

Директору Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт  
органической химии им. Н. Д.  
Зелинского Российской академии  
наук  
**д.х.н., академику,**  
**Егорову Михаилу Петровичу**

Я, Юдин Николай Владимирович, к.х.н., доцент, согласен быть  
официальным оппонентом диссертационной работы Барабошкина Никиты  
Михайловича на тему **«Теоретический дизайн в направленном синтезе  
энергоемких полизазотных 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 РАН.

К.х.н., доцент кафедры химии и  
технологии органических  
соединений азота ФГБОУ ВО  
«Российский химико-  
технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»

Подпись Юдина Н.В. заверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Менделеева

  
Юдин Н.В.

Калинина Н.К.



## **Сведения об официальных оппонентах**

**1.ФИО оппонента:** Юдин Николай Владимирович

**2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация:** к.х.н., доцент 05.17. 05 – химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ

**3. список публикаций оппонента:**

[1] Energetic compounds based on a new fused bis[1,2,4]triazolo[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-tetrazine / G. F. Rudakov, V. P. Sinditskii, I. A. Andreeva et al. // Chemical Engineering Journal. — 2022. — Vol. 450, no. 3. — P. 138073.

[2] Unique zwitterionic explosophore azasydnonimine: thermal stability, decomposition and combustion mechanism of aromatic derivatives / V. P. Sinditskii, V. V. Serushkin, N. V. Yudin et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2022. — Vol. 147, no. 22. — P. 12871–12881.

[3] Investigation of fox-7 polymorphs: new polymorphs –  $\epsilon$  and  $\zeta$  / A. A. Kushtaev, N. V. Yudin, N. N. Kondakova et al. // ChemistrySelect. — 2021. — Vol. 6, no. 45. — P. slct.202102810R1.

[4] Nitroderivatives of n-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion / V. P. Sinditskii, A. D. Smirnova, V. V. Serushkin et al. // Thermochimica Acta. — 2021. — Vol. 698. — P. 178876.

[5] Spectroscopic study of the basicity of 4,6-dihydroxypyrimidine derivatives / T. Q. Vu, N. V. Yudin, A. A. Kushtaev et al. // ACS Omega. — 2021. — Vol. 24, no. 6(22). — P. acsomega.1c00671.

[6] ВОСПЛАМЕНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СОКРИСТАЛЛОВ И СОСТАВОВ С ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ОПТИЧЕСКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ cl-20 / Е. С. Варламов, О. С. Корнеев, Н. А. Костин и др. // Фотон-экспресс. — 2021. — № 6 (174). — С. 427–427.

- [7] Solvate of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (cl-20) with both n<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and stable no<sub>2</sub> free radical / N. V. Yudin, V. Sinditskii, S. A. Filatov et al. // ChemPlusChem. — 2020. — Vol. 85, no. 9. — P. 1994–2000.
- [8] Thermal decomposition behavior of cl-20 co-crystals / V. P. Sinditskii, N. V. Yudin, S. I. Fedorchenko et al. // Thermochimica Acta. — 2020. — Vol. 691. — P. 178703.
- [9] Time delay of initiation of some primary explosives and initiating mixtures when exposed to continuous ir laser radiation / V. I. Kolesov, A. N. Konovalov, E. S. Manakhova et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2020. — Vol. 45, no. 11. — P. prep.202000128.
- [10] Юдин Н. В., Костин Н. А., Федорченко С. Н. Методы получения бимолекулярных кристаллов, испарительный и метод самосборки // Успехи в химии и химической технологии. — 2020. — Т. 34, № 9. — С. 105–107.
- [11] Increasing the heating efficiency and ignition rate of certain secondary explosives with absorbing particles under continuous infrared laser radiation / A. N. Konovalov, N. V. Yudin, V. I. Kolesov, V. A. Ul'yanov // Combustion and Flame. — 2019. — Vol. 205. — P. 407–414.
- [12] Пиротехнические составы, нанотермиты и инициирующие ВВ в лазерных средствах инициирования / В. И. Колесов, А. Н. Коновалов, Е. О. Корепанова и др. // Взрывное дело. — 2019. — В. 123, № 80. — С. 192–210.
- [13] 1-amino-1-hydroxyamino-2,2-dinitroethene: novel insights in chemistry of fox-7 / A. E. Frumkin, N. V. Yudin, K. Y. Suponitsky, A. B. Sheremetev // Mendeleev Communications. — 2018. — Vol. 28. — P. 135–137.
- [14] Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole isomers / V. P. Sinditskii, T. H. Hoang, A. D. Smirnova et al. // Thermochimica Acta. — 2018. — Vol. 667. — P. 1–8.
- [15] Heating of energetic materials by continuous-wave near-ir laser radiation. 2018 / L. V. Bachurin, V. I. Kolesov, A. N. Konovalov et al. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2018. — Vol. 54, no. 4. — P. 461–471.

