

## 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**

Высокоэнергетические гетероциклические соединения широко используются на практике, например, как компоненты ракетного топлива или взрывчатые вещества. Их свойства непосредственно определяются механизмом их разложения. Однако, детальное установление всех реакций этого механизма с помощью экспериментальных методов практически невозможно из-за разнообразия и скорости протекающих при этом процессов.

Таким образом, детальное изучение первичных процессов механизмов разложения высокоэнергетических гетероциклических соединений зачастую возможно только с использованием теоретических подходов.

Использование высокоуровневых теоретических подходов для моделирования процессов разложения высокоэнергетических гетероциклических соединений разных классов, для которых отсутствуют достоверные экспериментальные данные, определяет актуальность и научную новизну диссертационной работы Маргариты Викторовны Горн. Ею успешно установлены механизмы первичных этапов распада для ряда соединений: для диаминотетразола, для бис-тетразолов и бис-триазолов выявлен ключевой азидный интермедиат, энтальпия образования которого хорошо коррелирует с кинетической стабильностью исходной молекулы, что открывает возможности для *in silico* поиска новых молекул данных классов с заданными свойствами. Для нитропиразолов установлены новые каналы разложения, ранее не обсуждавшиеся в литературе, объяснена автокаталитическая природа разложения 5-аминодинитропиразола.

**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** обоснована актуальность квантовохимического моделирования

стабильности и механизмов термического распада высокоэнергетических гетероциклических соединений. Сформулированы цели и задачи, стоявшие перед диссертантом в ходе выполнения работы. Обоснована научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Приведены положения, выносимые на защиту, публикации автора по теме диссертации.

**В первой главе** сделан очень подробный литературный обзор химии и технологии энергетических соединений, в деталях представлены классы соединений, которые изучались в рамках диссертационной работы. Во второй части главы дан подробный обзор методов квантовой химии и конкретно методов исследований, использованных в работе.

**Во второй главе** диссертации подробно описана методология исследования, расчеты структуры и электронной энергии, учёт энтропийных эффектов, расчеты констант скорости. Проведено тестирование расчётных методов на наборе модельных соединений. Небольшой раздел посвящен экспериментальной методике – дифференциальной сканирующей калориметрии.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию термического разложения 1,5-диаминотетразола. Показаны различные таутомерные формы соединения, реакции их взаимного превращения и первичные реакции их разложения. Рассчитаны константы скорости реакций, получены аррениусовские параметры, предложен механизм разложения.

**Четвёртая глава** диссертации посвящена исследованию термического разложения бис-производных тетразола и триазола. Исследован большой набор соединений подобной структуры, установлены первичные реакции их разложения, показано влияние различных мостиков, заместителей и их положения на термическую стабильность соединений. Где возможно, проведено сравнение с данными о чувствительности соединений, показаны корреляции.

**Пятая глава** диссертации посвящена исследованию термического разложения 3,5-динитропиразола, как экспериментально, так и теоретически. Рассмотрены как стандартные для нитропиразолов реакции, так и ранее никогда не обсуждавшиеся. Установлен механизм разложения.

**Шестая глава** диссертации посвящена исследованию термического разложения 5-амино-3,4-динитропиразола. Показан новый канал разложения, ранее не обсуждавшийся

в литературе, который оказался доминирующим в процессе термоллиза. Помимо первичных реакций рассмотрены вторичные реакции разложения, такие как взаимодействие исходного реагента с радикалом  $\text{NO}_2$  и другими первичными радикальными продуктами. При помощи расчетов удалось обнаружить вторичную реакцию, которая может вносить вклад в автокаталитическую природу разложения 5-АДП.

**Практическая значимость** данной работы заключается в установлении механизмов термического разложения ряда высокоэнергетических веществ с использованием очень надёжного квантовохимического метода, что может быть полезно для изучения существующих и поиска новых соединений. Например, выявлен ключевой азидный интермедиата в разложении бис-тетразолов и бис-триазолов, энтальпия образования которого хорошо коррелирует с кинетической стабильностью исходной молекулы, что открывает возможности для *in silico* поиска новых молекул данных классов с заданными свойствами.

**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 диссертант имеет 4 опубликованные работы, в том числе в таком журнале как Phys. Chem. Chem. Phys. Результаты представлены на всероссийских и международных конференциях.

**Автореферат диссертации** соответствует ее содержанию.

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

1. Первая часть литературного обзора читается сложно из-за отсутствия структур упомянутых химических соединений;
2. На странице 12 при описании взрывной силы упоминается объем  $V_0$ , объем выделенного газа в  $\text{кг}^{-1}$ . Вероятно, есть опечатка в единицах измерения.
3. В тексте подразумевается, что для изучаемых интермедиатов, продуктов и реагентов производился конформационный поиск с целью определения наиболее низкоэнергетического конформера каждой стационарной точки ППЭ. Это делалось вручную или использовалась некая программа для поиска конформаций? Конформационный поиск переходных состояний выполнялся

отдельно или использовались низкоэнергетические конформеры реагентов?

После знакомства с текстом диссертации и выводами вопросов не возникает.

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

Считаю, что диссертационная работа «*Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма первичных процессов 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

**Медведев Михаил Геннадьевич**

кандидат физико-математических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, научный сотрудник, руководитель группы теоретической химии (№24), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел. +7 (916) 293-67-08,

Электронная почта: medvedev.m.g@gmail.com

19.12.2022 г.



Медведев М.Г.

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

Подпись к.ф.-м.н М.Г. Медведева

Подтверждаю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

19.12.2022 г.



Коршевец И.К.