

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Сунцовой Марины Александровны «Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Основной характеристикой любых энергонасыщенных материалов (ЭМ) как взрывчатых веществ (ВВ), так и компонентов ракетных топлив является их энергосодержание, которое складывается из внутренней энергии молекулы, характеризуемой энтальпией образования, и теплоты окислительно-восстановительных превращений. Последняя легко определяется с помощью термодинамических расчетов исходя из брутто-состава вещества, а вот энтальпию образования необходимо определять экспериментально. Работы по измерению энтальпии образования энергетических материалов сопряжены с большими трудностями, что может привести к значительным ошибкам. Во-первых, эксперименты с взрывчатыми веществами всегда несут определенную опасность, во-вторых, исследователь сталкивается с экспериментальными сложностями. Дело в том, что энергетические материалы способны к самостоятельному горению или взрыву со скоростями, превосходящими скорость окисления вещества в кислороде. В свою очередь, эти процессы могут приводить к разбросу вещества по сосуду, «закаливанию» полупродуктов реакции на стенках калориметрической бомбы и тому подобным явлениям, ухудшающим точность определения искомой величины.

Кроме того, возможность предварительных теоретических оценок позволяет экспериментатору привести скрининг еще не синтезированных опасных взрывчатых соединений, выбирать наиболее перспективные из них и проводить их экспериментальное исследование. В последние годы наметилась тенденция поиска высокоэнергетических материалов в ряду полиазотистых соединений, для которых энтальпийная составляющая

становится определяющим, а иногда и единственным источником тепловыделения. Для таких веществ крайне важна возможность проверки достоверности полученных экспериментальных величин с помощью теоретического предсказания энтальпии образования. В качестве примера можно привести высокоэнергетическую соль бистетразолдиола и гидроксиламина (ТКХ-50), разброс экспериментальных значений энтальпии образования которой в  $\sim 300$  кДж/моль превращает ее из заурядного ВВ в вещество №1 в мире.

Немаловажным и нужным является разработанный в диссертации метод теоретической оценки энтальпии сублимации. Во-первых, знание величины энтальпии сублимации необходимо для того, чтобы перевести энтальпию образования вещества в газообразном состоянии в энтальпию твердого вещества. Во-вторых, знание энтальпии сублимации вещества и связанной с ней энтальпии испарения помогает специалистам, изучающим распределение температуры в волне горения ЭМ с помощью термодинамических исследований, более надежно определять зависимость температуры поверхности (испарения) от давления.

В связи с вышесказанным разработана надежных расчетных методов и подходов определения энтальпий образования и сублимации ЭМ, чему посвящена диссертационная работа М.А. Сунцовой, является крайне **актуальной**.

Диссертация состоит из четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 311 наименований. Работа изложена на 142 страницах, содержит 17 рисунков и 24 таблицы.

Во введении к работе (**глава 1**) обоснована ее актуальность, теоретическая и практическая значимость, а также сформулированы конкретные задачи и методы для их решения.

В литературном обзоре (**глава 2**) автор рассмотрела типичные ЭМ, указала на современные тенденции поиска новых ВВ в ряду азотсодержащих гетероциклов, отметила важность такой физико-



химической характеристики ЭМ как энтальпии образования. После этого автор переходит к методам предсказания энтальпии образования кристаллических соединений и показывает, что в настоящее время наиболее надежным способом ее расчета является независимое определение величин энтальпии образования вещества в газе и энтальпии его сублимации. Рассмотрев различные теоретические подходы, автор остановила выбор на квантово-химическом методе Gaussian-4 в сочетании с методом изодесмических реакций для расчета энтальпий образования газообразных соединений и модели молекулярного электростатического потенциала для оценки энтальпий сублимации.

**В главе 3** дано краткое описание методики проведения расчетов и используемых программ.

**Глава 4** посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению. Расчеты энтальпий образования в газовой фазе более 200 азотсодержащих соединений из разных классов многоуровневым аппроксимационным методом G4 (G4MP2 для молекул большого размера) показали, что использование реакций атомизации приводит к систематической ошибке и только метод изодесмических реакций может быть использован при расчете энтальпий образования нитросоединений.

Сопоставляя расчетные данные с экспериментальными, М.А. Сунцова провела систематический анализ всех изученных классов веществ. В результате для ряда соединений были обнаружены неточные значения и рекомендованы теоретические величины в качестве более достоверных. В частности, было показано наличие ошибки в энтальпии образования ключевой структуры всех изодесмических рядов нитросоединений – нитрометана, которая вскоре была подтверждена экспериментально. Только среди алифатических нитросоединений было выявлена неточность экспериментальных данных для 11 веществ, для нитроароматики ошибки обнаружены у 14 веществ. Отмечу, что зачастую выбор рекомендованных величин даже при наличии надежного расчетного

значения представлял собой сложную задачу, поскольку обе экспериментальные величины (энтальпия образования в конденсированном состоянии или энтальпия сублимации/испарения), определенные в разных работах значительно отличаются.

