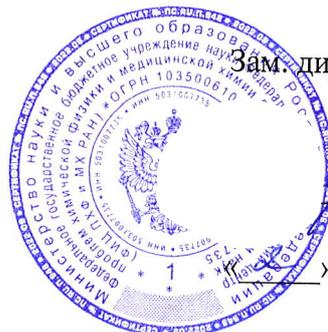


«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ФИЦ ПХФ и МХ  
доктор химических наук



Э. Р. Бадамшина

» ноябрь 2022 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Смирновой Анастасии Дмитриевны на тему «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 - химическая технология топлива и высоко-энергетических веществ.

### Актуальность темы диссертационной работы.

Известно, что гетероциклические соединения с высоким содержанием азота сами по себе обладают запасом внутренней энергии относительно их распада с образованием прочных молекул азота. По этой причине в настоящее время в мире уделяется большое внимание исследованию свойств таких соединений и возможности применения их в различных энергетических композициях.

Возможность практического использования новых энергетических соединений определяется их энергетическими характеристиками, химической стабильностью и закономерности горения. С фундаментальной точки зрения важное значение имеет кинетический механизм химического процесса, в результате которого выделяется запасенная в энергетических соединениях энергия.

Каждый вид гетероциклические соединения азота обладает собственным набором как положительных, так и отрицательных физико-химических и технологических свойств. Вероятно, по этой причине совмещение этих разнородных структур в одной молекуле, привлекли внимание синтетиков Института органической химии в надежде свести к минимуму отрицательные свойства таких соединений при сохранении положительных. Таким образом, выбранная Смирновой А.Д. тема диссертационной работы, заключающаяся в исследовании закономерностей термического распада и параметров горения таких соединений, как изомерные 1,3-динитропиразол (1,3-DNP) и 1,4-динитропиразол (1,4-DNP), мостиковые гибридные соединения, состоящих из пиразольного и тетразольного фрагментов: 1-(1-нитро-1Н- пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (1-NPT), 1-(4-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (4-NPT), 1-(1,4-динитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (DNPT), 1-(4-нитро-1-амино- 1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (NAPT) и 5-(3-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1Н-тетразол (5-NPT), а также гетероциклических соединений на основе фуразана и тетразола - 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6Н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX) и 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано [3,4-c][3,4-h] декалин (FTNAD) не вызывает сомнений.

Целью диссертационной работы было исследование термической стабильности и закономерностей горения новых гибридных соединений.

Для решения поставленной цели решались следующие задачи;

а) исследование термической стабильности новых ЭМ в изотермических и неизотермических условиях; б) изучение закономерностей горения новых ЭМ в широком интервале давлений; в) изучение распределения температур в волне горения при использовании тонких вольфрам-рениевые термодпар; г) определение состава продуктов разложе-

ния и горения, используя спектроскопический, хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа; д) установление механизма разложения и горения новых ЭМ.

### **Научная новизна диссертационной работы.**

Впервые исследован термический распад новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные кольца, а также циклические нитрамины, сконденсированные с фуразановым или тетразольным кольцом. Обнаружено, что при термическом распаде N-нитропиразолов скорость разложения определяется кинетикой предварительного [1,5]-сигматропного сдвига группы  $\text{NO}_2$ . Установлена лимитирующая стадия термического распада N-(нитропиразолил)тетразолов и определены кинетические параметры, показано, что их стабильность снижается с увеличением электроотрицательности нитропиразольного фрагмента. Энергии активации жидкофазного разложения находятся в согласии с теоретическими расчетами, а кинетика разложения в твердой фазе N-(пиразолил)тетразолов определяется эффектом подплавления и протеканием азидо-тетразольной изомеризации. Анализ влияния структуры на термическую стабильность гибридных соединений на основе циклических нитраминов показал, что гетероциклическое кольцо снижает термостабильность циклических нитраминов за счет ослабления связи  $\text{N-NO}_2$ .

