

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.2.6.02. РХТУ им. Д.И. Менделеева**

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело №21/22

решение диссертационного совета

от 17 ноября 2022 г. протокол №12

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Смирновой Анастасии Дмитриевне, представившей диссертационную работу на тему «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» по научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Принята к защите 05 октября 2022 года (протокол №11) диссертационным советом РХТУ.2.6.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 12 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 535А от 30 декабря 2021 года.

Соискатель Смирнова Анастасия Дмитриевна, 1994 года рождения, в 2018 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности 18.05.01 "Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий" (специалитет), диплом 107718 0608545.

В 2022 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности 18.06.01 Химическая технология (профиль 05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), диплом 107731 0505337.

Диссертационная работа выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель – Синдицкий Валерий Петрович, декан инженерного химико-технологического факультета, заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Пивкина Алевтина Николаевна, заведующая лабораторией энергетических материалов федерального государственного бюджетного

учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, доктор технических наук;

Астахов Александр Михайлович, сотрудник федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева», кандидат химических наук, доцент дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии РАН дала **положительный** отзыв.

Результаты исследований отражены в 8 публикациях: в 3 статьях в научных журналах, входящих в перечень Web of Science, Scopus, 2 статьях ВАК, 3 докладах и тезисах докладов научно-практических конференций. Опубликованные работы общим объемом 71 страница полностью отражают результаты, полученные в диссертации. Результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях. Личный вклад соискателя в работах, выполненных в соавторстве, составляет 60-75 % и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, обработке и обсуждении результатов, а также в подготовке статей и ответа рецензентам.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Sinditskii V. P. Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole isomers / Sinditskii V. P., Hoang T. H., Smirnova A. D., Egorshev V. Y., Yudin N. V., Vatsadze I. A., Dalinger I. L // Thermochimica Acta. - 2018.- V. 667, P. 1–8.
2. Sinditskii V. P. Furazan-Fused Azacyclic Nitramines: Influence of Structural Features on the Combustion and the Thermolysis / Sinditskii V. P., Smirnova A. D., Serushkin V. V., Aleksandrova N. S., Sheremetev, A. B. // ChemistrySelect/ - 2020. – V. 5. - № 44, P. 13868–13877.
3. Sinditskii, V. P. Nitroderivatives of N-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion. / Sinditskii, V. P., Smirnova, A. D., Serushkin, V. V., Yudin, N. V., Vatsadze, I. A., Dalinger, I. L., Kiselev V.G., Sheremetev, A. B. // Thermochimica Acta. – 2021. – V. 698 – P. 178876.
4. Смирнова А. Д. Термическое разложение и особенности горения 4, 6, 8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6h-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепина / Смирнова А.Д., Синдицкий В.П., Филатов С.А., Александрова Н.С., Шереметев А.Б. //Успехи в химии и хим. технологии. – 2019.–Т. 33. – №. 9 – С. 87-89.
5. Smirnova A.D. Hybrids of heterocyclic compounds with cyclic nitramines / Smirnova A.D., Sinditskii V.P., Alexandrova N.S., Sheremetev A.B. // 23rd

6. Смирнова А.Д. Гибридные гетероциклические соединения с циклическими нитраминами: термический распад и горение / Смирнова А.Д., Синдицкий В.П., Шереметев А.Б. // VIII Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых: Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов. 8-10 сентября 2021 г. – Россия, г. Бийск. – С.36-37.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы. В отзывах указывается, что диссертационная работа Смирновой Анастасии Дмитриевны на тему «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора от 17 сентября 2021 г. № 1523, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Смирнова Анастасия Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв официального оппонента, доктора технических наук, Пивкиной Алевтины Николаевны, заведующей лабораторией энергетических материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр Химической физики им. Н.Н. Семенова.

В отзыве оппонент указывает на актуальность направления создания новых энергетических материалов (ЭМ), которые обладают высокими эффективными значениями теплоты сгорания, скорости и полноты протекания реакции горения в окислительных средах, а также высокими значениями термической и химической стабильности.

