме реакции полезна как при разработке, так и при интерпретации многоступенчатых кинетических моделей. Как правило, многоступенчатые кинетические исследования всегда выигрывают от получения информации о механизме реакций. Проводились ли в работе дополнительные анализы, например, ИК-спектроскопия и масс-спектрометрия, для исследуемых гетероциклических соединений и ЭМ, которые позволили бы верифицировать результаты квантовохимического моделирования при изменении распределения продуктов газовой фазы в химически реагирующих веществах и выявить сведения о стадиях реакций, участвующих в общем процессе термического разложения веществ?

3. В выводе к обзорной главе (стр. 44) фраза «Объекты исследования данной работы также исследованы слабо», на мой взгляд, не совсем корректна, так как в данном выводе далее сообщается, что в опубликованных ранее материалах имеются существенные расхождения в установленных значениях термохимических величин, противоречия в кинетике и начальном механизме разложения бициклических нитраминов BCHMX, DINGU и TNGU.

4. В параграфе 3.1 представлены сведения о термическом разложении бициклооктогена в растворе дибутилфталата, тогда как распад нитрогликольбурилов исследован в твердой фазе, а термолиз С-нитросоединений – в расплаве. При этом в тексте диссертации не обоснован выбор растворителя и необходимость проведения термического анализа бициклооктогена в растворе, нитрогликольбурилов и С-нитросоединений – без раствора.

5. В рисунках 9 и 11 автореферата диссертации представлены графические данные ДСК/ТГ измерений в небольшом масштабе и многие информационные подписи имеют меньший шрифт в сравнении с основным текстом, что затрудняет просмотр материалов.

## 9. Общая характеристика диссертационной работы.

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости представленных результатов исследования и общей положительной оценки работы. Диссертация содержит решение важной для химической физики задачи: развитие теоретических представлений о механизме и кинетических параметрах термического разложения перспективных нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений. Считаю, что диссертационная работа «Кинетика и механизм термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений по данным термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов» 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, Мельников Игорь Никитич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Коротких Александр Геннадьевич

доктор физико-математических наук, доцент

специальность 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика

экстремальных состояний вещества,

профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова

Инженерной школы энергетики ФГАОУ ВО НИ ТПУ

Адрес: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел. 8-382-270-1777, вн. 1680,

E-mail: korotkikh@tpu.ru

04 июня 2026 г.

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

Подпись Коротких А.Г. заверяю

Ученый секретарь НИ ТПУ,

к.г.-м.н.

В.Д. Новикова