Впервые исследованы закономерности горения N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе циклических нитраминов совместно с фуразановым или тетразольным кольцом, проведены термопарные исследования. Установлено, что их ведущая реакция горения расположена в конденсированной фазе, а кинетика термического разложения в жидкой фазе хорошо согласуется с кинетическими параметрами, определенными из волны горения. Обнаружено двойное влияние гетероциклов на скорость горения циклических нитраминов. С одной стороны, 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 FTNAD обнаружено редкое явление – температура поверхности горения определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточного стабильного продукта разложения.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Получены кинетические данные по термическому разложению ряда N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе циклических нитраминов, сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом. Полученная корреляция электроотрицательности заместителя и термической стабильности позволяет целенаправленно подходить к синтезу перспективных энергетических материалов. Предложены условия использования и хранения новых соединений.

Увеличена точность найденной ранее корреляции констант разложения циклических нитраминов и длины связей  $\text{N-NO}_2$ , что позволяет лучше прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.

В результате проведенных исследований найдено, что N-пиразолилтетразолы являются быстрогорящими соединениями, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения энергетических композиций. На основании термопарных исследований определены такие физико-химические параметры, как температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

### **Содержание диссертационной работы и её завершенность.**

Диссертационная работа изложена на 142 страницах и содержит 72 рисунка, 22 таблицы и 133 библиографических ссылки. Она состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка использованной литературы.

Во **введении** автор на основании имеющихся сведений обосновывает актуальность выбранной темы диссертационной работы, её научную новизну, теоретическую и практическую значимость, выбирает подходящие методы исследования, формулирует её цели и задачи.

Литературный обзор состоит из пяти частей. В нём достаточно широко и полно описана ситуация в области синтеза и исследования физико-химических свойств выбранных гетероциклических соединений азота. В первых четырех частях автор рассматривает известные сведения о физико-химических свойствах пиразолов, тетразолов, фуранов и вторичных нитраминов. В последней части литературного обзора анализируются литературные сведения о взаимосвязи физико-химических параметров и стабильности перечисленных соединений. На основании сделанного обзора литературы, автор делает вывод, что для новых, синтезированных в Институте органической химии, соединений необходимо в первую очередь определить основные закономерности их термической стабильности и параметров горения.

**Методический раздел** диссертационной работы состоит из пяти частей.

В первой и второй части раздела приводится описание неизотермического метода ДСК и изотермического манометрического методов изучения кинетики терморазложения ЭМ.

В третьей части раздела автор описывает основные физические параметры высокочувствительных к механическим воздействиям экспериментальных образцов, изготовленных по разработанной в РХТУ имени Д.И. Менделеева методике. Точность определения величины плотности зарядов составляла 5-10%.

В четвёртой части раздела автор описывает основные детали созданной в РХТУ имени Д.И. Менделеева установки для исследования горения экспериментальных образцов в стационарных условиях под избыточным давлением.

В пятой части раздела автор описывает особенности регистрации температурного профиля волны горения в экспериментальных образцах. С помощью специально изготовленных вольфрам-рениевых термопар толщиной 5-7 мкм удалось регистрировать температуру волны горения с точностью 20-25 градусов.

**Экспериментальный раздел** диссертационной работы состоит из трёх частей с подразделами.

В первой части раздела автор приводит экспериментальные данные по термическому распаду и горению моноциклических представителей ряда нитропиразолов (1,3-DNP и 1,4-DNP) и гетероциклических соединений на основе пиразола и тетразола (1-NPT, DNPT, NAPT, 4-NPT, 5-NPT), а также, для сравнения – гексогена (RDX).

В **подразделе 3.1.1.1** изложены результаты исследования закономерностей термического распада 1,3-DNP и 1,4-DNP.

В **подразделе 3.1.1.2** изложены результаты исследования закономерностей горения 1,3-DNP и 1,4-DNP. Оказалось, что величины скоростей горения 1,3-DNP и 1,4-DNP при давлениях от 0,2 до 10 МПа близки между собой и несколько превышают скорость горения октогена. Практически совпадают и температурные профили волн горения в 1,3-DNP и 1,4-DNP.

В **подразделе 3.1.2.1** изложены результаты исследования закономерностей термического распада 1-NPT, DNPT, NAPT, 4-NPT и 5-NPT.

