

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
органической химии им. Н.Д.
Зелинского академику

М.П. Егорову

Я, Королёв Вячеслав Леонидович, д.х.н., согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Барабошкина Никиты Михайловича «Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоёмких полиазотных сокристаллов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия в диссертационный совет Д 24.1.092.02 при ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Д.х.н., в.н.с.
ФГУП «Научно-исследовательский
институт прикладной акустики»



В.Л. Королёв

Подпись В.Л. Королёва заверяю:

Начальник отдела



Федотова Ю.В. Вадков

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Королёв Вячеслав Леонидович

2. учёная степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: доктор химических наук 02.00.03 – органическая химия

3. список публикаций оппонента:

1. В.Л. Королев, В.В. Топоров, Н.Л. Меркулова, В.Д. Даниленко, В.П. Ившин, Т.С. Пивина. Синтез N-замещенных [имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов. // *Изв.АН. Сер. хим.* **2017**, 2126-2130.
2. Investigation of the tautomerism of imidazo[4,5-e]benzo[1,2-c;3,4-c']difuroxan derivatives by computational and experimental methods, Natalia L. Merkulova, Vjacheslav L. Korolev, Vitalii M. Danilenko, Ivan D. Nesterov, Tatyana S. Pivina, In Proc. of the 21-th Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", NTREM 2018, Pardubice, the Czech Republic, April 17-20, **2018**, pg. 861-867.
3. Патент №2663846 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-карбэтоксиметилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / Д.С. Лоторев, М.И. Брылев, А.А. Алексеев, В.Л. Королев. – №2017136002; заявл. **10.10.2017**; опубл. 10.08.2018 Бюл. №22. – 4 с.
4. Патент №2675159 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения C-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. - №2018126841 заявл. **21.07.2018** опубл. 17.12.2018 Бюл. №35. – 5с.
5. Патент №2692680 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения C-гидроксиметилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. - №20191093634 заявл. **31.03.2019** опубл. 26.06.2019 Бюл. №18. – 4с.
6. Патент №2700931 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения C-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. - №2019105933 заявл. **03.03.2019** опубл. 24.09.2019 Бюл. №27. – 3с.
7. Патент №2707296 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-цианметилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, Д.С. Лоторев, Т.С. Пивина, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.Н. Кудрявцева. - №2019124102 заявл. **31.07.2019** опубл. 26.11.2019 Бюл. №33. – 3с
8. Патент №2718905 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-аллилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, Д.С. Лоторев, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.Н. Кудрявцева. - №20191141968 заявл. **17.12.2019** опубл. 15.04.2020 Бюл. №11. – 4с

9. Патент №2725631 РФ, МПК C07D 498/14. Способ получения N-карбэтоксиметил-С-метилимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, Д.С. Лоторев, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.Н. Кудрявцева. - №2020107187 заявл. 17.02.2020 опубл. 03.07.2020 Бюл. №19. – 4с
10. N.L. Merkulova, I.D. Nesterov, V.L. Korolev, V.M. Danilenko, T.S. Pivina, . *J. Mol. Struct. Chem.* **2020**, 1207, 127775

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт прикладной акустики».

5. Занимаемая должность: ведущий научный сотрудник.

Почтовый адрес: 141980 г. Дубна, Московская область
ул. 9 Мая, д. 7А
Телефон: +7 (49621) 276-37
Факс: +7 (49621) 205-26
E-mail info@niipa.ru

Д.х.н., в.н.с.
ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»



В.Л. Королёв

Подпись В.Л. Королёва заверяю:

Начальник отдела кадров
ФГУП «НИИПА»

Иванов Ю.В. Васильченко

Отзыв

официального оппонента на диссертацию
Барабошкина Никиты Михайловича

«Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полиазотных сокристаллов» по специальности 1.4.4 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Эффективность практического применения энергоемких материалов определяется совокупностью взрывчатых и эксплуатационных свойств. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик взрывчатых составов различных областей назначения является чувствительность к механическим воздействиям. В этой связи диссертационная работа Барабошкина Никиты Михайловича, посвященная разработке методов моделирования кристаллического строения энергоемких H,C,N,O-содержащих соединений и оценке возможности их сокристаллизации с целью понижения чувствительности взрывчатого состава без значимого снижения энергетики вне всякого сомнения является **актуальной** и перспективной.

Научная новизна работы. Эмпирический метод Атом-Атомных потенциалов параметризован автором для моделирования кристаллической структуры и расчета энтальпий образования и сублимации как индивидуальных H,C,N,O-содержащих соединений, так и их сокристаллических композиций. Авторская разработка имеет хорошую предсказательную способность, что нашло убедительное экспериментальное подтверждение. Впервые спрогнозированы и экспериментально получены оптимальные сокристаллические композиции высокоэнергоемких соединений ФТДО и БТФ между собой и с рядом нитроаренов. Впервые спрогнозирован и экспериментально подтвержден сокристалл трех молекул БТФ с одной молекулой кофермера.

