

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Горн Маргариты Викторовны на тему “Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики и механизма первичных процессов термического разложения энергетических гетероциклических соединений”, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Горн М.В. посвящена изучению механизмов реакций термического разложения полиазотистых соединений на базе тетразола, триазола и пиразола, представляющих интерес в качестве экологически безопасных компонентов взрывчатых составов и твердых ракетных топлив, а также установлению связи между структурой изученных соединений и скоростью разложения.

Для решения поставленных задач диссертант использовал современные методы квантово-химических расчетов и термоаналитическое исследование с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании выполненных расчетов автором предложены механизмы первичных стадий термического разложения 1,5-диаминотетразола, бис-производных тетразола и 1,2,3-триазола, 5-амино-3,4-динитропиразола, обнаружены новые, не описанные в литературе каналы термоллиза изученных веществ, рассчитаны эффективные кинетические параметры.

Цель работы является актуальной, поскольку методы квантово-химического моделирования позволяют существенно расширить возможности оценки вероятных путей развития реакции, полученных на основании экспериментальных методов исследования механизма реакций. К тому же экспериментальные методы являются трудоемкими и ввиду больших скоростей разложения не всегда позволяют выявить промежуточные нестабильные соединения и все стадии сложного химического процесса, приводящего от исходных веществ к конечным продуктам.

Полученные результаты представляют научный и практический интерес, поскольку механизмы и кинетические параметры термического разложения необходимы при проектировании безопасной технологии производства, организации хранения, переработки и эксплуатации новых энергоемких материалов.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных методов исследования и подтверждена многочисленными публикациями в ведущих российских и зарубежных научных журналах и докладами на конференциях различного уровня.

В качестве замечаний можно отметить следующее.

1. В задачах исследования (п. 2, с. 5-6) предполагается установить связь между строением («длиной непрерывных азотных цепочек в структуре») и эффективной константой скорости, корреляцию полученных данных с данными о чувствительности бис-производных тетразола и триазола. В автореферате отсутствуют корреляционные зависимости между этими характеристиками.

2. В автореферате не представлены результаты экспериментальных исследований термораспада изученных соединений, хотя они вынесены в вывод 3.

3. Непонятно, почему в схеме 3 не рассматривается возможность внутримолекулярного переноса атома водорода у атома азота N1 3,5-динитропиразола на атом кислорода соседней нитрогруппы, аналогично тому, как происходит при термораспаде нитросоединений, имеющих атом водорода в α -положении к нитрогруппе. Циклическое переходное состояние с участием атома водорода аминогруппы и атома кислорода нитрогруппы возможно и при термораспаде 5-амино-3,4-динитропиразола.

4. В табл. 2 для 1H-тетразола указана высокая чувствительность к удару < 4 Дж. В действительности, это хорошо изученное соединение сравнительно малочувствительно (частота взрывов 28% при энергии падающего груза 25 Дж, Росс. хим. журн. 1997. № 2. с. 84).

5. В табл. 2 для 5,5'-азо-бис-тетразола приводится температура разложения ≈ 150 °C со ссылкой на его диметилпроизводное. Такое сопоставление некорректно. 1,1'-Диметил-5,5'-азо-бис-тетразол стабильное соединение, а незамещённый 5,5'-азо-бис-тетразол в свободном виде получить не удалось из-за крайне низкой стабильности, попытки его получения из соответствующих солей приводят только к продуктам разложения.

6. В выводе 2: "Показано, что 5,5'-соединения более термически стабильны, чем 1,1'-производные ...". Этот факт хорошо известен из практического опыта работы с такими веществами.

Тем не менее, высказанные замечания не снижают ценности проделанной работы.

В целом, диссертационная работа Горн М.В. посвящена решению одной из актуальных проблем физики и химии энергоёмких соединений – изучению механизма термического разложения азотсодержащих гетероциклов. Полученные результаты являются новыми научными знаниями в области реакционной способности энергоёмких соединений, имеют важное прикладное и теоретическое значение. Диссертация “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 действующей 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.

Круглякова Людмила Алексеевна
доктор химических наук, профессор
специальность 02.00.04 – физическая химия
профессор кафедры фундаментальной химии

Астахов Александр Михайлович
Кандидат химических наук
специальность 02.00.04 – физическая химия
доцент кафедры химической технологии твердых ракетных топлив,
нефтепродуктов и полимерных композиций

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский государственный университет науки
и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»
660037, г. Красноярск, Россия, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31
Тел. +7 (391) 222 73 89

Электронная почта: lkruglyakova@sibsau.ru
alexastachov@mail.ru

26.12.2022

Подписи Кругляковой Л.А. и Астахова А.М. заверяю
Проректор по научной и инновационной деятельности СибГУ
д.ф.-м.н., профессор



Ю.Ю. Логинов