Также оппонентом отмечено, что в настоящее время, несмотря на значительную направленность на разработку и синтез новых высокоэнергетических соединений, состоящих из ароматических азоткислородных гетероциклов и эксплозифорных функциональных групп, в литературе отсутствуют сведения о термической стабильности и параметрах горения новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные циклы, а также циклические нитрамины, сконденсированные с фуразановым или тетразольными кольцами.

В своём отзыве Алевтина Николаевна подробно описывает научную новизну работы, её теоретическую и практическую значимость, подробно рассматривает структуру и содержание диссертации и утверждает, что достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследования, аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных.

По результатам рассмотрения диссертации высказаны замечания:

1. В разделе 2.1 «Методика исследования кинетики термического разложения в неизотермических условиях» приведено краткое описание использованного прибора микрокалориметра Mettler Toledo DSC 822e, а описание методики исследования отсутствует.

2. В Главе 4, посвящённой результатам работы, в разделе 4.1.2.5 «Квантово-механические расчёты и механизм начальной реакции распада изученных (пиразолил)тетразолов» указано, что квантово-химические расчёты по просьбе автора выполнены Киселевым Виталием Георгиевичем (НГУ). Принимая во внимание, что «Диссертация должна....свидетельствовать о личном вкладе автора диссертации в науку», следует сослаться на совместную публикацию автора с Киселевым В.Г. по указанной теме.

3. В работе проведен расчёт длины связи N-NO₂ достаточно простым полуэмпирическим методом AM1 и получена незначительная вариация длины связи порядка 0,05 ангстрем, что находится в пределах ошибки использованного метода. Вывод о том, что «полученные кинетические параметры разложения гибридных циклических нитраминов позволили увеличить точность найденной ранее корреляции термической стабильности с длиной связи N-NO₂» следует обосновать более подробно.

4. Следует в отдельном разделе сформулировать рекомендации по практическому использованию всех исследованных компонентов в рецептуре твердотопливных композиций, исходя из проведенного всестороннего анализа соединений, а вывод работы переформулировать следующим образом: «Для организаций, занимающихся синтезом новых ЭМ и разработкой новых твердотопливных композиций, сформулированы рекомендации по применению высокоэнергетических гибридных гетероциклических соединений».

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук, Астахова Александра Михайловича, доцента федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (г. Красноярск).

В отзыве оппонент отметил актуальность темы диссертационной работы, указав, что всевозможные варианты сочетания в одной молекуле различных гетероциклов позволяют регулировать её свойства и получать соединения с

заданным комплексом физико-химических и энергетических характеристик. Однако гибридные гетероциклические соединения исследованы существенно меньше, в связи с чем, работа, направленная на исследование термического разложения и горения гибридных гетероциклических соединений, несомненно, является актуальной и имеет как научный, так и важный практический интерес. Оппонент отразил научную новизну и практическую значимость результатов, их достоверность, представил краткую характеристику содержания работы, обоснованность заключений и выводов.

Оппонент сделал следующие замечания и рекомендации по диссертации:

1. Температура плавления 1,3-DNP по данным DSC согласуется с литературной (рис. 14, табл. 1), но для 1,4-DNP (рис. 13, табл. 1) она на 6° ниже ранее опубликованного значения. С чем это может быть связано?

2. Для DNPT в табл. 1 указана Тпл. $> 150^{\circ}\text{C}$, но по данным DSC (рис. 26) вещество плавится при температуре 101°C , а максимум его разложения наблюдается при температуре 141°C . Чем объяснить такое несоответствие?

3. Подписи к рис. 9, 10 и 11 приводятся дважды.

4. Ошибки в брутто-формулах 1,3- и 1,4-DNP (стр. 50).

5. В подписи к рис. 38 говорится о кривых газовыделения при различных температурах, однако приводится лишь одна кривая при температуре 80°C .

6. Логарифм предэкспоненциального множителя принято записывать не как $\log A$ (в таком виде она требует указания основания логарифма в нижнем индексе, т.е. $\log_{10} A$), а как $\lg A$. В случае натурального логарифма $\ln A$.