Практическая значимость. Разработанные автором методы прогноза кристаллической структуры и физико-химических характеристик как индивидуальных энергоемких соединений, так и их сокристаллических композиций позволяют оценивать перспективность практического использования энергоемких материалов до стадии их получения. Кроме того, разработанный автором метод позволяет проводить направленный и научно обоснованный поиск конкретных путей улучшения эксплуатационных характеристик уже известных эффективных взрывчатых

веществ без существенной потери их энергосодержания. Сокристалл БТФ-НБ (1:1) можно рассматривать, как потенциально малочувствительное взрывчатое вещество, имеющее лучшие взрывчатые свойства в сравнении с тротилом.

Достоверность результатов обеспечивается использованием в качестве базовой основы методов квантовой химии и хорошо зарекомендовавшей себя теории Атом-Атомных потенциалов. Применяемые программные комплексы эффективно использовались в «слепых тестах» предсказания строения соединений различных химических классов, организуемых Кембриджской базой данных кристаллических структур. Полученные в результате моделирования структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными монокристаллической рентгеновской дифракции (РСА). Оценка энтальпии сублимации и образования полиазотных соединений находится в соответствии с термодинамическими, калориметрическими данными. Некоторые из предсказанных сокристаллических форм получены и исследованы экспериментально.

Диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 269 наименований. Материалы диссертации изложены на 127 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 26 рисунков и 19 математических уравнений.

В первой главе (литературном обзоре) представлен краткий, но вместе с тем исключительно ёмкий обзор методов моделирования молекулярного и кристаллического строения, а также расчетов физико-химических характеристик H,C,N,O-содержащих соединений; критически проанализированы их прогностические достоинства и недостатки. Особый акцент сделан на метод Атом-Атомных потенциалов. Отмечено незначительное количество теоретических исследований по моделированию строения сокристаллических композиций. Причем, подчас спрогнозированные модели не удавалось воспроизвести экспериментально. Не всегда корректно получалось рассчитать энтальпии сублимации и энтальпии образования соединений в твердой фазе. В этой связи автор делает вполне обоснованное заключение о необходимости дальнейшего совершенствования исследований в этих направлениях и выбирает для этого именно метод Атом-Атомных потенциалов (ААП), поскольку последний, по его мнению, практически независим от наличия экспериментальных данных и основан на реальной физической модели кристаллической упаковки.

Во второй главе диссертации обсуждается конкретная оптимизация метода Атом-Атомных потенциалов для прогнозирования строения полиазотных кристаллов и сокристаллов и расчета их энтальпий сублимации.

Выполнена оптимизация параметров Атом-Атомных потенциалов для моделирования строения полиазотных соединений. В качестве основных наборов ААП выбраны ранее известные FIT (6-exp) и ЕСЕРР (6-12). Потенциалы были параметризованы под воспроизведение параметров кристаллической решетки и энтальпии сублимации Н,С,Н,О-содержащих соединений, для которых ранее уже были известны экспериментальные значения. Полученные результаты моделирования показали хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Особо хочется отметить, что на основании выполненных расчетов была значимо скорректирована ошибочно установленная ранее экспериментально энтальпия сублимации бензотрифуроксана. Выполненный позднее эксперимент по этому соединению полностью подтвердил теоретический прогноз автора.

В качестве модели точечных зарядов разработаны модели смещенных зарядов (МСЗ), которые позволили довольно точно воспроизводить соответствие точечных зарядов молекулярно-электростатического потенциала (МЭП) при относительной погрешности аппроксимации порядка 1%. В дальнейшем модель смещенных зарядов успешно применялась автором для описания зарядового распределения всех моделируемых объектов.

Разработаны эффективные подходы к конструированию стартовых моделей кристаллической упаковки Н,С,Н,О-содержащих соединений и сокристаллов, их оптимизации, а также к расчету энтальпии сублимации и образования.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов моделирования строения сокристаллов полиазотных соединений и оценке их физико-химических характеристик.

Для моделирования строения и оценки физико-химических свойств сокристаллов полиазотных соединений были успешно использованы методические разработки и программные комплексы, представленные во второй главе диссертации.

Смоделировано кристаллическое строение изомеров БТФ и их гибридной формы, представляющей смесь изомеров, рассчитаны энергии их

кристаллических решеток. Найдено, что кристаллизация любой из изомерных форм в индивидуальном виде энергетически выгоднее, чем образование их сокристаллической композиции.

Смоделированы кристаллические упаковки монокристаллов изомерных гипотетических фуроксанотетразиндиоксидов; теоретически оценены их энтальпии сублимации, плотности и как следствие, взрывчатые свойства, позволившие отнести данные соединения к потенциально высокоэнергетическим.

Выполнено успешное моделирование кристаллической структуры бензольного сольвата фуразанотетразиндиоксида (ФТДО), для которого были известны экспериментальные кристаллографические данные. Сделать это было необходимо для подтверждения эффективности силового поля и методики моделирования молекулярно электростатического потенциала. С учетом результативности моделирования сольвата был выполнен прогноз структуры индивидуального ФТДО. Следует отметить, что прогноз плотности молекулярного кристалла ФТДО 1.85 г/см^3 практически совпал с экспериментальной величиной 1.84 г/см^3 , полученной на гелиевом автопикнометре.

