

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор химических наук,

профессор



[Handwritten signature]

Р.А. Козловский

« 03 » июня 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Диссертационная работа И. Н. Мельникова является логическим продолжением цикла работ, проводимых в Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН по определению кинетики и механизма термического разложения и термодинамических параметров широкого круга энергонасыщенных материалов (ЭМ). Одним из перспективных подходов к поиску ЭМ, обладающих оптимальной энергетической эффективностью, является синтез гетероаннелированных соединений, молекулярная структура которых состоит из различных пяти- и шестичленных гетероциклических фрагментов. В связи с этим цель диссертационной работы И.Н. Мельникова, посвященной определению кинетики и механизма термического разложения, а также термодинамических параметров ряда перспективных гетероциклических С- и N-нитросоединений несомненно является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания методики, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка литературы.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены общие закономерности термического разложения энергетических материалов, данные о кинетике термолиза исследуемых соединений, современные методы термического анализа и их применение для определения кинетики и механизма термического разложения, а также современные методы расчета электронной структуры ЭМ. В результате анализа литературных данных автор приходит к выводу, что имеющиеся в литературе данные по кинетике и механизму термического разложения ЭМ не лишены недостатков, которые, как правило, связаны с применением простых, недостаточно точных методов обработки экспериментальных данных, а также использованием недостаточно точных методов расчета электронной структуры соединений. В связи с этим даже для широко исследованных моноциклических нитраминов до сих пор не установлен общепринятый механизм термолиза, а доступные в литературе данные о кинетике и начальном механизме разложения бициклических нитраминов $BCHMX$, $DINGU$ и $TNGU$ противоречивы. Литературные значения термодинамических величин также варьируются в широком диапазоне, что приводит к ошибочной оценке детонационных параметров. Поэтому необходимо детальное исследование этих соединений с применением современных методов термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов.

Описанию методик исследования посвящена глава 2 диссертации. В ней подробно описано проведение термоаналитических экспериментов и квантовохимических расчётов.

Результаты исследований и их обсуждение представлены в виде трёх отдельных глав. Первая часть (глава 3) посвящена исследованию кинетики и

механизма термического разложения бициклических нитраминов, вторая (глава 4) - ароматических нитросоединений (DNTP и DBT).

Приведены результаты высокоточного квантовохимического моделирования областей поверхности потенциальной энергии, соответствующих элементарным реакциям первичного механизма разложения DINGU, TNGU, DNTP и DBT. Установлены энергии связей N-NO₂ и C-NO₂ и первичные высокотемпературные процессы термолита в газовой фазе бициклооктогена BCHMX, нитрогликолурилов DINGU и TNGU, а также ароматических нитросоединений DNTP и DBT, заключающиеся в радикальном разрыве связей N-NO₂ и C-NO₂. Для DNTP и DBT установлены изокинетические температуры конкурирующих радикальных (разрыв C-NO₂ связи) и молекулярных (нитро-нитритная перегруппировка) каналов разложения. Определены константы скорости 5 первичных реакций разложения BCHMX, DINGU, TNGU, DNTP и DBT в газовой фазе, важные для описания глобальных процессов термолита и горения исследуемых энергетических соединений. Рассмотрены вторичные каналы разложения N-NO₂, показано, что таким наиболее вероятным каналом является бимолекулярная реакция первичного аминильного радикального продукта с исходной молекулой нитрамина.

Глава 5 посвящена термохимии исследуемых соединений. В главе изложены результаты тестирования теоретических методов расчета газовой фазной энтальпии образования и прогнозирования энтальпии сублимации ЭМ. Предложена оптимальная методика для компьютерного скрининга новых ЭМ. С помощью комбинации теоретических и экспериментальных методов определены достоверные значения термохимических параметров (энтальпия образования в газовой и конденсированной фазе, энтальпия фазовых переходов) для исследованных соединений.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертационной работы И. Н. Мельникова не вызывает сомнения. Впервые проведено высокоточное квантовохимическое моделирование областей поверхности потенциальной энергии (ППЭ), соответствующих элементарным реакциям первичного механизма разложения DINGU, TNGU, DNTP и DBT. С помощью современных высокочувствительных методов термического анализа построены формально-кинетические модели термического разложения и установлены эффективные кинетические триплеты (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и формальная кинетическая модель). Впервые предложены кинетические модели, для построения которых использованы совместные данные сигналов ТГА и ДСК (в том числе ДСК высокого давления), полученные в изотермических и неизотермических условиях. Кинетические закономерности термического разложения для TNGU, DNTP и DBT определены впервые, а для BCHMX и DINGU – существенно уточнены. Впервые установлены наиболее вероятные вторичные каналы разложения BCHMX, DINGU и TNGU, важные для построения детального кинетического механизма разложения данных соединений.