7. На стр. 102 (и в автореферате на стр. 10) при сравнении энергии активации дважды указывается одно и то же вещество 1-NPT: DNPT $<$ 1-NPT \sim 1-NPT $<$ NAPT.

8. Не всегда верные значения коэффициентов пересчёта калорий в джоули, например, на стр. 117 ($1,67 \text{ Дж г}^{-1} \text{ K}^{-1} \neq 0,35 \text{ кал г}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

9. В автореферате на стр. 15 говорится о неких гипотетических каркасных производных гексогена R1RDX и R2RDX, но формул веществ не приводится. В самой же диссертации даже нет упоминаний об этом!

10. Нет в диссертации и корреляционного уравнения, приводимого в автореферате, для прогнозирования термической стабильности нитраминов! В самом уравнении явная ошибка в коэффициентах, показатели степени 10^{-189} и $e^{400-500}$ (после подстановки длины связи) значительно превышают вычислительные возможности калькуляторов, логарифмирование позволяет сделать расчёт, но также не приводит к разумности получаемых конечных значений констант скорости.

Отзыв ведущей организации федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии РАН, подписанный и.о. заведующего лабораторией кинетической калориметрии, главным научным

сотрудником д.х.н. Казаковым Анатолием Ивановичем, старшим научным сотрудником лаборатории энергетических полимерных систем к.х.н. Алёшиным Виктором Викторовичем и утвержденный зам.директора ФИЦ ПХФ и МХ, доктором химических наук Э. Р. Бадамшиной.

В отзыве отмечается, что каждый вид гетероциклических соединений азота обладает собственным набором как положительных, так и отрицательных физико-химических и технологических свойств и совмещение этих разнородных структур в одной молекуле привлекает внимание синтетиков в надежде свести к минимуму отрицательные свойства таких соединений при сохранении положительных. Актуальность темы диссертационной работы, заключающаяся в исследовании закономерностей термического распада и параметров горения таких соединений, не вызывает сомнений.

В отзыве дается краткая характеристика содержания работы, отражается научная новизна, теоретическая и практическая значимость, достоверность полученных результатов и указываются рекомендации по использованию результатов диссертации и выводов организациями, занимающимися синтезом энергетических соединений и разработкой новых твердотопливных композиций с заданной скоростью горения.

Ведущая организация сделала следующие замечания и рекомендации по диссертационной работе:

1. В работе присутствуют технические ошибки, затрудняющие восприятие полученных результатов.

В разных местах текста диссертации в качестве десятичного разделителя целой и дробной части чисел автор использует различные знаки «.» и «,».

На стр.45 указано ошибочное начальное давление в установке 2 мм рт. ст. в манометрических экспериментах.

На стр. 46 пропущено слово «давлениях»

На стр. 47 два раза записана подпись к рис. 11

На стр. 53 в подписях к рисункам и далее по тексту диссертации следовало бы указывать, какому кинетическому закону реакции соответствуют линии, проведенные через экспериментальные точки.

На стр. 53 в фразе «В случае 1,3-DNP основным продуктом распада является динитропиразол (m/z 158,77%)» следует указать, какой изомер образуется.

На стр. 57 при описании термораспада 4-NPT ошибочно включен текст, который должен относиться к описанию термораспада 1-NPT.

На стр. 60 вместо 5-NPT ошибочно записано NAPT

На стр. 82 часть текста повторяется.

На рис. 51, стр. 83 не обозначены термопарные и манометрические данные.

На стр. 86 рис. 19 ошибочно обозначен как рис.52.

На стр. 86 вместо $ks\ kliq$ должно быть записано $ks/kliq$.

На стр. 89 фраза «константу скорости, полученную при проведении опыта в расплаве» должна быть исправлена на «константу скорости, полученную при проведении опыта в твердой фазе».

На стр. 90 «N-замещенных тетразолов» должно быть заменено на «N-замещенных пиразолов».

На стр. 95 вместо «частицами» должно быть написано «соединениями».

На стр. 99 в подписи к рис. 54 запись в «координатах Аррениуса» ошибочна. В координатах Аррениуса представляется зависимость константы скорости от температуры, а на рис. 54 представлена зависимость в координатах уравнения Клаузиуса-Клайперона.

