

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность темы диссертации

Диссертация М.В. Горн посвящена численному исследованию термического разложения энергетических гетероциклических соединений, таких как диаминотетразол, бис-производные тетразола и триазола, а также 3,5-динитропиразол и 5-амино-3,4-динитропиразол, с использованием высокоточных квантовохимических расчетных методов и развитых кинетических подходов (теории переходного состояния). Поиску стабильных и низкочувствительных к внешним воздействиям энергетических соединений будет приковано внимание многих исследований еще многие десятилетия в силу их важности во многих областях применения, включая специальные.

Существенным недостатком кинетических моделей, описывающих скорости термического разложения, является отсутствие сведений о механизмах распада и кинетических константах для большого числа процессов, ведущих к конечным продуктам. Экспериментальные исследования для таких процессов затруднены из-за сложности воспроизведения условий процесса распада, сопровождаемого выделением большого количества энергии с возбуждением высоколежащих энергетических уровней промежуточных соединений и продуктов реакций. Множественные реакционные пути, включающие в себя десятки интермедиатов, трудно поддаются экспериментальному исследованию. С другой стороны, современные квантово-механические расчётные методы являются мощным инструментом для нахождения структурных и энергетических характеристик промежуточных соединений и переходных комплексов на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) реагирующих систем. На основе полученных данных строятся реакционные пути и рассчитываются константы скоростей реакций с использованием развитой теории переходного состояния. Результаты таких исследований пополняют базы данных кинетических констант, в том числе, для процессов термического распада азотосодержащих соединений.

Таким образом, **актуальность работы и научная новизна** диссертационной работы Горн Маргариты Викторовны заключается в определении механизмов и кинетических констант для процессов термического разложения новых классов высокоэнергетических соединений, представляющих практический интерес. Развита новая методика исследования механизмов термического разложения энергетических соединений с использованием современных высокоуровневых методов квантовой химии с целью получения термодинамических и кинетических данных с точностью, сравнимой с экспериментальной. Также впервые установлены механизмы разложения

диаминотетразола, бис-производных тетразола и триазола, каналы разложения нитропиразолов, обнаружены реакционные пути, определяющие автокаталитическую природу разложения нитропиразолов.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методики исследования, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Работа выполнена в объеме 121 стр. печатного текста и 39 рисунков. Библиография включает 244 наименований.

Во введении представлена актуальность исследования, поставлена цель работы и описаны основные задачи, отражена научная новизна, обосновывается теоретическая и практическая значимость диссертации, а также выдвинуты основные защищаемые положения.

В первой главе сделан обширный литературный обзор по разработкам перспективных энергетических материалов (ЭМ). Обсуждается большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых приведены кинетические и термодинамические данные по процессам термического разложения ЭМ. Во второй части главы приводится обзор современных методов квантовой химии для количественного определения энергетики локальных экстремумов на ППЭ, отражающих химические превращения реакционных систем. Основной упор в обзоре делается на описании методов исследований, используемых в диссертационной работе.

Во второй главе диссертации приводятся методы теоретических исследований. Как и во многих других работах для оптимизации геометрий реагентов, промежуточных и переходных состояний, а также продуктов реакций привлекалась теория функционала плотности, реализованная в методе M06-2X с базисным набором 6-311++G(2df,p). Энергии нулевых колебаний, частоты колебаний и поправки к энтальпии и свободной энергии Гиббса рассчитывались тем же методом M06-2X.

Электронная энергия в полученной геометрии уточнялась с помощью вариаций метода связанных кластеров CCSD(T), являющегося в настоящее время «золотым» стандартом квантово-химических расчетных подходов. Для небольших соединений была использована явно коррелированная версия CCSD(T)-F12, для систем большего размера привлекалась локальная версия метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T) с базисным набором aug-cc-pVQZ.

Термодинамические потенциалы вычислялись стандартными подходами гиббсовской статистики с использованием электронной энергии, колебательных частот и моментов инерции молекул, полученных вышеупомянутыми квантовохимическими методами. Константы скоростей мономолекулярных реакций рассчитывались с привлечением теории переходного состояния. В этой же главе было осуществлено тестирование расчетных методов на геометрии фураза, энергиях атомизации набора схожих по структуре соединений, барьерах реакций разложения тетразола. Сделан вывод, что метод M06-2X обеспечивает приемлемую точность расчетов геометрии, а методы CCSD(T)-F12 и DLPNO-CCSD(T) позволяют с необходимой точностью получить электронные энергии. В конце главы описывается

используемый в работе экспериментальный метод исследования кинетики разложения нитропиразолов, а именно, дифференциальная сканирующая калориметрия.

В третьей главе приводятся результаты исследований термического разложения 1,5-диаминотетразола (ДАТ). Найдены возможные таутомерные формы ДАТ и пути их взаимных превращений, а также их геометрии и термодинамические свойства. Выявлены всевозможные каналы разложения всех таутомеров ДАТ и рассчитаны зависимости констант скорости элементарных реакций. Анализ результатов позволил выявить наиболее выгодные реакции мономолекулярного распада.

