

ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ВЫСОКИХ  
ТЕМПЕРАТУР  
РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИВТРАН

125412 Москва  
ул. Ижорская 13 стр. 2  
Телефон (495) 485-83-45  
Факс (495) 485-99-22

05.12.2016 № 11402 - 56-21411

На № \_\_\_\_\_

Председателю диссертационного совета

Д 501.001.90, доктору химических наук, профессору, академику РАН Лунину В.В.

Уважаемый Валерий Васильевич!

В соответствии с Вашим письмом №23/21-90/104-03 от 11.10.2016 года Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН направляет Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу Сунцовой Марины Александровны на тему: «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.

Приложение: отзыв ведущей организации в 2-х экземплярах.

Ученый секретарь ФГБУН ОИВТ РАН,

д.ф.-м.н.

Р.Х. Амиров

УТВЕРЖДАЮ»  
Заместитель директора ОИВТ РАН  
к.ф.-м.н. Тавриков А.В.  
декабря \_\_ 2016 г.



## \ОТЗЫВ

**ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Объединенного института высоких температур РАН (ОИВТ РАН) – о  
диссертационной работе**

**Сунцовой Марины Александровны**

**«Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих  
высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – физическая химия**

### **Актуальность темы исследования**

Диссертация посвящена теоретическому предсказанию энтальпий образования высокоэнергетических соединений с высоким содержанием азота, исследование которых интенсивно проводится в последние годы. Эти соединения, по сравнению с традиционными энергетическими соединениями, имеют ряд преимуществ. Прежде всего, благодаря присутствию большого количества энергетических по своей природе азотсодержащих связей они характеризуются большой энтальпией образования, и, следовательно, высокой энергоемкостью. Далее, имея в своей структуре полиазотистые гетероциклы, многие из этих соединений отличаются повышенной стабильностью, а, следовательно, меньшей чувствительностью к внешним воздействиям. Кроме того, при эксплуатации эти соединения не загрязняют окружающую среду, поскольку основным продуктом их разложения является экологически безопасный молекулярный азот.

Развитие теоретических методов предсказания энтальпии образования - основной энергетической характеристикой вещества - является важной и актуальной задачей, поскольку экспериментальные данные имеются лишь для ограниченного количества соединений. Особое значение это имеет для энергетических соединений, экспериментальное исследование которых сопряжено со значительными техническими трудностями из-за их высокой неустойчивости. Использование надежных расчетных методов позволяет предсказывать характеристики еще не исследованных, и даже не

синтезированных соединений и тем самым выбрать из многих соединений те, которые удовлетворяют поставленным требованиям. В диссертации Сунцовой М.А. решалась задача развития методов предсказания энтальпии образования в газообразном и конденсированном состояниях полициклических энергетических соединений с высоким содержанием азота.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов**

Расчитанные значения энтальпии образования 32 новых высокоэнергетических соединений представляют интерес для оценки их эксплуатационных характеристик и, следовательно, перспективности использования. Следует отметить большую практическую значимость выполненного в работе анализа точности экспериментальных данных по энтальпиям образования и сублимации более 200 азотсодержащих соединений. Значения, рекомендованные на основе результатов квантово-химических расчетов, отличаются высокой достоверностью и служат формированию базы достоверных термодимических данных для CHNO-соединений, которая необходима как в общенаучных целях, так и для разработок в прикладных направлениях.

Предложенные в работе модели для предсказания энтальпии сублимации молекулярных кристаллов и энергетических солей являются дальнейшим развитием использования теории молекулярного электростатического потенциала для предсказания физико-химических свойств. Разработанные модели могут быть использованы для широкого круга азотсодержащих соединений, включая высокоэнергетические соединения с высоким содержанием азота.

### **Рекомендации по использованию результатов работы**

Результаты исследования могут быть включены в термодимические базы данных, функционирующие в ОИВТ РАН, а также использованы в работе организаций, в которых исследуются новые высокоэнергетические соединения, в том числе:

1. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
2. Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск
3. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка



## Научная новизна результатов работы

В работе Сунцовой М.А. впервые показано, что метод Gaussian-4, признанный в настоящее время самым надежным для расчета энтальпий образования больших органических молекул, может давать значительные ошибки в случае азотсодержащих соединений в его стандартном варианте с использованием реакций атомизации. В то же время, при рассмотрении изодесмических реакций, базирующихся на значениях энтальпий образования ключевых соединений, в ряде случаев может быть достигнута точность, сопоставимая с точностью экспериментальных измерений. С использованием этого подхода в работе впервые систематически проанализирована достоверность имеющихся в литературе экспериментальных значений энтальпий образования и энтальпий сублимации/испарения большого количества азотсодержащих соединений и выявлены неточные экспериментальные данные.