В **подразделе 3.1.2.2** приведены результаты исследования закономерностей горения 1-NPT, DNPT, NAPT, 4-NPT и 5-NPT. Оказалось, что скорости горения перечисленных соединений весьма велики и характерны для быстрогорящих веществ. DNPT уже при атмосферном давлении горит со скоростью 12,4 миллиметра в секунду, а при повышенных давлениях возникает конвективный режим горения. Для всех перечисленных соединений приведены температурные профили волн горения и графики зависимостей скоростей горения от внешнего давления.

В подразделе 3.2.1 изложены результаты исследования закономерностей термического распада FRDX и FTNAD.

В подразделе 3.2.2 приведены результаты исследования закономерностей горения FRDX и FTNAD. Оказалось, что FRDX устойчиво горит только до давления 7,0 МПа, волна горения имеет двухпламенную структуру. Выше 7,0 МПа возникает конвективный режим горения. Для FTNAD обнаружено, что до 2 МПа, он горит по одному закону, выше – по другому, а волна горения имеет двухпламенную структуру.

В подразделе 3.3.1 изложены результаты исследования закономерностей термического распада TRDX.

В подразделе 3.3.2 изложены результаты исследования закономерностей горения TRDX. Это соединение устойчиво горит до давления 7,1 МПа, а выше горение переходит в конвективный режим. Отмечено, что скорость горения TRDX заметно больше скорости горения FRDX, а температурный профиль также имеет двухпламенную структуру.

**Раздел обсуждения результатов** состоит из четырёх частей с подразделами.

В первом подразделе обсуждаются результаты исследования гетероциклических соединений на основе пиразола и тетразола.

В подразделе 4.1.1.1 обсуждаются результаты исследования термического распада 1,3-DNP и 1,4-DNP. Согласно ДСК при нагревании 1,4-DNP и 1,3-DNP наблюдается один основной экзотермический пик. Кривые газовой выделения для 1,3-DNP имеют вид, типичный для реакции первого порядка, в случае 1,4-DNP наблюдается небольшое ускорение распада.

Установлено, что скорость термораспада N-нитропиразолов определяется стадией N→C миграции нитрогруппы, обусловленной ее [1,5]-сигматропным сдвигом, за которым следует быстрая реакция разложения промежуточно образующегося неароматического 3-N-нитропиразола. Движущей силой реакции является большая стабильность C-нитропиразолов по сравнению с N-нитропиразолами. В пользу предлагаемого механизма свидетельствует то, что энергия активации процесса сигматропного сдвига более низкая по сравнению с оценочной величиной энергии связи N-NO<sub>2</sub>, не наблюдается радикальное превращение и отсутствует кинетический H/D изотопный эффект.

В подразделе 4.1.1.2 обсуждаются результаты исследования горения 1,3-DNP и 1,4-DNP. Автором экспериментально показано, что параметры горения обоих этих соединений в интервале давлений 0,6-10 МПа подчиняются одному и тому же закону горения, несмотря на значительное отличие их термической стабильности и летучестей. Анализируя температурные профили горения этих соединений Смирнова А.Д. убедительно доказала, что при высоких температурах летучести этих соединений близки друг другу, чем и объясняется схожесть их параметров горения. Кроме того, показано, что в широком температурном интервале (150-500°C) термический распад 1,4-DNP в жидкой фазе протекает с низкой энергией активации – около 29 ккал/моль.

В подразделе 4.1.2.1 обсуждаются результаты исследования термического распада 1-NPT, 4-NPT, DNPT, NAPT, и 5-NPT.

В изотермических условиях все N-пиразолилтетразолы исследованы в твердом состоянии. Константы скорости начальной реакции 1-NTP обусловлены распадом вещества в твердой фазе, а причиной ускорения распада является подплавление образца. Разложение 1-NPT и 5-NPT описывается уравнением реакции первого порядка с автокатализом. Разложение DNPT и NAPT в изотермических условиях до больших глубин разложения описывается уравнением реакции первого порядка. Разложение 1-NTP идет быстрее [1,5]-сигматропного сдвига NO<sub>2</sub> группы в 1,3-DNP, что свидетельствует о другом механизме распада 1-NTP - через деструкцию тетразольного цикла.

