

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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

Актуальность исследования. Диссертационная работа Мельникова И.Н. посвящена теоретико-экспериментальному исследованию важнейших свойств энергетических материалов, определяющих их термическую стабильность, кинетику и механизм термического разложения. Данное исследование является актуальным и крайне востребованным как для фундаментальной науки (понимание механизмов термического разложения), так и для прикладных задач (создание новых взрывчатых веществ и топлив). Актуальность обусловлена реальным спросом на энергетические материалы с улучшенными свойствами, а именно оптимальным сочетанием энергетической эффективности, высокой термической стабильности и низкой чувствительности к механическим воздействиям. Следует подчеркнуть, что в качестве объектов исследования автор выбирает современные, наиболее перспективные и синтетически доступные гетероаннелированные соединения, состоящие из пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов.

Научная новизна исследования. С помощью современных высокочувствительных методов термического анализа и высокоточных методов квантовохимического моделирования:

Впервые установлены эффективные кинетические триплеты и построены формально-кинетические модели термического разложения перспективных гетероциклических C- и N-нитросоединений (BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT). Кинетические параметры для TNGU, DNTP и DBT получены впервые, для BCHMX и DINGU – существенно уточнены;

Впервые проведено высокоточное моделирование областей поверхности потенциальной энергии для элементарных реакций разложения DINGU, TNGU, DNTP и DBT с использованием метода DLPNO-CCSD(T). Достоверно установлены энергии связей N-NO₂ и C-NO₂, а также первичные процессы термолита. Для DNTP и DBT впервые установлены изокINETические температуры конкурирующих каналов разложения. Для исследуемых C- и N-нитросоединений определены константы скорости первичных реакций в газовой фазе;

Достоверно установлено, что для BCHMX, DINGU и TNGU наиболее вероятным путём вторичных реакций является бимолекулярное взаимодействие первичного аминильного радикала с исходной молекулой нитрамина;

Протестированы и рекомендованы полуэмпирические и эмпирические методы оценки энтальпии образования и сублимации исследуемых энергетических материалов, а также высокоскоростного скрининга новых энергетических материалов, оптимальные по соотношению затрат и точности;

Впервые с помощью комбинации высокоточных квантовохимических методов (W1-F12, W2-F12) и модифицированного термогравиметрического метода определены достоверные значения энтальпии образования исследуемых соединений в газовой и конденсированной фазах.

Практическая значимость. Полученные автором результаты носят прогностический характер. Так, установленные кинетические закономерности позволяют предсказывать термическое поведение исследованных соединений в различных условиях теплового нагружения и в широких температурных интервалах, а рекомендованные методы скрининга дают инструмент для целенаправленного поиска новых энергетических материалов.

Полученные кинетические характеристики, такие как константы скорости первичных реакций термолита BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT в газовой фазе, а также впервые выявленные вторичные каналы разложения N-нитросоединений, позволяют установить процессы, инициирующие термолит, прогнозировать устойчивость горения и переход горения в детонацию.

Степень обоснованности и достоверности результатов. В работе используются современные высокочувствительные приборы и методы термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещенная с термогравиметрией, дифференциальная сканирующая калориметрия при повышенном давлении), обеспечивающие высокую степень воспроизводимости экспериментальных сигналов. Применяются усовершенствованные подходы термокинетического моделирования, а также современные методы высокоуровневых квантовохимических расчетов. В сочетании с критическим анализом и сравнением с литературными данными такой комплексный подход обеспечивает обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов.

Публикации, автореферат. Материалы диссертации вошли в 4 статьи, опубликованные в высокорейтинговых международных рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованные ВАК. Основные результаты докладывались и обсуждались на 12 российских и международных научных конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Основное содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания методики, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 152 страницах, содержит 58 рисунков и 20 таблиц. Список литературы содержит 278 источников.

