

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Смирновой Анастасии Дмитриевны на тему:
«Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений», представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12.– Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы обусловлена повышенным интересом к области синтеза и изучения свойств энергоемких соединений, в ряду новых структур-гибридных гетероциклов, обладающих наряду с высокими энергетическими характеристиками повышенной безопасностью (низкая чувствительность к различным видам импульса, высокая термическая стабильность, экологическая безопасность).

Диссертация Смирновой А.Д. посвящена изучению термической стабильности соединений на основе гетероциклических ансамблей, включающих гибридные молекулы, в которых алициклические нитраминаы входят в состав структур, имеющих тетразольные и фуроксановые циклы. В настоящее время интерес к синтезу таких структур резко возрос как к перспективным энергоемким соединениям повышенной эффективности. Однако вопросы изучения термической стабильности таких структур, изучения закономерностей термического распада и горения пока недостаточно изучены, что может сдерживать аспекты практического применения этого класса соединений.

В связи с этим. выбранное направление исследований Смирновой А.Д. являются актуальным и представляет важную научную и практическую задачу.

Научной новизной исследований являются: впервые изученный термический распад новых гетероциклических ансамблей, включающих сочетание ациклических нитраминоов, сконденсированных с фуразановыми и тетразольными кольцами в неизотермических и изотермических условиях термостатирования. Впервые выявлено, что скорость распада замещенных N-нитропиразолов определяется предварительным {1,5}-сигматотропным сдвигом нитрогруппы.

Определены кинетические параметры термораспада N-(нитропиразолил)-тетразолов, которые показали, что их стабильность уменьшается по мере увеличения электроотрицательности нитропиразольного фрагмента за счет ослабления нитраминной связи.

Научной новизной работы являются также впервые изученные закономерности горения N-нитропиразолил-тетразолов, в сочетании с фуразановыми фрагментами. На основе современной приборной базы с использованием вольфрам-рениевых термпар и применением спектроскопического, хроматографического и масс-спектрометрического методов, установлены механизмы разложения и горения новых ЭМ.

В качестве объектов изучения N-нитропиразолил-тетразолов исследовались: 1-нитро-тетразолил-пиразол (1-NPT); 4-нитро-тетразолил-пиразол; 1,3-динитро-тетразолил-пиразол (DNPT); 1-амино-4-нитро-тетразолилпиразол (NAPT); 5-нитро-2-С-тетразолил-пиразол (5-NPT)-связь пиразола с углеродом тетраэдричного кольца.

Согласно данным ДСК, разложение 1-NPT начинается после плавления, DNPT-разлагается без плавления и выделяет наибольшее количество тепла. Замена нитраминной группы на N-NH₂, в изученном ряду, приводит к увеличению термической стабильности гетероциклов.

Все N-нитропиразолилпроизводные исследовались в изотермических условиях в твердом состоянии. Разложение 1-NPT и 5-NPT, можно описать уравнением первого порядка с протеканием автокатализа. Распад DNPT и NAPT проходит также по уравнению первого порядка. Разложение 1-NPT идет быстрее, чем 1,3-DNP, что свидетельствует о другом механизме его разложения: через разложение тетраэдричного цикла. Константа скорости начальной стадии распада 1-NPT соответствует распаду в твердой фазе, а причину ускорения процесса, автор относит к подплавлению образца.

Изученная автором кинетика термораспада 5-NPT-(связь С-С) в жидкой фазе показала, что в жидкой фазе распад протекает с разными энергиями активациями, что указывает на смену механизма процесса. При этом установлено, что С-замещенный изомер обладает высокой термической стабильностью.

На основании анализа данных, полученных в результате ДСК анализа, автор расположил изученные соединения в следующий ряд (термическая стабильность увеличивается слева направо): DNPT ≤ 1-NPT ≤ NAPT ≤ 5-NPT.

Полученные Смирновой А.Д. кинетические параметры разложения пиразолил-тетразолов, позволяют проводить практически важные прогнозы и оценить температуру самоускоряющегося разложения в адиабатических условиях.

Изученные автором N-нитропиразолил-тетразолы и фуразаны являются высокоэнергетическими, быстрогорящими соединениями и большая заслуга автора заключается в том, что она изучила закономерности горения

широкой серии соединений указанного класса с представлением закона их горения и выявлением баллистических характеристик новых соединений. Так, баллистические характеристики исследованных объектов, уравнения закона горения и параметры, полученные в волне горения, представленные в табл.3 и 4, охватывают все изученные соединения. Получен огромный фактический и теоретический материал, который позволит прогнозировать новые перспективные соединения для топлив и составов спецхимии.