В подразделе 4.1.2.2 автор проводит сравнительный анализ результатов экспериментального исследования термического распада пиразолил(тетразолов). На основании значений пиков разложения ДСК термическая стабильность изученных пиразо-

лил(тетразолов) увеличивается в следующем ряду: DNPT <1-NPT <NAPT <4-NPT <5-NPT.

В подразделе 4.1.2.3 Смирнова А.Д. на основе полученных экспериментальных данных рассчитывает возможные сроки хранения изученных пиразолил(тетразолов).

Расчет температуры самоускоряющегося разложения в адиабатических условиях, при которой повышение температуры в объеме конкретной упаковки превышает 6 °С по истечении 7 дней, проведен на основе установленных кинетических законов реакции разложения, аррениусовских зависимостей констант скоростей и теплоты реакции. Установлено, что для 1-NPT и DNPT необходимы особые условия хранения, все остальные пиразолил(тетразолы) обладают удовлетворительной стабильностью.

В подразделе 4.1.2.4 обсуждаются результаты исследования закономерностей горения 1-NPT, 4-NPT, DNPT, NAPT и 5-NPT.

Из перечисленных соединений 5-NPT горит с самой низкой скоростью, которая близка к скорости горения гексогена или октогена. Это соответствует его самой высокой термической стабильности.

Автор установил, что остальных представители этого ряда можно отнести к быстрогорящим энергетическим материалам. Так скорость горения NAPT оказалась в четыре раза больше скорости горения 5-NPT, а скорость горения 1-NPT в интервале давлений 0,1-10 МПа оказалась примерно в пять раз больше скорости горения 1,3-DNP. Смирнова А.Д. вполне резонно предположила, что причиной такого различия является замена нитрогруппы в молекуле пиразола на тетразольный цикл. 4-NPT, как изомер 1-NPT горит примерно с той же скоростью, при заметно меньшей зависимости от давления. Из перечисленных соединений DNPT показал наивысшее значение скоростей в интервале давлений от 0,1 до 10 МПа при слабой зависимости от внешнего давления. Обобщая полученные результаты, Смирнова А.Д. делает вывод о том, что введение нитрогруппы в пиразольный фрагмент приводит к значительному увеличению скорости горения этих соединений при слабой зависимости от внешнего давления.

Сравнение результатов предварительных расчетов и данных о температурных профилях при горении 1-NPT, 4-NPT, 5-NPT и NAPT показало, что измеренная максимальная температура пламени этих соединений значительно ниже расчетной адиабатической температуры. Оценочное количество тепла, выделяемого при горении, оказалось близко к величине теплового эффекта измеренного в условиях DSC. На основе этих данных автор делает вывод о ведущей роли реакций в расплаве при распространении волны горения в этих соединениях.

Из-за слишком большой величины скорости горения DNPT адекватно зарегистрировать температурный профиль волны горения в нем не удалось. По сравнению с 1-NPT высокую скорость горения DNPT автор объясняет его более низкой термической стабильностью и более высокой скоростью реакций в конденсированной фазе из-за меньшей летучести.

В подразделе 4.1.2.5 приведены результаты оценки механизма начальных реакций термического распада изученных (пиразолил)тетразолов с помощью квантово-механических расчетов.

В работе установлено, что все пиразолил(тетразолы) разлагаются по известному механизму: с начальной стадией тетразоло-азидоиминной изомеризации с образованием промежуточного соединения, содержащего азидогруппу, и последующим отщеплением молекулы азота. Образовавшийся нитрен внедряется либо по связи C—N, либо, в случае 5-NPT, по связи C(пиразольное кольцо)-C(тетразольное кольцо). Найденные в работе энергии активации константы скорости лимитирующей стадии этого процесса оказались ниже литературных величин для производных тетразола. Для уточнения причин такого расхождения в НГУ были проведены квантово-химические расчеты основных реакций разложения тетразольного кольца, показавшие, что для всех изученных пиразолил(тетразолов) лимитирующей стадией является отщепление азота от ази-

доимина с полным согласием расчетных активационных барьеров с экспериментальными значениями энергии активации распада.

В подразделе 4.1.2.6 на основе полученных расчетных и экспериментальных данных Смирнова А.Д. на основе анализа данных по продуктам разложения, идентифицированных методом ВЭЖХ, разработала модель механизма термического разложения (пирозолил)тетразолов, согласующуюся с качественным и количественным составом продуктов разложения.