**4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**5. занимаемая должность:** доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

К.х.н., доцент кафедры химии и  
технологии органических  
соединений азота ФГБОУ ВО  
«Российский химико-  
технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»



Юдин Н.В.

Подпись Юдина Н.В. заверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Менделеева

Калинина Н.К.



**О Т З Ы В**

официального оппонента Юдина Николая Владимировича  
на диссертационную работу Барабошкина Никиты Михайловича  
**«ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ  
ЭНЕРГОЁМКИХ ПОЛИАЗОТНЫХ СОКРИСТАЛЛОВ»,**  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по научной специальности

**1.4.4. Физическая химия**

**Актуальность избранной темы.** Сокристаллы представляют собой давно известный класс соединений, так, одним из первых примеров стал сокристалл хингидрона, о котором сообщалось еще в 1844 и 1893 годах. В настоящее время интерес к сокристаллизации продолжает возрастать, так как в ряде случаев, она позволяет улучшить физико-химические, энергетические и биофармацевтических свойств материалов, что привлекает повышенный интерес, как промышленных, так и академических исследователей.

В настоящее время метод сокристаллизации был широко применен к фармацевтическим препаратам для улучшения показателей растворимости, скорости растворения, их стабильности и биодоступности.

В области химии энергонасыщенных соединений методы регулирования их свойств путем сокристаллизации также активно развивается, имеется многочисленные публикации по исследованиям в данном направлении. При этом их сокристаллизацию проводят как между собой, так и с инертными компонентами.

Вместе с тем, теоретические разработки по моделированию строения и оценке возможности сокристаллизации отстают от практики и недостаточно развиты, в

связи с чем, открытие и получение новых сокристаллов все еще в значительной степени основано на методе проб и ошибок.

Особое место в химии энергоемких соединений занимают полиазотистые соединения из ряда тетразинов и фуроксанов. Среди них имеются вещества, обладающие привлекательными энергетическими характеристиками, но, как часто бывает, и рядом недостатков, например высокой чувствительностью к механическим воздействиям, полиморфизмом, таутомерией и изомерией. Стоит надеяться, что сокристаллизация таких соединений с другими компонентами позволит, отчасти, улучшить их технические и технологические параметры при сохранении высоких энергетических свойств.

В связи с этим поставленная в рецензируемой работе задача по моделированию строения сокристаллов полиазотистых соединений, с целью выявления взаимосвязей между их способностью образовывать сокристаллы и структурой исходных веществ, является актуальной. Для чего соискателем проведены выбор и разработка эффективных методов поиска и определения оптимальных упаковок при моделировании строения сокристаллов, что, несомненно, является актуальной задачей.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в рецензируемой диссертации Н.А. Барабошкина, имеют глубокую научную и практическую базу. Использованы методы квантовой химии для расчетов пространственного и электронного строения молекул и моделирования их молекулярно-электростатического потенциала и методы PCA для подтверждения результатов моделирования строения сокристаллов.

**Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Достоверность результатов обеспечивается использованием как методов квантовой химии, так теории атом-атомных потенциалов. Правомерность их использования в рецензируемом исследовании подтверждена в «слепых тестах» предсказания строения соединений различ-

ных химических классов и сравнения результатов с экспериментальными данным. Некоторые, из предсказанных в результате моделирования новых структур, были получены и исследованы методом монокристаллической рентгеновской дифракции (PCA), показано хорошее согласование расчета с экспериментальным. Что является несомненным наиболее ярким результатом работы, так как доказывает предсказательную способность применённых методов расчета. Кроме того, оценка энталпии сублимации и образования ряда полиазотистых соединений также находится в хорошем соответствии с термохимическими и калориметрическими данными.