В работе несомненно присутствуют элементы фундаментальных исследований, касающихся закономерностей процессов, происходящих при термораспаде и горении новых гибридных молекул азотистых гетероциклов. Так, изучение продуктов разложения N-замещенных тетразолов методом ВЭЖХ показало, что среди продуктов разложения отсутствуют триазолы и тетразины и наличие в них структуры 17, которую условно можно назвать «трисимино-бипиразолом», предполагает образование азонитрилпиразола(14). Так, манометрическими исследованиями, автором установлено, что продукт-14, дает два моля газа, в то время как другие N-нитропиразолы, дают меньшее количество газа. Это говорит о том, что продукт 14-является побочным, а основным направлением разложения является присоединение образовавшегося из N-замещенного пиразолилтетразола нитрена -9, по связи C-N, что подтверждают ИК-спектры термированных образцов.

Наиболее интересными и новыми являются исследованные структуры 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6H-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепина (FRDX) и 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано-[3,4-C][3,4-h]-декалина (FTNAD). По данным ДСК (FRDX не плавится до разложения. Константы скорости, полученные методом манометрии, согласуются с данными неизометрического распада. Это возможно для процессов, проходящих с подплавлением и распадом вещества в жидкой фазе. Для FTNAD распад проходит своеобразно с появлением второго пика после пика тепловыделения, что по мнению автора, объясняется плавлением продукта. Газовыделение описывается уравнением первого порядка. Константа скорости разложения соединения попадает на продолжение зависимости констант неизотермического распада (рис.11). Из рисунка 10 также видно, что разложение FRDX, кетогексогена, RDX, FTNAD, тетрагликольурила и BNMX проходит по разному. Замена в цепочках групп CH₂ или CO на фуразановый цикл, приводит к снижению стабильности.

Автором было выдвинуто предположение, что распад FRDX, начинается с разрыва связи N-NO₂ с образованием радикала-динитрамина, а начальная

стадия разложения FTNAD, включает отщепление 2 молекул азотистой кислоты с образованием динитро-дифуразано-декалина.

Кроме того, автором было установлено, что в интервале давлений 0,1-2,1 МПа, скорости горения FRDX и FTNAD практически совпадают.

При изучении градиента температур в волне горения, Смирновой А.Д. показано, что температура поверхности FRDX значительно ниже, чем температура поверхности гексогена и кетогексогена. Это является следствием увеличения летучести молекулы за счет введения фуразанового фрагмента. Полученные автором термодинамические исследования хорошо согласуются с низкотемпературной кинетикой и превосходят скорость разложения RDX более, чем на два порядка.

Несомненным научным вкладом в исследовании термораспада и процессов горения N-нитропроизводных гетероциклов, являются проведенные расчеты и экспериментальные исследования, связывающие длины связи молекул с константами термораспада и расширение полученных данных на новые объекты. Расчет длины связи N-NO₂ групп полуэмпирическим методом, дает хорошую корреляцию с данными РСА.

Полученную автором диссертации зависимость можно использовать для прогнозирования свойств новых гибридных молекул, в состав которых входит азациклический нитрамин.

Таким образом, Смирновой А.Д. достигнуты намеченные цели и впервые в ряду N-нитропиразолил-тетразолов и фуразанов изучены термическое разложение и процессы горения новых гетероциклических систем, представляющих теоретический и практический интерес как модификаторов для создания новых эффективных составов специального назначения.

Работа имеет научную новизну и практическую полезность. Выявленные закономерности термораспада, связи строения с кинетическими параметрами разложения и горения, позволят прогнозировать новые практически –интересные структуры.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени опубликованы в печати, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК и международных рейтинговых изданиях.

Автореферат оформлен в соответствии с принятыми стандартами.

Замечания по автореферату:

1. Для более объективного заключения о стабильности изученных производных желательнее оценить и привести данные по чувствительности к тепловым и механическим видам импульса.

2. Вывод о снижении стабильности N-нитропириазолил-тетразолов, по мере увеличения электроотрицательности, несомненно заслуживает внимания, однако было бы полезным, связать эту закономерность с такой важной характеристикой реакционной способности молекул как $R_{\text{кВН}}^+$.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что Смирновой А.Д. была проделана большая научно-исследовательская работа, представляющая собой весомое достижение в области изучения важных закономерностей термораспада и процессов горения N-нитропроизводных гибридных гетероциклических соединений. Диссертационная работа по своей практической значимости, новизне результатов и актуальности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), ее автор, Смирнова А.Д. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.12. – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Заведующий кафедрой химии и технологии
органических соединений азота,
доктор химических наук, профессор
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования Казанского национального
исследовательского технологического
университета

Гильманов Руслан Замильевич.

Почтовый адрес: Российская федерация,

Республика Татарстан,

420015 г. Казань, ул.К.Маркса, 68

Тел. 8-843-231-40-78

E-mail: r-z-gilmanov@rambler.ru

Р.З.Гильманов



Подпись заверяю:

Ученый секретарь КНИТУ

Коновалова З.В.