С применением набора Атом-Атомных потенциалов FIT выполнено сканирование ППЭ сокристаллов ФТДО и БТФ с молярным соотношением компонентов 1:1, 2:1, 3:1. Смоделировано и экспериментально подтверждено оптимальное соотношение (3:1) компонентов для получения сокристалла ФТДО и БТФ. Выполнен прогноз некоторых физико-химических и взрывчатых свойств сокристаллов ФТДО и БТФ различного состава. Для экспериментально полученного сокристалла (соотношение ФТДО:БТФ 3:1) расчетное значение плотности 1.888 г/см^3 близко к установленному методом РСА (1.865 г/см^3). Спрогнозированная структура такой кристаллической композиции хорошо соответствует найденной экспериментально (РСА).

По результатам сканирования ППЭ сокристаллов ФТДО с нитробензолами (нитробензолом, *o*-,*m*-,*n*-динитробензолами, 1,3,5-тринитробензолом и гексанитробензолом в соотношении 1:1 установлено, что энергетически выгодно образование сокристаллических композиций только с тремя из шести нитроаренов: нитробензолом, *n*-динитробензолом и тринитробензолом.

Смоделирована кристаллическая структура сокристаллов БТФ с бензолом и некоторыми ароматическими нитросоединениями (нитробензолом, *o*-,*m*-,*n*-

динитробензолами, 1,3,5-тринитробензолом и гексанитробензолом) с различным соотношением компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 3:1, 2:1) и предсказаны возможности образования сокристаллов, часть из которых была получена экспериментально и изучена методами РСА. Проанализировано пространственное и электронное взаимодействие БТФ с сокристаллизатами, на основании чего сделано заключение: сильное поляризующее воздействие атомов кислорода и азота молекулы БТФ, представляющую собой π -систему с низким содержанием электронов, вызывает взаимодействие с группами соединений, насыщенных электронной плотностью, что и определяет образование сокристаллов.

Выполненный расчет физико-химических и эксплозифорных характеристик ряда полученных и гипотетических сокристаллических композиций позволил спрогнозировать, что сокристалл БТФ-НБ (1:1) можно рассматривать как потенциально малочувствительное взрывчатое вещество, немного превосходящее ГНТ по своим характеристикам.

Основное содержание диссертации отражено в 15 публикациях, в том числе 8 статьях (в журналах из перечня ВАК) и 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Существенных замечаний по диссертации нет. Имеются некоторые замечания не принципиального характера и вопросы по работе.

- Почему смоделированы сокристаллы БТФ и гексанитробензола только с соотношением компонентов 1:1, в то время, как для других соединений соотношение компонентов варьировалось?
- В оглавлении и разделе 3.2 диссертации соединения с фуроксановым циклом, конденсированным с тетразиндиоксидным фрагментом называются фуроксанотетразинтриоксидами (речь идет о изомерах). Фуроксан – это пятичленный гетероцикл уже содержащий N-оксидный атом кислорода (N-оксид-1,2,5-оксадиазола или N-оксид фуразана). Поэтому правильно эти соединения называть либо фуроксанотетразиндиоксидами либо фуразанотетразинтриоксидами. Следует отметить, в опубликованной диссертантом работе приводится правильное название: furoxano-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides.
- На стр. 57 диссертации в таблице 2 (соответственно таблица 1 автореферата) представлена формула 1,4-динитро-1H-имидазола (соединение 9), а названо это соединение 1-метил-4-нитро-1H-

имидазол; представлена формула 4,5-динитро-1Н-пиразола (соединение 11), а названо это соединение 3,4-динитро-1Н-пиразол; представлена формула 3-фенилфуроксана (соединение 20), а названо это соединение 2-фенилфуроксан.

- На стр. 13 автореферата (соответственно на стр. 68 диссертации): «В 1996 году Головиной с соавторами была опубликована работа...», хотя по списку литературы, представленному в диссертации, данная работа вышла 1994 году.
- На стр. 115 диссертации в ссылке 165 ошибка в названии статьи, а именно ошибка в написании названия соединения: «...bifurazano[3,4-b:3',4'-f][[3'',4''-d](BFFO)...».

В целом высказанные замечания не влияют на очень благоприятное впечатление от работы. Она представляет собой серьезное, целостное и интересное исследование выполненное на высоком научном уровне, имеющее хорошую перспективу дальнейшего практического применения.

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа Барабошкина Никиты Михайловича по своей актуальности, объему, новизне, научной и практической значимости результатов полностью соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Д.х.н., в.н.с.

ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»
02.00.03 – органическая химия

141980 г. Дубна, Московская область
ул. 9 Мая, д. 7А
Телефон: +7 (49621) 276-37
Факс: +7 (49621) 205-26
E-mail info@niipa.ru



В.Л. Королёв

Подпись В.Л. Королёва заверяю:

Начальник отдела кадров
Вашин Ю.В. Владелец