

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 24.06.2026, № 9

О присуждении Мельникову Игорю Никитичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация **«Кинетика и механизм термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений по данным термического анализа и высокоточных квантовохимических расчетов»** в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 24 апреля 2026 г., протокол № 5, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, **Мельников Игорь Никитич**, 1995 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). В 2023 году соискатель окончил аспирантуру ФИЦ ХФ РАН. С 2017 года И.Н. Мельников работает в ФИЦ ХФ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории энергетических материалов ФИЦ ХФ РАН.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук **Киселев Виталий Георгиевич**, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск.

Официальные оппоненты:

1. доктор физико-математических наук, доцент **Коротких Александр Геннадьевич**, профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

2. кандидат химических наук, доцент **Орел Владимир Борисович**, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем НИЧ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», г. Иркутск;

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева), г. Москва в своём **положительном заключении**, подписанном кандидатом технических наук, профессором кафедры «Химия и технология органических соединений азота» **Серушкиным Валерием Викторовичем**, утвержденным проректором по науке, доктором химических наук, профессором **Козловским Романом Анатольевичем**, указала что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Мельников И.Н., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени

кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Автор описал ДСК кривые термолиза раствора 1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо[4,5-d]имидазола моделью автокаталитической реакции первого порядка. Сравнение кинетических данных показывает, что автокатализ очень слабый и практически исчезает при скорости нагрева 20 К/мин. 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 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.

Соискатель имеет 26 научных работ (из них 4 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных

изданиях, входящих в список ВАК. Одиннадцать работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Melnikov I.N.**, Kiselev V.G., Pivkina A.N., New Mechanistic Insights Into the Primary Thermolysis Reactions of 1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX) From Predictive Local Coupled Cluster Calculations // J. Phys. Chem. A. 2023, 127, 10860–10871. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c06352.
2. **Melnikov I.N.**, Kiselev V.G., Dalinger I.L., Starosotnikov A.M., Muravyev, Pivkina N.V., A.N., Thermochemistry, Tautomerism, and Thermal Stability of 5,7-Dinitrobenzotriazoles // Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 5330. DOI: 10.3390/ijms24065330.
3. **Melnikov I.N.**, Kiselev V.G., Bastrakov M.A., Dalinger I.L., Pivkina A.N., Thermal stability of energetic 6,8-dinitrotriazolo[1,5-a]pyridines: Interplay of thermal analysis and quantitative quantum chemical calculations // Thermochimica Acta. 2022, 717, 179342. DOI: 10.1016/j.tca.2022.179342.
4. Muravyev N.V., **Melnikov I.N.**, Monogarov K.A., Kuchurov I.V., Pivkina A.N. The power of model-fitting kinetic analysis applied to complex thermal decomposition of explosives: reconciling the kinetics of bicyclo-HMX thermolysis in solid state and solution // J Therm Anal Calorim. 2022, 147, 3195–3206. DOI: 10.1007/s10973-021-10686-6.

На автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, из них шесть содержат замечания. Отзывы поступили от:

- кандидата химических наук **Габриенко Антона Алексеевича**, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;
- кандидата химических наук **Галухина Андрея Владимировича**, доцента кафедры химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;

- кандидата химических наук ***Астахова Александра Михайловича***, доцента кафедры Химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий им. ак. М.Ф. Решетнева»
- доктора физико-математических наук ***Волохова Вадима Марковича***, главного научного сотрудника Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
- доктора физико-математических наук, доцента ***Аязова Валерия Николаевича***, доцента Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
- кандидата химических наук ***Хакимова Дмитрия Викторовича***, старшего научного сотрудника лаборатории молекулярного моделирования и направленного синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института Органической химии Российской академии наук (ИОХ РАН)
- доктора химических наук, профессора РАН ***Ферштата Леонида Леонидовича***, заведующего лабораторией азотсодержащих соединений ИОХ РАН
- кандидата физико-математических наук ***Мирзаевой Ирины Валерьевны***, старшего научного сотрудника лаборатории физической химии конденсированных сред Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им.
А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (**Галухин А.В., Ферштат Л.Л.**). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) учитывался ли эффект неполноты базисного набора (basis set superposition error) при проведении квантовохимических расчетов методом DLPNO-CCSD(T) (**Габриенко А.А.**); (2) почему для квантово-химических расчетов был выбран метод DLPNO-CCSD(T), а не, например, CCSD(T)-F12; чем обусловлен выбор функционала плотности M06-2X (**Габриенко А.А.**); (3) почему при определении энтальпии сублимации не были использованы экспериментальные калориметрические данные Ю.Н. Матюшина (**Астахов А.М.**); (4) присутствует систематическая ошибка в написании всех производных гликольурила (**Астахов А.М.**); (5) в ряде разделов было бы полезно более подробно обсудить влияние конденсированной фазы на механизмы разложения исследуемых соединений (**Волохов В.М.**); (6) желательно расширить обсуждение связи между расчетными термодинамическими характеристиками и чувствительностью энергетических материалов (**Волохов В.М.**); (7). В отдельных случаях следовало бы подробнее сопоставить результаты с современными зарубежными исследованиями (**Волохов В.М.**); (9) при обосновании выбора эмпирического уравнения Дорофеевой для расчета энтальпии сублимации было бы полезно указать границы его применимости для других классов энергетических материалов, отличных от рассмотренных в работе, чтобы оценить универсальность рекомендованного подхода для высокоскоростного скрининга (**Аязов В.Н.**); (10) из работы не совсем ясна необходима точность определения термодинамических параметров (энтальпия сублимации) (**Хакимов Д.В.**); (11) может ли учет эффектов туннелирования протонов и ангармоничности колебаний для протонного переноса в обнаруженном бимолекулярном механизме существенно изменить расчетные константы

