



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ

ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук
(ФИЦ ХФ РАН)

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Телефон: (499)137-29-51; Факс: (495) 651-21-91

E-mail: icp@chph.ras.ru

03.11.2022 № 68-11/1417

На № _____

Председателю диссертационного совета

Д 24.1.092.02, созданного на базе

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки «Институт органической

химии им. Н.Д. Зелинского»

доктору химических наук Стажееву А.Ю.

Глубокоуважаемый Александр Юрьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) в соответствии с п.24 действующего положения о присуждении ученых степеней, выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Барабошкина Никиты Михайловича на тему **«Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полiazотных сокристаллов»**, представленную га соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия и представить официальный отзыв.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат Н.М. Барабошкина и для размещения на сайте ИОХ РАН, прилагаются.

Руководитель организации

Директор ФИЦ ФХ РАН

Д.х.н., профессор



/Надточенко В.А./

Сведения о ведущей организации

по диссертации Барабошкина Никиты Михайловича на тему «*Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полиазотных сокристаллов*», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

1. Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.
2. Сокращённое наименование организации: ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН. Ведомственная принадлежность: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.
3. Адрес, телефон, официальный сайт: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, корп. 1 Телефон: 495-939- 72-00 <https://chph.ras.ru>
4. Структурное подразделение, готовящее отзыв: Лаборатория термодинамики высокозэнергетических систем (1322) отдела «Горения и взрыва».
5. Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:
 - 1) Luk'yanov O.A., Parakhin V.V., Shlykova N.I., Dmitrienko A.O., Melnikova E.K., Kon'kova T.S., Monogarov K.A., Meerov D.B. Energetic: N-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes series: CL-20 analogues having the highest enthalpy, 2020, New Journal of Chemistry. DOI: 10.1039/d0nj01453b
 - 2) Voronin A.A., Fedyanin I.V., Churakov A.M., Pivkina A.N., Muravyev N.V., Strelenko Y.A., Klenov M.S., Lempert D.B., Tartakovskiy V.A. 4 H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide and Its Salts: Promising Multipurpose Energetic Materials, 2020, ACS Applied Energy Materials. DOI: 10.1021/acsaem.0c01769
 - 3) Leonov N.E., Klenov M.S., Anikin O.V., Churakov A.M., Strelenko Y.A., Voronin A.A., Lempert D.B., Muravyev N.V., Fedyanin I.V., Semenov S.E., Tartakovskiy V.A. Synthesis of New Energetic Materials Based on Furazan Rings and Nitro-NNO-azoxy Groups, 2020, ChemistrySelect. DOI: 10.1002/slct.202003182
 - 4) Zakharov V.V., Chukanov N.V., Larikova T.S., Shilov G.V., Korepin A.G., Pivkina A.N., Monogarov K.A., Korsunskiy B.L., Korchagin D.V., Aldoshin S.M. Effect of polymorphic phase transitions on stability of energetic compounds. Thermal transformations of 2,4,6-tris(2,2,2-trinitroethylnitramino)-1,3,5-triazine, 2020, Russian Chemical Bulletin. DOI: 10.1007/s11172-020-2732-8
 - 5) Muravyev N.V. What Shall We Do with the Computed Detonation Performance? Comment on “1,3,4-Oxadiazole Bridges: A Strategy to Improve Energetics at the

- Molecular Level”, 2021, Angewandte Chemie - International Edition. DOI: 10.1002/anie.202104041
- 6) Muravyev N.V., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. Learning to fly: Thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations, 2021, Physical Chemistry-Chemical Physics. DOI: 10.1039/d1cp02201f
- 7) Chaplygin D.A., Larin A.A., Muravyev N.V., Meerov D.B., Kosareva E.K., Kiselev V.G., Pivkina A.N., Ananyev I.V., Fershtat L.L. Nitrogen-rich metal-free salts: a new look at the 5-(trinitromethyl)tetrazolate anion as an energetic moiety, 2021, Dalton Transactions. DOI: 10.1039/d1dt02688g
- 8) Sheremetev A.B., Mel'nikova S.F., Kokareva E.S., Nekrutenko R.E., Strizhenko K.V., Suponitsky K.Y., Pham T.D., Pivkina A.N., Sinditskii V.P. Nitroxy- and azidomethyl azofurazans as advanced energetic materials, 2021, Defence Technology. DOI: 10.1016/j.dt.2021.08.008
- 9) Gulyaev D.A., Klenov M.S., Churakov A.M., Strelenko Y.A., Fedyanin I.V., Lempert D.B., Kosareva E.K., Kon'kova T.S., Matyushin Y.N., Tartakovsky V.A. [(3-Nitro-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-NNO-azoxy]furazans: energetic materials containing an N(O)=N-N fragment, 2021, RSC Advances. DOI: 10.1039/d1ra03919a
- 10) Larin A.A., Shaferov A.V., Kulikov A.S., Pivkina A.N., Monogarov K.A., Dmitrienko A.O., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L., Makhova N.N. Design and Synthesis of Nitrogen-Rich Azo-Bridged Furoxanylazoles as High-Performance Energetic Materials, 2021, Chemistry - A European Journal. DOI: 10.1002/chem.202101987
- 11) Muravyev N.V., Meerov D.B., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Kosareva E.K., Fershtat L.L., Sheremetev A.B., Dalinger I.L., Fomenkov I.V., Pivkina A.N. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds, 2021, Chemical Engineering Journal. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129804
- 12) Leonov N.E., Sidorov F.M., Klenov M.S., Churakov A.M., Strelenko Y.A., Pivkina A.N., Fedyanin I.V., Lempert D.B., Kon'kova T.S., Matyushin Y.N., Tartakovsky V.A. Synthesis and properties of novel energetic (cyano-NNO-azoxy)furanazans, 2021, Mendeleev Communications. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.007
- 13) Inozemtsev Y.O., Inozemtsev A.V., Makhov M.N., Vorobiev A.B., Matyushin Y.N. Calculation of Detonation Parameters of TKX-50 Explosives, 2021, Russian Journal of Physical Chemistry B. DOI: 10.1134/S1990793121060178
- 14) Kon'kova T.S., Matyushin Y.N., Miroshnichenko E.A., Palysaeva N.V., Sheremetev A.B. Improved Synthesis and Thermochemical Properties of Amino- and Hydrazino-