Во втором подразделе обсуждаются результаты исследования гетероциклических соединений на основе гетероциклического нитрамина и фуразана.

В подразделе 4.2.1 обсуждаются результаты исследования термического распада гибридных соединений из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента: FRDX и FTNAD.

На основе полученных в работе данных по константам скоростей разложения FRDX и FTNAD при сопоставлении их с литературными данными по константам разложения кетогексогена, гексогена, тетранитрогликольурилы и бициклооктогена А.Д. Смирновой показано, что замена в этих аналоговых соединениях группы  $\text{CH}_2$  или  $\text{C}=\text{O}$  на фуразановый цикл приводит к падению стабильности. Квантово-химический расчет также показывает, что введение фуразанового цикла приводит к удлинению  $\text{N}-\text{NO}_2$ .

На основании полученных данных было А.Д. Смирновой предположены механизмы распада FRDX и FTNAD. Для FRDX он состоит из начального разрыва связи  $\text{N}-\text{NO}_2$  и последующего распада нитраминового кольца. В случае FTNAD механизм включает начальный отрыв двух молей  $\text{HNO}_2$  с образованием промежуточного динитросоединения FDNAD.

В подразделе 4.2.2 обсуждаются результаты исследования горения гибридных соединений из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента.

Поскольку скорость горения FRDX в интервале внешних давлений от 0,1 до 5,1 МПа оказалась примерно в два раза выше скорости горения гексогена Смирнова А.Д. предприняла попытку на основании полученных экспериментальных данных прояснить механизм его горения. Используя сведения о термическом распаде и распределении температур в волне горения FRDX, а также, сделав некоторые допущения, автору удалось доказать, что именно высокая скорость термического разложения этого соединения обеспечивает высокую скорость горения, несмотря на более низкую температуру горячей поверхности.

Анализ температурного профиля FTNAD позволил автору обнаружить характерную температуру около  $195^\circ\text{C}$ , которая по его мнению свидетельствует о том, что температура поверхности горения определяется не испарением самого вещества, а испарением промежуточного продукта его. Также как и в случае FTNAD, высокая скорость термического разложения FTNAD обеспечивает высокую скорость горения, несмотря на более низкую температуру горячей поверхности.

В третьем подразделе обсуждаются результаты исследования гетероциклических соединений на основе гетероциклического тетразола и циклического нитрамина.

В подразделе 4.3.2 обсуждается термический распад гибридного соединения из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента -TRDX.

На основании полученных данных по константам скоростей разложения и анализа продуктов его разложения А.Д. Смирновой предложен механизм разложения, состоящий на начальной стадии отщепление молекулы  $\text{HNO}_2$  образованием промежуточного 6-нитро-4,5,6,7-тетрагидротетразоло[1,5-a][1,3,5]триазина, его последующего распада с отщеплением молекул формальдегида и закиси азота с замыканием промежуточных бирадикалов в бистетразоло[1,5-b:1',5'-d] [1,2,4]триазин.

В подразделе 4.3.2 обсуждается горение гибридных соединений из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента.

Скорость горения TRDX превышает скорость горения FRDX во всем интервале применяемого внешнего давления. Газовая фаза имеет двухпламенную структуру. Первое пламя – 1200°C. Второе пламя - 2100°C. Автор установил, что лимитирующей стадией скорости горения являются процессы в конденсированной фазе, несмотря на относительно более низкую температуру поверхности горения по сравнению с гексогеном. Поскольку давление паров TRDX нельзя было измерить, автор впервые предложил рассчитать эту величину по известному величине равенства показателя степени в законе горения отношению энергии активации ведущей реакции горения к удвоенной теплоте парообразования. Таким образом, использование данные по скорости горения этих соединений существенно расширяет температурный диапазон определения констант скорости их термического разложения.

