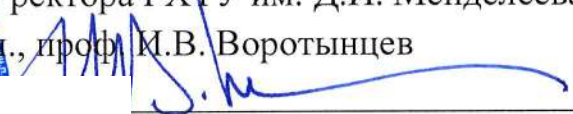


«УТВЕРЖДАЮ»



И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.т.н., проф. М.В. Воротынцев


» МВ 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» по научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (химические науки) выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» на кафедре химии и технологии органических соединений азота.

В процессе подготовки диссертации Смирнова Анастасия Дмитриевна, 22 января 1994 года рождения, была с 01 сентября 2018 года по 31 августа 2022 года аспиранткой кафедры химии и технологии органических соединений азота в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». В настоящее время является инженером кафедры.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (справка об обучении (сроках обучения)) выдано в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» в 2022 году.

Научный руководитель доктор химических наук (по специальности 05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор, декан инженерного химико-технологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева», заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Синдицкий Валерий Петрович.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что в работе проведено исследование термической стабильности и закономерностей горения гибридных соединений, содержащих различные гетероциклические системы. В настоящее время во всем мире существует большой интерес к синтезу таких соединений, поскольку исследователи полагают, что объединение различных гетероциклических фрагментов в одном соединении может привести либо к появлению новых свойств, либо позволить эффективно регулировать существующие свойства.

В настоящее время в мире синтезированы сотни гетероциклических гибридных соединений, в частности, в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН синтезирован ряд соединений, содержащих ковалентно связанные пиразольные и тетразольные кольца. Тетразольный цикл имеет высокое содержание азота, большую положительную энтальпию образования, его производные обычно обладают высокой скоростью горения. В то же время пиразольный цикл может привнести дополнительные свойства - повышение термической стабильности и снижение чувствительности к механическим стимулам. Комбинации пиразол-тетразол, содержащие нитрогруппы, демонстрируют привлекательные расчетные параметры детонации, однако экспериментальные данные по другим свойствам (термическая стабильность, закономерности горения) либо ограничены, либо отсутствуют.

Интересным с энергетической точки зрения представляются гибридные молекулы, в которых ациклические нитраминаы сочетаются с фуразановым или тетразольным кольцом. Для фуразанового цикла характерны положительная

энтальпия образования, высокая плотность и приемлемая термическая стабильность. Нитрамины являются источником активного кислорода, увеличивают энергетические характеристики соединения.

Научная новизна работы заключается в следующем: впервые в неизотермических и изотермических условиях детально исследован термический распад новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные кольца, а также ациклические нитрамины сконденсированные с фуразановым или тетразольным кольцом. Кроме того, для понимания протекающих в тепловой волне процессов, исследован термический распад N-нитропроизводных пиразола. Обнаружено, что характерной особенностью термического распада N-нитропиразолов заключается в том, что скорость разложения определяется кинетикой предварительного [1,5]-сигматропного сдвига группы NO_2 , а не кинетикой разрыва связи N-NO_2 . Установлен механизм термического разложения N-(нитропиразолил)тетразолов, который начинается с азидо-тетразольной изомеризации с последующим отщеплением молекулы азота от азидоиминного фрагмента, причем именно эта стадия является лимитирующей. Определены кинетические параметры разложения N-(нитропиразолил)тетразолов и показано, что их стабильность снижается с увеличением электроотрицательности нитропиразольного фрагмента. Энергии активации жидкофазного разложения составляют 116-127 кДж моль⁻¹ для N-(пиразолил)тетразолов в сравнении с 140,2 кДж моль⁻¹ для C-(пиразолил)тетразола, что находится в разумном согласии с теоретическими расчетами. Кинетика разложения в твердой фазе N-(пиразолил)тетразолов сильно зависит от эффекта подплавления и протекания азидо-тетразольной изомеризации. Анализ влияния структуры на термическую стабильность гибридных соединений на основе ациклических нитраминов сконденсированных с фуразановым или тетразольным кольцом показал, что гетероциклическое кольцо снижает термостабильность азациклических нитраминов за счет ослабления связи N-NO_2 .