Стр. 109 «в манометре» следует исправить на «в сосуде Бурдона».

Стр. 117 $Qg=q/m$ должно быть исправлено на $Qg=q/(ρ·u)$.

Стр. 118 «и лучшие» - предложение не закончено.

2. По требованиям ВАКа автор формулирует цели и задачи исследования уже во Введении, однако логично было бы хотя бы повторить эти формулировки в конце литературного обзора, как результат анализа имеющихся литературных сведений.

3. Представляется избыточным объяснение в Методической части основных принципов известных методов ДСК и ТГА или манометрии с помощью манометра Бурдона.

4. Экспериментальная установка для исследования горения оснащена видеокамерой, однако текст диссертации не иллюстрирован фотографиями, которые бы подтверждали сделанные наблюдения.

5. Автор отмечает, что с увеличением внешнего давления послойный режим горения некоторых соединений сменяется на конвективный. Однако нет доказательств того, что в измеренной скорости послойного горения нет определенной доли характерной для конвективного горения.

6. В величинах предэкспоненциальных множителей и энергий активации автором приводится завышенное число значащих цифр. Измеренные в работе величины предэкспоненциальных множителей и энергий активации, при заявленной автором погрешности в предэкспоненте $\pm 0,8-1$ и энергии активации $\pm 7-8$ кДж моль⁻¹, должны содержать одну значащую цифру в величине предэкспоненты и три значащие цифры в величине энергии активации соответственно.

7. На стр. 46 формула зависимости количества выделяемого газа от времени в автокаталитической реакции $V = \frac{V_\infty \cdot k_1 \cdot \exp((k_1 + k_2 V_\infty) \cdot t - k_1 V_\infty)}{k_2 V_\infty + k_1 \cdot (\exp((k_1 + k_2 V_\infty) \cdot t))}$ должна

быть исправлена на $V = \frac{V_\infty \cdot k_1 \cdot \exp((k_1 + k_2 V_\infty) \cdot t - 1)}{k_2 V_\infty + k_1 \cdot (\exp((k_1 + k_2 V_\infty) \cdot t))}$, в которой k_2 – константа

скорости бимолекулярной автокаталитической стадии, а константой скорости

псевдопервого порядка автокаталитической стадии является произведение $k_2 V_\infty$.

На автореферат получено 9 отзывов, все положительные.

В отзыве на автореферат доктора химических наук, профессора Гильманова Руслана Замильевича заведующего кафедрой ХТОСА Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ) отмечена актуальность выбранного направления, научная новизна исследования, а также отмечены некоторые исследованные соединения с указанием того, что в работе достигнуты намеченные цели: впервые изучено термическое разложение и процессы горения новых гетероциклических систем в ряду N-нитропиразолил-тетразолов и фуразанов, представляющих теоретический и практический интерес как модификаторов для создания новых эффективных составов специального назначения. По тексту диссертации возникли следующие вопросы:

1. Для более объективного заключения о стабильности изученных производных желательно оценить и привести данные по чувствительности к тепловым и механическим видам импульса.
2. Вывод о снижении стабильности N-нитропиразолил-тетразолов, по мере увеличения электроотрицательности, несомненно заслуживает внимания, однако было бы полезным, связать эту закономерность с такой важной характеристикой реакционной молекул как Pk_{BH^+} .

В отзыве на автореферат профессора, доктора технических наук Петрова Евгения Анатольевича, декана инженерного факультета Бийского технологического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», утверждённый доктором химических наук, директором БТИ (филиала) ФГБОУ ВО АлтГТУ, Ленским Максимом Александровичем, отмечается актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы и подтверждается, что основные выводы, сформулированные в автореферате полностью отражают цель и задачи исследований, а использование современных физико-химических методов анализа, а также методов обработки экспериментальных данных подтверждает степень обоснованности научных положений и выводов.

У рецензента по автореферату имеются замечания:

1. Одна из осей графика, приведённого на рисунке 5, подписана с использованием английского языка. Необходимо единообразие.
2. При разложении FTNAD (рис.13) автор предполагает образование динитросоединения FDNAD. Однако, на основании каких данных сделан этот вывод в работе не приводится.