К практической значимости диссертационной работы И. Н. Мельникова следует отнести то, что полученные кинетические закономерности позволяют прогнозировать термическое поведение исследованных соединений в различных интервалах температуры и различных условиях теплового нагружения. Кроме того, с помощью комбинации расчетных и экспериментальных методов определены достоверные значения энтальпии образования исследуемых соединений в газовой и конденсированной фазах и рекомендованы методы высокоскоростного скрининга новых ЭМ, оптимальные по соотношению вычислительных затрат и точности.

По работе следует сделать ряд замечаний.

1. Автор описал ДСК кривые термоллиза раствора 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазола (ВСНМХ) моделью автокаталитической реакции первого порядка. Сравнение кинетических данных показывает, что автокатализ очень слабый и практически исчезает при скорости нагрева 20 градусов в минуту. Скорее всего, это влияние не полностью растворившегося ВСНМХ.

2. Выбор нитраминов для исследований вполне очевиден – вещества перспективные, есть большое количество публикаций. А вот выбор ароматических нитросоединений удивляет – не совсем понятно, почему они привлекли внимание автора.

3. Тестирование точности метода AIQM1 для прогнозирования стандартной энтальпии образования ЭМ в газовой фазе проведено на тестовом наборе из 256 фуроксанов. Было бы логичнее проводить тестирование на выборке из нитро- и нитраминопроизводных гетероциклических соединений, которые являются объектами исследований в данной работе.

4. В работе утверждается, что метод AIQM1 хорошо подходит для высокоскоростного скрининга перспективных ЭМ, поскольку ошибка в определении энтальпии образования ЭМ 50 кДж/моль приводит к незначительной ошибке в расчетных параметрах детонации: 0.1 км/с для скорости детонации и 0.7 ГПа для давления в точке Чепмена-Жуге. Однако в случае ЭМ, для которых основное выделение энергии в детонационной волне обусловлено энтальпийным фактором, такое утверждение не совсем корректно.

Сделанные выше замечания не снижают хорошего впечатления от диссертационной работы И. Н. Мельникова, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы в химических учреждениях, проводящих исследования в области энергоемких соединений, в частности в ИОХ, ФИЦ ХФ РАН,

институт химической кинетики и горения СО РАН, ИСМАН РАН, а также в учебных курсах на химических факультетах МГУ, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, КНИТУ и других университетов и ВУЗов страны.

Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати и доступны широкому кругу специалистов. Результаты работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа И. Н. Мельникова соответствует всем критериям и требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), в части требований, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, и отвечает паспорту 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 паспорта специальности), поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности (п. 5 паспорта специальности), строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций (п. 6 паспорта специальности), связь химической и физической природы веществ и систем с их термодинамическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения (п. 7 паспорта специальности).

Работа является законченным исследованием, в которой изложены

научно обоснованные подходы и решения по кинетике и механизму термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений, а также по определению их термохимических параметров, имеющие важное значение для определения термической стабильности энергоемких соединений, для построения моделей горения ЭМ, для предсказания детонационных характеристик, а её автор, Мельников Игорь Никитич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв на диссертационную работу И. Н. Мельникова заслушан и одобрен на заседании Ученого Совета ИХТ факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева (протокол № 8 от 01.06.2026).

Профессор кафедры “Химия и технология органических соединений азота”

РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н.

В.В. Серушкин

Подпись Серушкина В.В. подтверждаю

Ученый Секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

Н.А. Макаров