Впервые исследованы закономерности горения N-(нитропиразолил)-тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов

совместно с фуразановым или тетразольным кольцом, проведены термопарные исследования и установлено, что ведущая реакция их горения расположена в конденсированной фазе. Установлено, что кинетика термического разложения в жидкой фазе хорошо согласуется с кинетическими параметрами, определенными из волны горения. Обнаружено двоякое влияние гетероциклов на скорость горения ациклических нитраминов. С одной стороны, по данным термопарных измерений, введение гетероциклов в молекулу нитрамина увеличивает его летучесть и снижает температуру поверхности горения, что должно приводить к уменьшению скорости горения. С другой стороны, снижается термостабильность и увеличивается скорость тепловыделения в расплаве, в результате чего скорость горения не падает, а увеличивается. При горении 1,4,5,8-тетранитродифуразано[3,4-с][3,4-н] тетраазадекалина обнаружено редкое явление – температура поверхности горения определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточно образующегося стабильного продукта разложения.

Практическая ценность работы состоит в получении кинетических данных по разложению ряда N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом. Полученная корреляция электроотрицательности заместителя и термической стабильности позволяет целенаправленно подходить к синтезу перспективных соединений. На основании полученных данных предложены условия использования и хранения новых соединений.

Увеличена точность найденной ранее корреляции констант разложения циклических нитраминов и длины связей N-NO₂, что позволяет прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.

В результате проведенных исследований найдено, что N-пиразолилтетразолы являются быстрогорящими соединениями со скоростями горения 70-80 мм с⁻¹ при 10 МПа, что позволяет их рассматривать в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов.

На основании термопарных исследований определены такие физико-химические параметры как температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 8 печатных работах из них три статьи в журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на XVI и XV Международном конгрессе по химии и химической технологии (МКХТ-2019 и МКХТ-2020) (Москва 2019 и 2020 г.), 21 и 23 Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (Pardubice, Чехия, 2018 и 2020 г.), Всероссийском конкурсе форсайт проектов «Инженериум-2019», (Казань, 2019 г.), VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых "Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов", (Бийск, 2021 г.).

Публикации 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., 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 химической технологии. – 2019. – Т. 33. – №. 9 – С. 87-89.

5. Синдицкий В. П. Особенности термического распада и горения изомеров динитропиразола / Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., Смирнова А.Д., Юдин Н.В., Далингер И.Л. // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 13. – С. 74-77.

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.

7. Smirnova A.D. Hybrids of heterocyclic compounds with cyclic nitramines / Smirnova A.D., Sinditskii V.P., Alexandrova N.S., Sheremetev A.B. // 23rd International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. 1-3 April 2020 - Czech Republic, Pardubice. -P. 663-675.

8. Smirnova A.D Features of thermal decomposition of N-substituted tetrazoles / Smirnova A.D., Sinditskii V.P, Hoang T. H., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Sheremetev A. B. // 21st International Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials. 18-20 April 2018 - Czech Republic, Pardubice.- P. 997-1013.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (химические науки) в части научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Смирновой Анастасии Дмитриевны является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на

основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Смирновой Анастасии Дмитриевне; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д. И. Менделеева, которое состоялось «30» июня 2022 года, протокол № 14. В обсуждении приняли участие: профессор Серушкин В.В., доцент Юдин Н.В., ассистент Куштаев А.А., доцент Рудаков Г.Ф., ведущий инженер Веселова Е.В., доцент Колесов В.И., доцент Левшенков А.И. Принимало участие в голосовании 7 человек. Результаты голосования: «за» - 7 человек, «против» - нет, воздержались - нет, протокол № 14 от «30» июня 2022 г.

Председатель заседания, профессор

В.В. Серушкин

Секретарь заседания

В. А. Кокарева