В отзыве на автореферат доктора химических наук Ферштата Леонида Леонидовича, заведующего лабораторией азотсодержащих соединений №19 федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН отмечено, что в последние годы синтез новых энергоемких структур, содержащих полиазотистые гетероциклические фрагменты является основным вектором в развитии химии высокоэнергетических материалов, поэтому определение закономерностей горения и термического распада является актуальной задачей, а выявленные в результате работы закономерности являются чрезвычайно важными с точки зрения практического применения изученных соединений и с позиций прогнозирования термической стабильности новых гипотетических структур.

В качестве замечаний указано следующее:

1. Полезно было бы привести структурные формулы всех изученных в работе энергоёмких гетероциклических соединений в самом начале автореферата (например, во введении) для однозначного понимания, о каких конкретно веществах идёт речь в работе.
2. Стр. 12: сокращение ТНГУ, по-видимому, отвечает тетранитрогликольурилу, а не «тетрагликольурилу», как написано в автореферате.

В отзыве на автореферат доктора химических наук, профессора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)" («СПБГТИ(ТУ)») Илюшина Михаила Алексеевича, рецензент отмечает, что диссертационная работа является актуальной, поскольку изученные соединения – это гетероциклы с высоким содержанием азота, интересные из-за их многочисленных применений в качестве экологически чистых энергонасыщенных материалов. Также отмечено, что работа обладает научной новизной и является практически значимой, а выводы по результатам исследований представляются обоснованными.

По автореферату отмечено следующее замечание:

1. К недостаткам автореферата следует отнести использование полуэмпирического метода AM1 для прогнозирования устойчивости гипотетических ЭМ, который, как известно, недостаточно корректен при расчёте характеристик полиазотистых гетероциклов, в том числе изомеров.

В отзыве доктора технических наук, начальника отделения 14 федерального государственного унитарного предприятия «Федеральный центр двойных технологий «Союз» Шишова Николая Ивановича, утверждённый доктором технических наук, заместителем генерального директора по НИР ФГУП «ФЦДТ «Союз», Матвеевым Алексеем Алексеевичем, отмечается, что работа является актуальной, поскольку знание термической стабильности и

закономерностей горения новых гибридных соединений является основополагающим для соединений, которые могут найти применение в качестве компонентов твёрдых ракетных топлив и порохов. В отзыве рассмотрены основные результаты работы, которые характеризуют практическую и теоретическую значимость работы.

Также к автореферату имеются следующие замечания:

1. Надписи на осях рисунка 5 написаны не на русском языке, на стр. 10 при сравнении термической стабильности вещество 4-NPT повторно написан 1-NPT, при упоминании таблиц и рисунков в тексте они приводятся не в нужном падеже.
2. Наиболее привлекательным в практическом плане смотрится соединение NAPT, обладающее удовлетворительной термической стабильностью, высокой скоростью горения и отсутствием кислого протона в пиразольном фрагменте. Однако в автореферате отсутствуют энергетические характеристики полученных соединений, что затрудняет оценку практической значимости работы.

В отзыве доктора технических наук, профессора кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств имени Генералова М.Б.» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет» Клевлеева Валерия Медхатовича отмечается актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, которая заключается в разработке условий хранения новых энергонасыщенных соединений.

В качестве замечаний указывается следующие:

1. На рис.18 приведена схема разложения TRDX, в результате которого образуется один конденсированный продукт – бистетразолотриазин. В автореферате не приводится, каким образом было доказано его образование, в то же время такая конденсированная структура может представлять самостоятельный интерес как энергетический материал.
2. В автореферате при представлении результатов экспериментальных исследований не приведены значения доверительных интервалов в качестве оценки исследуемых параметров.

В отзыве старшего научного сотрудника, доктора технических наук, профессора Военной академии ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого Павловца Георгия Яковлевича отмечена актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Автор отмечает, что изложенное в автореферате содержание работы дает достаточно полное представление о значительном объёме выполненных исследований, подтверждает обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций и достоверность полученных результатов.