скорости и эффективные энергетические характеристики этого канала (Мирзаева И.В.).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Коротких А.Г.:

- об отсутствии обоснования выбора устанавливаемых в опытах скорости нагрева и расхода газовой среды
- о дополнительном анализе газообразных продуктов разложения энергетических материалов методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, которые позволили бы верифицировать результаты квантовохимического моделирования
- о не совсем корректной формулировке вывода к литературному обзору
- о необходимости обоснования выбора растворителя и необходимости проведения исследований термического разложения бициклооктогена в растворе
- Стилистические замечания по оформлению автореферата

Орла В.Б.:

- Функционал M06-2X используется для оптимизации геометрии стационарных точек на ППЭ, однако в главе 5 результаты расчётов электронной структуры методами V3LYP и M06-2X оказываются схожими. В чём заключается преимущество M06-2X перед V3LYP?
- В разделе 2.2 утверждается, что корректность локализации всех переходных состояний подтверждалась при помощи процедуры внутренней координаты реакции (IRC). Уточняющий вопрос: спуски проводились из всех перебираемых для отдельных стадий переходных состояний или только из наиболее выгодного?

- 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 298К или энтальпия при 0К?
- На рисунках реакционных профилей, полученных для газовой фазы, представлены значения относительных энтальпий. Учитывался ли энтропийный вклад? В тоже время, на реакционных профилях в растворе значения представлены в единицах свободной энергии Гиббса. Почему в этом случае возникла необходимость учета энтропии?
- Проводилась ли оптимизация геометрии и расчет колебательных поправок в модели РСМ или только расчет энергии сольватации в точке? Если термодимические поправки рассчитывались в газовой фазе, то как учитывалась потеря энтропии при переходе из газа в раствор?
- Менялся ли масштабирующий множитель при выполнении РСМ расчетов, который увеличивает радиус атомов молекулы растворенного вещества, препятствуя приближению растворителя вплотную к молекуле?
- На реакционных профилях (например, рисунки 15 и 16) образуются устойчивые предреакционные комплексы C1 и C4. Почему активационные барьеры рассчитываются не от них? Что означает термин «эффективный барьер»?
- о сопоставлении кинетических параметров, полученных из квантовохимических расчетов, с данными кинетических моделей, построенных по результатам ДСК и ТГА.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Мельникова И.Н. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Мельников И.Н.– заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по

специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области квантовохимического моделирования и исследовании энергетических материалов, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

По данным термоаналитических экспериментов установлены формальные кинетические модели, описывающие термическое разложение нитро- и нитраминопроизводных гетероциклических соединений, учитывающие особенности протекания термолиза при атмосферном и повышенном давлении.

При помощи высокоточных квантовохимических расчетов определены доминирующие первичные реакции термического разложения нитро- и нитраминопроизводных гетероциклических соединений в газовой фазе и модельных растворах. Для всех соединений определены энергии разрыва связей и активационные барьеры первичных реакций, рассчитаны константы скорости и установлены доминирующие первичные реакции термолиза.

Впервые установлены вторичные каналы разложения бициклических нитраминов, такие как мономолекулярные реакции распада первичного аминильного радикала, а также реакции бимолекулярные взаимодействия первичных радикальных продуктов с молекулой исходного нитрамина.

- Проведено тестирование точности теоретических методов расчета газофазной энтальпии образования и энтальпии сублимации с использованием надежных экспериментальных данных и результатов высокоточных квантовохимических расчетов. Предложен подход для

определения термодинамики энергетических материалов при высокоскоростном скрининге, состоящий в комбинации нового полуэмпирического метода AIQM1 для газофазных расчетов и эмпирических уравнений для определения энтальпии сублимации.

При помощи комбинации высокоточных квантовохимических расчетов и термоаналитического эксперимента установлены достоверные значения твердофазной энтальпии образования исследуемых нитро- и нитраминсоединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в работе предложен новый подход для построения формально-кинетических моделей, который состоит в совместном анализе экспериментальных данных при линейном нагревании и изотермических условиях, что позволяет повысить точность моделирования. Определены константы скорости первичных реакций термолитиза ряда нитро- и нитраминопроизводных гетероциклических соединений, инициирующие термическое разложение, горение и взрыв. Для бициклических нитраминов установлены вторичные каналы разложения, важные для построения детального кинетического механизма разложения данных соединений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в построении формально-кинетических моделей термического разложения, которые позволяют прогнозировать термическое поведение энергетических материалов при различном тепловом воздействии. По результатам тестирования теоретических методов предложен эффективный подход для определения термодинамических величин энергетических материалов при высокоскоростном скрининге.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов термического анализа и термокинетического моделирования, и высокоточных методов квантовохимического моделирования; *проведено тщательное*

сравнение результатов, полученных в работе с имеющимися литературными данными. Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области энергетических материалов, кинетики и механизма реакций.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, проведении термоаналитических экспериментов и их обработке методами термокинетического моделирования, выполнении квантовохимических расчетов. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1 атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, п. 2 пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул, п. 5 поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности, п. 6 строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций, п. 7 связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения). Соискатель Мельников И.Н. успешно ответил на все

задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 24 июня 2026 г. диссертационный совет постановил: за развитие научных представлений о кинетике и механизме термического разложения нитро и нитраминопроизводных гетероциклических соединений присудить *Мельникову Игорю Никитичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 20, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович



26.06.2026 г.