Кроме того, автор логично рассудила, что знание расчетной энтальпии образования в газообразном состоянии для всего круга веществ при наличии второй экспериментальной величины (энтальпии образования в конденсированном состоянии или энтальпии сублимации/испарения) позволяет найти или уточнить недостающий третий параметр. Таким образом, например, удалось уточнить энтальпию испарения такого давно и подробно изученного ВВ как тротил, выбрать среди нескольких экспериментальных значений энтальпии образования наиболее надежную величину для самого мощного из синтезированных ВВ гексанитрогексаазоизовюрцитана CL-20.

Совершенно очевидно, что для надежного предсказания энтальпии образования кристаллических соединений необходимо не только с хорошей точностью рассчитывать энтальпию образования вещества в газовой фазе, но и уметь рассчитывать энтальпию сублимации. В диссертационной работе М.А. Сунцовой предпринята попытка развития модели электростатического потенциала для оценки энтальпий сублимации. В результате представлено новое уравнение, точность расчета по которому оценивается в  $\pm 12$  кДж/моль в случае монофункциональных органических соединений и  $\pm 20$  кДж/моль для полифункциональных CHNO соединений.

Полученные результаты использованы для расчета энтальпий образования 32 кристаллических азотсодержащих ЭМ сложного строения. Для большинства соединений, имеющих экспериментальные данные, получено хорошее согласие с экспериментом. Для двух соединений, 4,4',6,6'-тетра(азидо)азо-1,3,5-триазина (ТААТ) и 2,3-гидроксиметил-2,3-динитро-1,4-бутандиолтетранитрата (SMX) обнаружены большие ошибки

в экспериментальных энтальпиях образования. Так, энтальпия образования ТААТ завышена на  $425 \pm 25$  кДж/моль. Расчет удельного импульса ТААТ (энергетическая характеристика вещества как компонента ракетных топлив) с ранее опубликованной энтальпией образования дает величину на ~5 единиц больше удельного импульса самого мощного на настоящий момент ВВ СL-20. В то же время удельный импульс ТААТ, рассчитанный с новой энтальпией образования, дает величину на ~20 единиц меньше, что превращает ТААТ из супер ВВ в энергетический материал среднего класса. Похожая ситуация с тетранитратом SMX. Если рассматривать этот легкоплавкий нитрат как конкурент нитроглицерина, который используется в порохах и ТРТ в качестве пластификатора, то модельная пороховая композиция на базе SMX с опубликованной энтальпией образования превосходит аналогичную композицию с нитроглицерином на 2.6 единицы, а в случае новой энтальпии композиция на основе SMX проигрывает традиционному составу 1.5 единицы.

Ошибочным считает автор и значение энтальпии образования выше упоминавшейся высокоэнергетической соли ТКХ-50, заявленной как наиболее перспективный ЭМ из синтезированных за последние десятилетия.

Совершенно очевидно, что именно в этих и им подобным результатах и заключается **практическая значимость** диссертационной работе М.А. Сунцовой. В работе на основании квантово-химических расчетов и последующего анализа экспериментальных данных по энтальпиям образования и энтальпиям сублимации/испарения более 200-х азотсодержащих соединений были либо подтверждены экспериментальные данные, либо, в случае больших расхождений с экспериментом, рекомендованы теоретические величины как более достоверные.

**Новизна** диссертационной работы М.А. Сунцовой также очевидна. В результате проведенного исследования предложен достаточно надежный подход для предсказания энтальпий образования полифункциональных



азотсодержащих  $\gamma$ М. Предложено новое уравнение для оценки энтальпий сублимации на основе модели молекулярного электростатического потенциала. По сравнению с предыдущими аналогичными моделями новая модель охватывает существенно больший круг соединений и отличается более высокой точностью. Впервые рассчитаны энтальпии образования 21 кристаллических азотсодержащих  $\gamma$ М сложного строения.

**Достоверность** полученных результатов определяется современным уровнем проведенных теоретических исследований. Использование подхода изодесмических реакций позволило получить систему взаимно согласованных значений энтальпий образования для большого количества газообразных соединений и тем самым достичь высокой точности рассчитанных величин, в ряде случаев, сопоставимой с погрешностями экспериментальных измерений. Доказательством высокой точности выполненных расчетов служит обнаруженная автором неточность в экспериментальных энтальпиях образования нитрометана, которая нашла подтверждение в выполненном позже экспериментальном исследовании.