Таким образом, научная новизна работы заключается в моделировании и получении ряда новых энергонасыщенных сокристаллов, моделировании структуры кристаллов изомерных форм БТФ и ФТДО, а также в разработке методологии предсказания возможности сокристаллизации энергоёмких соединений.

**Значимость для науки и практики полученных автором результатов.** Теоретическую значимость работы составляет разработка на основе метода атом-атомных потенциалов подхода, позволяющего моделировать кристаллическое строение соединений и оценивать физико-химические характеристики полиазотистых энергоёмких молекулярных кристаллов и сокристаллов.

Практическую ценность имеют выбор и обоснование пригодности моделей и алгоритмов, которые могут быть использованы для предсказания структуры и расчетов физико-химических характеристик полиазотистых соединений и их сокристаллов, позволяющие оценить их перспективность для практического использования.

Полученные результаты дают теоретическую основу для направленного синтеза многокомпонентных молекулярных сокристаллов сложной структуры для практических приложений в области энергоемких материалов.

Рецензируемая диссертационная работа Н.А. Барабошкина построена классическим образом и состоит из: введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 269 наименований. Материал изложен на 127 страницах машинописного текста, содержит 22 таблиц, 26 рисунков и 19 математических уравнений.

Во Введении обоснована актуальность темы и ее научная новизна. Сформулирована научная проблема, состоящая в выработке методологии нахождения оптимальных моделей, адекватно описывающих зарядовое распределение молекул в кристалле и наборов атом-атомных потенциалов и разработке эффективных моделей при моделировании молекулярных упаковок полиазотистых сокристаллов. Во Введении исчерпывающе представлена методическая часть работы: сформулированы **цели и задачи исследования**, определены **предметы** (структура кристаллов энергоемких полиазотных соединений и их сокристаллических форм; метод Атом-Атомных потенциалов в моделировании строения полиазотных сокристаллических форм; сокристаллизация энергоемких соединений; энталпия сублимации и образования соединений и сокристаллов на их основе; физико-химические характеристики смоделированных структур) и **объекты исследования**.

Сформулирована практическая значимость диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, и методы исследования.

В главе 1 «**Теоретические методы моделирования кристаллического строения и оценки физико-химических характеристик полиазотных соединений**» рассмотрено современное состояние, место и значение применяемых методов моделирования строения молекул и кристаллических структур, а также некоторые схемы оценки их физико-химических свойств. Описаны широко используемые для расчетов пространственного и электронного строения молекул квантово-химические методы теории функционала плотности. Представлены сведения о достоинствах и недостатках методов, используемых для моделирования кристаллического строения. Особое вниманиеделено методу атом-атомных потенциалов.

В главе 2 «**Методические основы моделирования кристаллического строения моно- и сокристаллов**» обсуждаются методы моделирования/предсказания строения одно- и многокомпонентных кристаллических структур. Описаны необходимые этапы моделирования кристаллического строения соединений. Охарактеризованы методы и программные пакеты, применяемые для расчетов пространствен-

ного и электронного строения молекул, а также детали методик выполненных в работе расчетов. Обоснован выбор модели смещенных зарядов, в которой заряды уточнялись по величине и их положению, отличным от положения центра атома.