Из недостатков работы отмечено следующее:

1. В автореферате не приведены структуры, на примере которых показано использование полученной корреляции между длиной самой слабой связи N-NO₂ циклического нитрамина и константой скорости распада.

В отзыве на автореферат кандидата физико-математических наук, Киселева Виталия Георгиевича старшего научного сотрудника лаборатории Квантовой химии и компьютерного моделирования федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН» говорится, что работа посвящена экспериментальному определению термической стабильности и закономерностей горения высокогенергетических гибридных соединений. Тема работы актуальна, потому что кинетика гибридных молекул, состоящих из тетразольного и пиразольного фрагментов, а также циклических нитраминов сконденсированных с тетразольным или фуразановыми кольцами изучена слабо, а для значительной части соединений такие данные просто отсутствуют. Автором отмечен высокий уровень проведения экспериментов и последующая корректная интерпретация полученных результатов.

Несмотря на то, что рецензент отмечает высокий уровень работы, у него есть некоторые замечания:

1. Типичным для циклических нитраминов является радикальный канал распада через разрыв N-NO₂ связи. На рис. 18 в автореферате предложен молекулярный механизм с элиминированием азотистой кислоты. Хотелось бы увидеть аргументы, свидетельствующие в пользу такого предположения.

2. Хотелось бы видеть физические обоснования предложенной экспоненциальной корреляции между константами скорости разложения нитраминов и длиной связи N-NO₂ (Рис. 20 в автореферате). Кроме того, учитывая в среднем невысокую точность полуэмпирических методов, следовало бы провести более подробную оценку возможных ошибок.

Несмотря на указанные замечания, рецензент считает, что работа соответствует требованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

В отзыве доктора химических наук, профессора, заведующего отделом органического синтеза Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук, филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук Шкляева Юрия Владимировича замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов обусловлен областью их научных интересов, наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых

журналах в области химии и технологии высокоэнергетических веществ, что позволило им определить научную и практическую значимость представленной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований ***впервые разработана*** методика оценки термической стабильности гипотетических структур, содержащих в себе линейный нитрамин, а также детально исследован термический распад новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные кольца, а также ациклических нитраминов сконденсированных с фуразановым или тетразольным кольцом. При исследовании закономерностей горения гибридных соединений ***установлено***, что N-пиразолилтетразолы являются быстрогорящими соединениями, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов. Также термопарные исследования распределения температуры в волне горения, позволили определить ряд физико-химических параметров исследованных соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что ***впервые получены*** кинетические данные по разложению ряда N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов, сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом и обоснована связь их структуры с кинетикой разложения.

Впервые представлена корреляция электроотрицательности заместителя и термической стабильности для N-(нитропиразолил)тетразолов.

Значение полученных соискателем результатов исследования ***для практики*** подтверждается тем, что на основании корреляции электроотрицательности заместителя и термической стабильности ***разработаны*** рекомендации по синтезу перспективных энергоёмких материалов. Увеличена точность найденной ранее корреляции констант разложения циклических нитраминов и длины связей N-NO₂, что позволяет прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.

Результаты диссертационной работы Смирновой А.Д. представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области химии высокоэнергетических соединений, и могут быть использованы в таких научных учреждениях как Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Казанский химико-технологический университет, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, а также многими другими организациями, занимающимися синтезом и применением энергонасыщенных материалов. Кроме того, материалы работы могут быть использованы в качестве дополнения в уже существующих учебных дисциплинах или при создании новых спецкурсов.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследований с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикации в рецензируемых научных журналах, правильности проведения эксперимента и хорошей сходимости опытных и расчетных данных, на отсутствии противоречий полученных результатов существующим представлениям и теориям протекающих процессов.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных по теме диссертации, участии в постановке цели и задач исследования, в проведении на них экспериментов, в обработке экспериментальных данных, в обобщении результатов и формулировании положений и выводов данной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности 2.06.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в части п. 11. Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов.

На заседании «17» ноября 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Смирновой Анастасии Дмитриевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 6 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 12 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 11, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

Т.В. Бухаркина

Ученый секретарь диссертационного совета

Р.А. Козловский