В диссертационной работе на высоком расчетно-теоретическом уровне (G4 или G4MP2) впервые рассчитаны энтальпии образования 32 высокоэнергетических соединений, рассматривающихся в последние годы как весьма перспективные, а для более трети соединений полученные в работе величины являются первой в литературе оценкой их энтальпий образования. Для соединений с известными экспериментальными данными в большинстве случаев получено хорошее согласие расчетов и эксперимента, тогда как в отдельных случаях расчет дает убедительное доказательство неточности экспериментальной величины. Здесь особенно следует отметить результат, полученный для 2,3-гидроксиметил-2,3-динитро-1,4-бутандиолтетранитрата (SMX). Это соединение в ряде публикаций последних лет рассматривается как перспективная замена тринитроглицерину. Одним из аргументов в пользу такой замены является практически одинаковые энтальпии образования двух соединений. Однако выполненный Сунцовой М.А. расчет показывает, что энергоемкость SMX примерно на 200 кДж/моль меньше, чем у тринитроглицерина. Этот результат снимает вопрос о перспективности практического использования SMX.

В диссертации М.А. Сунцовой получило дальнейшее развитие использование молекулярного электростатического потенциала для оценки энтальпий сублимации. По сравнению с предыдущими аналогичными моделями, при параметризации использовалось существенно большее количество экспериментальных данных. Кроме того, на основе квантово-химических расчетов была выполнена предварительная оценка точности используемых экспериментальных значений энтальпии сублимации.

## Структура и общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка литературы из 311 источников. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая 17 рисунков и 24 таблицы.

Во введении формулируется цель диссертации, аргументируется ее актуальность, научная новизна и практическая значимость. Представлены выносимые на защиту положения. Содержатся сведения о публикациях автора по теме диссертации и апробации работы.

В главе, посвященной обзору литературы, рассмотрены различные высокоэнергетические соединения и сделан выбор в качестве объектов исследования полициклических соединений с высоким содержанием азота. Дан обзор методов, используемых в настоящее время для расчета энтальпий образования в газе и кристалле, обсуждаются модели для предсказания энтальпии сублимации. Приведено обоснование выбора метода Gaussian-4 для расчета энтальпий образования газообразных соединений и модели молекулярного электростатического потенциала для оценки энтальпий сублимации.

В главе «Методика проведения расчетов» даны некоторые детали расчетов и перечислены используемые программные комплексы.

Глава «Результаты и их обсуждение» посвящена расчету энтальпии образования газообразных азотсодержащих соединений (раздел 4.1), расчету энтальпии сублимации (раздел 4.2), расчету энтальпии образования в кристаллическом состоянии перспективных азотсодержащих высокоэнергетических соединений (раздел 4.3) и расчету энтальпии образования энергетических солей (раздел 4.4). На основе квантово-химических расчетов энтальпий образования большого количества газообразных азотсодержащих соединений в разделе 4.1 (нитросоединения, нитрамины, N-оксиды, нитроэферы, азотсодержащие гетероциклы) сделан важный вывод о необходимости использовать метод изодесмических реакций для достижения наиболее точных результатов; особенно ярко это продемонстрировано на примере нитросоединений. Другим важным результатом этого раздела является критический анализ экспериментальных данных и формирование набора модельных соединений с взаимосогласованными, а, следовательно, надежными экспериментальными значениями энтальпий образования. Этот набор соединений служит основой для дальнейших расчетов высокоэнергетических соединений различного строения.

В разделе 4.2 предложено новое уравнение для оценки энтальпии сублимации азотсодержащих соединений на основе теории молекулярного электростатического

потенциала. По сравнению с предложенными ранее моделями в работе М.А. Сунцовой рассмотрен дополнительный параметр, что позволило добиться лучшего воспроизведения экспериментальных данных. Кроме того, модель, разработанная автором диссертации, превосходит по точности ранее опубликованные модели за счет использования при параметризации модели значительно большего количества экспериментальных данных.