**В главе 3 «Результаты и обсуждение моделирования строения и оценки физико-химических характеристик полиазотных сокристаллов»** изложены основные результаты работы и проведен их анализ. Обоснован выбор *N*-оксидов гетероциклических структур, не содержащих атомов водорода в качестве основных объектов. Изложены результаты моделирования кристаллической решетки изомеров **БТФ**. Рассчитана, описана и проанализирована кристаллическая структура ФТДО и его бензельного сольвата. Проведено сравнение экспериментальных и предсказанных параметров кристаллической структуры молекулярного комплекса ФТДО–бензол. Проведено моделирование строения **сокристаллов бензотрифуроксана (БТФ) с фуразонетразиндиоксидом (ФТДО)** при различных стехиометрических соотношениях компонентов. Показано, что прогнозируемое значение плотности ( $1/888 \text{ г}/\text{см}^3$ ) сокристалла ФТДО–БТФ (3:1) выше, чем среднее арифметическое значение ( $1,87 \text{ г}/\text{см}^3$ ) компонентов указанного состава и близко к плотности БТФ. Предположено, что высокие детонационные параметры этого сокристалла достигаются за счет энталпийного вклада ФТДО в энергию сокристаллизации, однако эта «добавка» постепенно уменьшается из-за увеличения молекулярной массы с увеличением количества молекул ФТДО в сокристалле. Проведен структурный поиск оптимальных упаковок **сокристаллов ФТДО с нитрозамещенными бензолами**, который осуществлялся в 10 статистически наиболее распространенных пространственных группах. Рассчитаны энергии сокристаллизации БТФ с нитробензолами с различным соотношением компонентов. Для полученных сокристаллов проведено сравнение расчетных и экспериментальных параметров кристаллической решетки, показано их хорошее соответствие. Показано, что, наибольшей энергоемкостью из всех рассмотренных композиций обладает сокристалл БТФ–ГНБ (1:1), но

указано на его высокую чувствительность. Предположено, что сокристалл БТФ–НБ (1:1) можно рассматривать как малочувствительное взрывчатое вещество.

Материал изложен на 127 страницах машинописного текста, содержит 22 таблиц, 26 рисунков и 19 математических уравнений.

В целом диссертационная работа Н.А. Барабошкина выполнена на высоком научно-практическом уровне и оставляет хорошее впечатление своей логичностью и завершённостью. Работа оформлена аккуратно и написана хорошим научным языком, существенных замечаний к оформлению у рецензента не имеется.

На основании анализа содержания работы и публикаций автора можно констатировать, что заявленные цели и задачи работы достигнуты и выполнены. Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание работы.

Существенных возражений и замечаний по содержанию у рецензента также не имеется, работа практически лишена методических, синтаксических и серьезных оформительских недостатков. Тем не менее, по диссертации могут быть сделаны некоторые замечания:

1. В работе не освещены проблемы экспериментального определения энергии сокристаллизации, в этой области имеются отдельные работы. Несомненно, было бы полезно провести анализ возможности подтверждения расчетов практикой и по этому параметру.

2. Хотелось бы отметить глубокое исследование изомерии БТФ расчетными методами, которое может объяснить некоторые наблюдаемые на практике факты. Однако не все имеющиеся данные по этой тематике нашли отражение в диссертации. Остается неясным вопрос спонтанной изомеризации БТФ в сокристаллической фазе.

3. В работе приведены данные РСА для впервые полученных сокристаллов и их расчетные энергетические характеристики. Однако отсутствуют другие их характе-

ристики, такие как результаты ИК и КР спектроскопии, данные о термической устойчивости (ТГ, ДСК) и возможных полиморфных переходах. Также очень скромно описаны методы их получения.

Выявленные недостатки и замечания не снижают достоинств диссертационной работы Н.А. Барабошкина.

Результаты диссертационной работы Н.А. Барабошкина представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области физической химии высокоэнергетических соединений, и могут быть использованы такими образовательными и научными учреждениями, как РХТУ им. Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 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 к уже существующим учебным дисциплинам или при создании новых спецкурсов.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертация Барабошкина Никиты Михайловича «Теоретический дизайн в направленном синтез эн ergоёмких полиазотных сокристаллов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований содержится решение научной задачи по развитию методов прогнозирования структуры и свойств эн ergоемких сокристаллов полиазотистых соединений, что имеет существенное значение для развития физической химии эн ergоемких соединений и открывает новые пути конструирования эн ergоемких сокристаллов с практически важными свойствами.

По своей актуальности, новизне и объему полученных научных результатов диссертационная работа Н.М. Барабошкина соответствует направлениям исследования «10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой

механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства» и «11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия и отвечает требованиям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Барабошкин Никита Михайлович, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,

доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева,  
кандидат химических наук

 Николай Владимирович Юдин

*03.11.2022.*

Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2

Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27

E-mail: [yudin.n.v@muctr.ru](mailto:yudin.n.v@muctr.ru)

Подпись Н.В. Юдина удостоверяю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



 Н.К. Калинина