Глава 1 посвящена подробному литературному обзору, в котором рассмотрены характеристики энергетических материалов, закономерности их термического разложения в различных агрегатных состояниях; энергетические свойства, термохимия, механизм и кинетика термического разложения исследуемых соединений. Дано описание современного состояния исследований механизма термолиза гетероциклических энергетических материалов и прогнозирования стандартной энтальпии их образования методами квантовохимического моделирования. Представлено краткое описание основных принципов современных методов квантовохимических расчетов, используемых

для моделирования каналов разложения и определения термохимических величин. В конце дано заключение по литературному обзору и обоснование необходимости проведения систематического исследования по теме диссертации. Литературный обзор построен грамотно и последовательно, а также дает исчерпывающее представление о предмете и методах исследования.

В главе 2 приводится описание экспериментальных и теоретических методов исследования. Представлены термоаналитические методики, способ расчёта энтальпии сублимации, а также квантовохимические подходы (DLPNO-CCSD(T)//M06-2X, W1-F12, W2-F12, AIQM1) для моделирования механизмов разложения, оценки влияния среды и прогнозирования термохимических параметров.

Главы 3 и 4 посвящены результатам исследования термического разложения бициклических нитраминов (бициклооктагена и нитрогликольурилов) и ароматических нитросоединений (динитротриазолопиридина и динитробензотриазола). Приведены подробные исследования кинетики термического разложения при атмосферном давлении (для бициклических нитраминов) и при повышенном давлении (для ароматических нитросоединений), молекулярной структуры и изомерного анализа исследуемых соединений. Изучены первичные и вторичные каналы разложения, а также первичные каналы в модельных растворах.

Глава 5 посвящена тестированию точности методов прогнозирования термохимических величин и определению стандартной энтальпии образования исследуемых энергетических материалов.

В заключении сформулированы основные выводы и представлены наиболее значимые результаты диссертационной работы, которые отражены в 5 пунктах.

Замечания по диссертационной работе:

1. Замечание по представлению иллюстративного материала: рекомендуется приводить рисунки или таблицы как можно ближе к месту их первого упоминания в тексте; в таблице 16 желательно вновь привести вид уравнений 98-100.

2. Имеется ряд опечаток: на странице 4 в перечне сокращений и на странице 5 в объектах исследования должно быть написано «1,4-динитрогликолурил»; на странице 22 в предпоследнем абзаце должно быть написано «наиболее»; на странице 26 в первом абзаце не указана единица измерения «...в которых исследуются образцы массой от 30 до 1 кг.»; на странице 33 во втором абзаце должна быть ссылка на уравнение (5) а не (4); на странице 50 в третьем абзаце должно быть написано «с учетом критерия Байеса».

3. Есть неудачные выражения. Например, на странице 7 «Предложенные кинетические модели *получены* с использованием экспериментальных данных, *полученных* в изотермических условиях и при нагревании с постоянной скоростью...»; на странице 23 в первом предложении «более подробнее» звучит избыточно, правильнее написать «подробнее» или «более подробно».

4. На рисунке 11 и в тексте структуры ВСНМХ **1** и **2** по определению не могут быть конформерами. Лучше сразу называть их изомерами, ведь далее они называются *цис*- и *транс*-изомерами – это правильно, так как они стереоизомеры, переход между которыми требует разрыва химических связей или полного разрушения, тогда как переход между конформерами обычно происходит легко. Также ошибочно причислять к конформерам структуры **3a-3c** и изомерные им **4a-4c** на рисунке 25 и в тексте. Эти соединения являются структурными изомерами: у них разный порядок соединения атомов. Более того структуры под **b** и **c** – это не 1,4-динитрогликолурил (обозначаемый DINGU), а 1,3- и 1,6-динитрогликолурил, соответственно. Поскольку строение *цис*- и *транс*-изомеров, а тем более структурных изомеров сильно различается, то ожидаемы и различия в свойствах, что и наблюдается в полученных значениях энтальпий и других характеристик. Следует осторожнее относиться к правилам, определяющим тип изомера.