Результаты, полученные в разделах 4.1 и 4.2, позволили провести расчет энтальпий образования в кристаллическом состоянии для ряда новых высокоэнергетических соединений (раздел 4.3). Сравнение оцененных величин с экспериментальными, известными для некоторых из рассмотренных соединений, свидетельствуют о том, что предложенный подход позволяет предсказывать энтальпии образования кристаллических соединений с точностью в среднем  $\sim 20$  кДж/моль, что является вполне приемлемым для таких сложных соединений.

В разделе 4.4 приведены результаты оценки энтальпии образования кристаллических солей на основе параметров электростатического поля. Хотя предложенное уравнение основано всего на 10 экспериментальных величинах, полученный результат свидетельствует о перспективности дальнейшей разработки выбранного подхода.

Можно сделать вывод, что полученные результаты соответствуют высокому научному уровню, обладают новизной, имеют не только теоретическое, но и практическое значение, могут быть включены в базы данных по термохимии, а также позволяют прогнозировать энтальпии образования еще не исследованных энергетических соединений.

### **Достоверность результатов.**

Достоверность результатов работы М.А. Синцовой следует из применения отработанных в научном коллективе методов расчета, оценки величины погрешности используемых методов, а также из сравнения результатов расчета с экспериментальными данными.

### **Апробация работы.**

По материалам работы опубликовано 17 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК для представления основных результатов диссертации. Основные результаты работы представлялись на 4 всероссийских и 5 международных конференциях



### **Диссертация и автореферат.**

Работа написана хорошим научным языком. Содержание диссертации подробно раскрывает постановку задачи, методы решения и полученные результаты. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует существующим требованиям.

### **Рекомендации по использованию результатов работы**

Результаты исследования могут быть включены в термодатные базы данных, функционирующие в ОИВТ РАН, а также использованы в работе организаций, в которых исследуются новые высокоэнергетические соединения, в том числе:

1. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
2. Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск
3. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

### **Замечания по содержанию и оформлению работы**

1. В тексте диссертации и автореферата при описании результатов расчетов используются термины “оценка” и “прогнозирование”. Следовало бы разъяснить, являются ли эти термины тождественными, или связаны со степенью надежности результатов расчета.
2. Многие из рассмотренных в работе молекул являются нежесткими, однако поправки на нулевые колебания и термические поправки, необходимые для расчета энтальпии образования, рассчитывались только в гармоническом приближении. В диссертации не обсуждается, насколько такой подход влияет на точность результатов расчета..
3. В разделе “Основные результаты работы и выводы” можно было бы объединить пункты 2 и 3, в которых изложены тесно связанные результаты.

### **Заключение по диссертации**

Диссертационная работа М.А. Синцовой была представлена и обсуждена на семинаре Отдела теплофизических данных ОИВТ РАН. В ходе обсуждения было отмечено, что тематика и содержание диссертации соответствует профилю ведущей организации. Полученные результаты достоверны, а обсуждение результатов и выводы обоснованы. Высказанные на семинаре критические замечания отражены в настоящем

отзыве. Несмотря на сделанные замечания, диссертация Сунцовой М.А. заслуживает положительной оценки. Она представляет собой законченное научное исследование актуальной проблемы развития методов предсказания термодинамических величин с привлечением квантово-химических расчетов. Работа прошла широкую апробацию на конференциях и семинарах, а ее основные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации и ее основные результаты.

Таким образом, можно сделать вывод, что рецензируемая диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 в редакции от 21.04.2016 г), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Сунцова Марина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат подготовил главный научный сотрудник Отдела теплофизических данных ОИВТ РАН д.х.н. проф. Лев Николаевич Горохов.

Отзыв обсужден на заседании семинаре Отдела теплофизических данных ОИВТ РАН 24 ноября 2016 г. протокол № 5 \_\_\_\_\_.

Главный научный сотрудник Отдела теплофизических данных ОИВТ РАН д.х.н.



Л.Н. Горохов

(495)484-16-11, gorokhov-ln@yandex.ru, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

Заведующий Отделом теплофизических данных ОИВТ РАН к.ф.-м.н.



И.В. Морозов

(495)485-10-10, morozov@ihed.ras.ru, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

Подписи И.В. Морозова и Л.Н. Горохова

Ученый секретарь ОИВТ РАН

д.ф.-м.н.



Р.Х. Амиров

(495)485-90-09, amirovravil@yandex.ru, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

5.12.2016 г.