С использованием подхода РСМ (Polarizable Continuum Model) изучено влияние среды на разложение изомеров ДАТ, рассмотрены каналы распада в димерах. В конце главы приводятся основные выводы, проводится сравнение полученных результатов с литературными данными.

Результаты исследования термического разложения бис-производных тетразола и триазола приводятся в **четвертой главе** диссертации. Было показано, что наиболее выгодный канал разложения бис-производных тетразола включает раскрытие тетразольного цикла с последующим отрывом молекулы N_2 . Приводятся аррениусовские параметры эффективных констант скорости доминирующих каналов термического разложения для всех исследуемых бис-соединений. Установлены корреляции структуры соединений с данными об их стабильности и чувствительности. Показана возможность быстрой оценки кинетической стабильности в ряду схожих по структуре соединений путем расчета энтальпии азидного интермедиата.

В главах пять и шесть приводятся данные по термическому разложению 3,5-динитропиразола и 5-амино-3,4-динитропиразола (5-АДП), соответственно. В начале каждой из глав приводятся результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с определением экспериментальных значений пиков и кинетических параметров. Расчетными методами были определены наиболее энергетически выгодные каналы разложения на построенных профилях ППЭ реакций, энтальпии активации и аррениусовские параметры для констант скоростей газофазных реакций разложения. Для 3,5-динитропиразола автором проведены эксперименты методом ДСК при повышенном давлении для подавления испарения, проведен кинетический анализ данных. Расчеты показали, что стандартные реакции, предполагаемые для нитропиразолов в литературе, энергетически не выгодны. Обнаружен новый канал разложения, протекающий через 1,5-сигматропный сдвиг атома водорода с последующими реакциями элиминирования молекулярного азота и радикала $\bullet NO_2$. Для 5-АДП экспериментально наблюдался сильно автокаталитический характер разложения. Впервые установлено, что среди первичных реакций разложения 5-АДП доминирует канал с двойным последовательным сигматропным сдвигом атома водорода с последующим отрывом NO_2 . Обнаружена реакция присоединения первичного пиразолильного радикала к исходному 5-АДП, вносящая вклад в автокаталитический характер разложения 5-амино-3,4-динитропиразола.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что выявленные

механизмы разложения изучаемых соединений позволят в будущем ускорить синтез новых устойчивых энергетических соединений. Кинетические и термодинамические данные, полученные в диссертации, найдут применение в разработках энергетических установок различного назначения на стадии проектирования.

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

Диссертация написана ясным языком, с использованием принятой терминологии, оформление диссертации замечаний не вызывает.

Содержание диссертации в достаточной степени отражено в публикациях автора, по теме диссертации опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых журналах: Phys. Chem. Chem. Phys., J. Phys. Chem. A и Thermochim. Acta. Основные результаты, полученные автором диссертационной работы, были представлены на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания и предложения**:

1. В диссертации на стр. 90 отмечается, что «Сравнение аррениусовских параметров реакции первого порядка, полученных в ДСК эксперименте, а именно, $\lg A = 14.5$, $E_a = 47$ ккал/моль, с полученными расчетными величинами $\lg A = 13.7$, $E_a = 60.7$ ккал/моль, демонстрирует заметное расхождение». Однако в диссертации не раскрываются причины такого расхождения. В тексте диссертации никак не обсуждается, какие иные экспериментальные подходы позволяют точно определять кинетические характеристики для начальной стадии термического распада.
2. Представленные на рис 6.2 ИК-Фурье спектры газовых продуктов разложения 5-АДП слабо интерпретированы. Например, наблюдаемая в спектре молекула HNCO, нигде не присутствует в качестве продукта распада на многочисленных профилях ППЭ, представленных в главе 6.
3. В работе для уточнения энергий был выбран метод CCSD(T)-F12 с базисным набором VDZ-F12, позволяющим проводить аппроксимации к бесконечному базису. В параграфе 2.4, где тестировались расчетные методы, целесообразно было бы выяснить, как выбор базиса влияет на точность расчетов энергий.

После знакомства с текстом диссертации и выводами также обнаружены некоторые небрежности в тексте:

1. Стр. 90, параграф 5.3, 2 строка: вместо «величинами» должно быть «величинами».
2. Стр. 33, второй параграф, строка 6: Автор для обозначения теории функционала плотности в тексте использует сокращение DFT, однако здесь приведено русское калькирование ДФТ.

Приведенные замечания в целом не меняют общего положительного впечатления о диссертационной работе, которая выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью и является самостоятельной и законченной научно-квалификационной исследовательской работой.

Считаю, 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 текущей 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.

Официальный оппонент

Аязов Валерий Николаевич

доктор физико-математических наук, специальность

01.04.21 – лазерная физика,

доцент, директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН).

443110, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

Тел. +7 (846) 334-39-18,

Электронная почта: azyazov@fian.smr.ru

25.11.2022 г.



Аязов В. Н.

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

Подпись д.ф.-м.н, доцента В.Н. Аязова

Подтверждаю

Ученый секретарь Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

25.11.2022 г.



Майорова А.М.