Вопросы по диссертации:

1. Функционал M06-2X используется для оптимизации геометрии стационарных точек на ППЭ. Этот функционал действительно на ряде тестовых наборов даёт хорошие результаты, которые превосходят или сопоставимы с

результатами функционалов PBE и B3LYP. Однако его чрезмерная «запараметризованность», подобранная под конкретный набор реакций, может давать непредсказуемые результаты на реакциях и соединениях, по которым параметризация не проводилась. Поэтому использовать такие функционалы нужно с осторожностью. В литературном обзоре указывается на высокую точность M06-2X по сравнению с B3LYP и PBE, однако эта точность показана на тестовом наборе BH76 (76 реакций переноса протонов и тяжёлых атомов), который не охватывает все типы реакций на путях разложения исследуемых соединений. В главе 5 результаты расчётов электронной структуры методами B3LYP и M06-2X оказываются схожими. В связи с этим возникает вопрос: в чём заключается преимущество M06-2X перед B3LYP?

2. В разделе 2.2 при описании алгоритма квантовохимических расчетов указано, что «Корректность локализации всех переходных состояний подтверждалась с использованием стандартной процедуры внутренней координаты реакции (IRC), состоящей в градиентном «спуске» из седловой точки к реагентам и продуктам реакции [234].». Возникает небольшой уточняющий вопрос: спуски проводились из всех перебираемых для отдельных стадий переходных состояний или только из наиболее выгодного?

3. На странице 55 в последнем абзаце в формуле не совсем понятно, что обозначает j -ый коэффициент, только продукты? Также не понятно, H_0 – это стандартная энтальпия при 298K или энтальпия при 0K?

4. На рисунках реакционных профилей, полученных для газовой фазы, представлены значения относительных энтальпий. Учитывался ли энтропийный вклад? Он может быть значительным, например, при образовании комплекса из нескольких частиц или, наоборот, при его распаде. При построении реакционных профилей в растворе значения представлены в единицах свободной энергии Гиббса. Почему в этом случае возникла необходимость учета энтропии?

5. В методической части указано, что при моделировании в растворителе дополнительно проводился расчет в рамках модели РСМ. Требуется уточнение: проводилась ли оптимизация геометрии и расчет колебательных поправок в модели

РСМ или только расчет энергии сольватации в точке? Если термодинамические поправки рассчитывались в газовой фазе, то как учитывалась потеря энтропии при переходе из газа в раствор?

6. При моделировании первичных каналов разложения в растворителе для различных растворителей использовались соответствующие им диэлектрические проницаемости. Менялся ли масштабирующий множитель (α), который увеличивает радиус атомов молекулы растворенного вещества, препятствуя приближению растворителя вплотную к молекуле? Например, для объемной молекулы ДМСО рекомендуется использовать $\alpha = 1,35$ вместо принятого по умолчанию $\alpha = 1,1$.

7. На реакционных профилях (например, рисунки 15 и 16) образуются устойчивые предреакционные комплексы С1 и С4. Почему активационные барьеры рассчитываются не от них? Что означает термин «эффективный барьер»?

8. Сопоставлялись ли кинетические параметры термического разложения исследуемых соединений, полученные из квантовохимического расчета, с данными моделей, построенных по результатам ДСК и ТГА?

Указанные вопросы и замечания носят скорее уточняющий или расширяющий характер и не затрагивают сути выводов, выносимых на защиту. Диссертация оставляет благоприятное впечатление, написана грамотным языком, хорошо структурирована; представлен подробный и исчерпывающий литературный обзор. Выполнен большой объем работы, результаты ясно и четко изложены. Достоинством работы, несомненно расширяющим её значимость и достоверность, является использование комплексного, хорошо продуманного теоретико-экспериментального подхода.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация Мельникова И.Н. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, она соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно, атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического

превращения (п. 1 паспорта специальности), пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул (п. 2), поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности (п. 5), строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций (п. 6), связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения (п. 7).

Заключение. Диссертационная работа «Кинетика и механизм термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений по данным термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов» соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 824 от 24 сентября 2013г. (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
кандидат химических наук, доцент,
в.н.с. лаборатории квантовохимического
моделирования молекулярных систем
Орел Владимир Борисович
Контактные данные:

тел.: 7(908)6619228, e-mail: orelv@isu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 – Физическая химия (1.4.4 – Физическая химия)

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»

664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д.1

05.06.2026