**В подразделе 4.4.** сопоставляется скорость разложения исследуемых соединений с длиной связи N – NO<sub>2</sub>. В литературном обзоре диссертации было показано, что константы скорости распада циклических нитраминнов коррелируют с длинами наименее прочных связей N-NO<sub>2</sub> и что эта тенденция выполняется независимо от механизма разложения: разрыв связи N-NO<sub>2</sub> или отщепление HNO<sub>2</sub>. Используя данные термического распада новых конденсированных молекул FRDX, FTNAD и TRDX структурно отличающиеся от изученных в предшествующих работах молекул А.Д. Смирнова повысила точность зависимости и расширила ее на более широкий интервал. На основании полученных данных предложена зависимость между расчетной длиной связи N-NO<sub>2</sub> и константой скорости при 200°C. Предложенную зависимость можно использовать для прогнозирования свойств перспективных соединений, в состав которых входит циклический нитрамин.

**Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.**

Обоснованность выполненной автором работы подтверждается интересом к ней как со стороны сотрудников Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, так и других специалистов в области физико-химии энергетических материалов. Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием широкого комплекса современных расчетных и экспериментальных методов исследования, апробированных в РХТУ имени Д.И. Менделеева, отсутствием противоречий между полученными результатами и закономерностями существующих теоретических представлений.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.**

Полученные автором результаты рекомендуется для использования организациями, занимающихся синтезом энергетических соединений и разработкой новых твердотопливных композиций с заданной скоростью горения.

#### **Замечания и рекомендации по диссертационной работе**

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 термодатные и манометрические данные.

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

На стр. 86 вместо  $k_s k_{liq}$  должно быть записано  $k_s/k_{liq}$ .

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-Клапейрона.

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

Стр. 117  $Qg = q/m$  должно быть исправлено на  $Qg = q / (\rho \cdot u)$ .

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

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.

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

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

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.

#### Более существенными замечаниями являются:

- 1) 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<sup>-1</sup>, должны содержать одну значащую цифру в величине предэкспоненты и три значащие цифры в величине энергии активации соответственно.
- 2) На стр. 46 формула зависимости количества выделяемого газа от времени в авто-

$$V = \frac{V_{\infty} k_1 \exp((k_1 + k_2 V_{\infty})t - k_1 V_{\infty})}{V_{\infty} k_2 + k_1 (\exp((k_1 + k_2 V_{\infty})t))}$$

каталитической реакции должна быть исправлена

$$V = \frac{V_{\infty} k_1 \exp((k_1 + k_2 V_{\infty})t - 1)}{V_{\infty} k_2 + k_1 \exp((k_1 + k_2 V_{\infty})t)}$$

на , в которой  $k_2$  – константа скорости бимолекулярной автокаталитической стадии, а константой скорости псевдопервого порядка автокаталитической стадии является произведение  $k_2 V_{\infty}$ .

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от диссертации Смирновой А.Д., как об актуальной работе, выполненной на современном исследовательском уровне.

**Соответствие диссертационной работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Результаты исследований отражены в восьми публикациях, из которых 5 статей в журналах из перечня Web of Science, Scopus и ВАКа и трех докладах на международных и отечественных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации и достигнутые результаты.

По тематике исследований, методам, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует Паспорту научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Научные положения и вывод, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях. Диссертация Смирновой Анастасии Дмитриевны на тему «Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений» соответствует всем критериям и требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Смирнова Анастасия Дмитриевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании семинара «Высокоэнергетические системы», протокол № 86 от «25» октября 2022 года.

И.о. заведующего лабораторией кинетической калориметрии, главный научный сотрудник Федерального исследовательского центра Проблем химической физики и медицинской химии, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

Казаков Анатолий Иванович  
« 1 » ноября 2022 г.

Старший научный сотрудник лаборатории энергетических полимерных систем Федерального исследовательского центра Проблем химической физики и медицинской химии кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия)

Алёшин Виктор Викторович  
« 1 » ноября 2022 г.

Подписи А.И. Казакова и В.В. Алёшина удостоверяю.

*Земельский*



« 1 » ноября 2022 г.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук**

проспект ак. Семенова, 1,  
г. Черноголовка, г.о. Черноголовка,  
Московская область, 142432,

Телефон: +7 (49652) 244-74, +7 (495) 993-57-07

Электронная почта:

канцелярия: [office@icp.ac.ru](mailto:office@icp.ac.ru)

приемная директора: [director@icp.ac.ru](mailto:director@icp.ac.ru)