Оценка энтальпий сублимации и, следовательно, энтальпий образования кристаллических соединений не может быть выполнена в настоящее время со столь же высокой точностью как энтальпии образования газообразных соединений. Однако и здесь автору удалось достичь довольно высокой достоверности результатов за счет предварительной проверки надежности используемых экспериментальных энтальпий сублимации, выполненной с привлечением результатов квантово-химических расчетов. Свидетельством этому служит хорошее воспроизведение экспериментальных энтальпий сублимации для 185 азотсодержащих соединений.

При ознакомлении с материалом диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Часть литературного обзора посвящена химии высокоэнергетических соединений, однако, к сожалению, вклад

сильнейшей российской школы химиков-взрывчатников в нем отражен слабо.

2. Автор считает расчетную энтальпию образования тринитроглицерина в газовой фазе согласованной с экспериментальными данными для всех модельных соединений и, следовательно, надежной. Тринитроглицерин является хорошо исследованным традиционным ЭМ, значения его энтальпии образования в жидкой фазе из различных работ хорошо согласуются между собой и нет причин считать их неточными. Для согласования энтальпий в разных фазовых состояниях необходимо, чтобы энтальпия испарения нитроглицерина составляла 67 кДж/моль, что значительно ниже опубликованных значений. Отмечу, что диссертант не знала о надежной величине энтальпии испарения 79.3 кДж/моль (Лотменцев Ю.М. и др.), опубликованной в малодоступных источниках. Однако и с этим значением энтальпии испарения расчетная величина энтальпии образования нитроглицерина занижена на 12 кДж/моль. Если сравнить экспериментальные и расчетные значения энтальпий образования в газообразном состоянии для мононитратов (Таблица 8), то можно заметить, что расчет дает занижение на ~2 кДж/моль. Скорее всего, для тринитрата глицерина проявляется накопление систематической ошибки при увеличении количества  $-ONO_2$  групп в молекуле, как это было обнаружено для нитроалифатики.

3. Автор распространил свой подход оценки энтальпии сублимации в рамках модели молекулярного электростатического потенциала для предсказания энергии кристаллической решетки солей. Однако коэффициенты в предлагаемом автором уравнении определялись из обучающего набора экспериментальных данных только для 10 солей. Для теоретического определения энтальпии образования соли также необходимы значения катиона и аниона в газообразном состоянии, экспериментальных данных для которых, на мой взгляд, немного. Эту часть работы можно рассматривать как начальный подход к предсказанию

энтальпий образования очень широкого круга энергетических материалов солевого типа. Подтверждением этого является рассчитанное значение энтальпии образования ТКХ-50 ( $300 \pm 50$  кДж/моль), которое хотя и лежит ниже ранее предложенной величины (439 кДж/моль), все-таки значительно отличается от полученных в более поздних исследованиях экспериментальных значений (111 и 194 кДж/моль) и расчетной величины (164 кДж/моль), полученной другим методом (Пивина Т.С., 2016).

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертационная работа М.А. Сунцовой показывает, что в настоящее время с помощью квантово-химических расчетов можно достичь высокой точности при оценке энтальпий образования в газе, однако пока невозможно также точно рассчитывать межмолекулярные взаимодействия в кристаллах. Но в последние годы дистанция между теоретическими расчетными работами и экспериментальными исследованиями продолжает сокращаться, и работы, такие как настоящая диссертация, способствуют этому процессу сближения.

**Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию** в научных коллективах Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Казанского национального исследовательского технологического университета, Института проблем химической физики РАН, Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

**Заключение.** Диссертационная работа М.А. Сунцовой представляет собой разностороннее законченное научное исследование, выполненное по актуальной теме на высоком теоретическом уровне и имеющее как научное, так и практическое значение. Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати, доложены на российских и международных конференциях и доступны широкому кругу специалистов. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание



диссертации, выводы научно обоснованы. Диссертационная работа М.А. Сунцовой полностью отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, включая п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 в редакции от 21.04.2016 года, а ее автор - Сунцова Марина Александровна - заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

5 декабря 2016 года

Доктор химических наук (05.17.07 - химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор,  
декан инженерного химико-технологического факультета,  
заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева



Синдицкий Валерий Петрович

Подпись Синдицкого В.П.  
Ученый секретарь  
РХТУ им. Д.И. Менделеева



Гусева Т.В.

Адрес:

ФГБОУВО РХТУ им. Д.И. Менделеева  
125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2  
Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27  
E-mail: vps@rctu.ru