1,2,4,5-Tetrazines, 2020, Chemistry of Heterocyclic Compounds. DOI: 10.1007/s10593-020-02836-9

- 15) Kon'kova T.S., Matyushin Y.N., Miroshnichenko E.A., Vorobev A.B., Palysaeva N.V., Sheremetev A.B. Thermochemical Properties of [1,2,4]Triazolo[4,3-b]-[1,2,4,5]tetrazine Derivatives, 2020, Russian Journal of Physical Chemistry B.
DOI:10.1134/S1990793120010042

Адрес электронной почты: icp@chph.ras.ru

Верно

Руководитель организации

Директор ФИЦ ФХ РАН

Д.х.н., профессор



/Надточенко В.А./

«УТВЕРЖАДАЮ»
Директор ФИЦ ХФ РАН
Д.х.н., проф. Надточенко В.А.

« » 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

на диссертацию Барабошкина Никиты Михайловича
«Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полизотных сокристаллов», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Барабошкина Н.М. «*Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полизотных сокристаллов*», в соответствии с п. 24 «Положения о порядке присуждения ученых степеней и званий» отмечаем:

Актуальность темы исследования

Известно, что традиционные способы повышения мощности энергоемких материалов (ЭМ) состоят в увеличении энталпии образования их компонентов. Вместе с тем, увеличение энталпии ведет к повышению чувствительности веществ к внешнему воздействию и снижению их термостабильности. Поскольку современные энергоемкие композиции должны обладать высокой степенью безопасности (как технологической, так и эксплуатационной), современная концепция развития этой области науки состоит в поиске малочувствительных соединений с высокой мощностью.

Одним из способов решения проблемы получения ЭМ с приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям является сокристаллизация - процесс, при котором два или более компонентов составляют единую кристаллическую решетку путем образования сокристаллов/молекулярных комплексов. Отмечено, что сокристаллизация между двумя энергоемкими соединениями, где один из компонентов обладает меньшей по сравнению со вторым чувствительностью, позволяет снизить чувствительность сокристалла. Однако, несмотря на определенные экспериментальные успехи в создании высокоэнергетических сокристаллов, в настоящее время каких-либо явных закономерностей между строением индивидуальных соединений и особенностями их кристаллической упаковки в композициях на их основе не установлено. На сегодняшний день не выявлено четких взаимосвязей между структурой и способностью

компонентов к сокристаллизации, а теоретические методы исследования сокристаллов и способы прогнозирования их образования отсутствуют.

Научная новизна

Эмпирический характер выбора компонентов большинства энергоёмких сокристаллов осуществляется, по сути, случайным образом. Обычно сочетание двух разных соединений приводит к образованию структуры с усреднёнными значениями энергетических характеристик индивидуальных компонентов. Между тем, в ряде случаев наблюдались отклонения от усреднённых значений, связанные, по-видимому, с межмолекулярными взаимодействиями, приводящими к образованию стабильных комплексных структур. Данный тип сокристаллизации наиболее интересен и перспективен с практической точки зрения, но слабо изучен экспериментально, а теоретические аспекты этой проблемы не изучались вовсе. Более того, подавляющее большинство сокристаллических систем построены в соотношении компонентов (1:1), однако для достижения оптимальных эксплуатационных параметров может потребоваться увеличение мольной доли одного из компонентов. Структурных экспериментальных исследований в данном направлении, практически, не проводилось.

Что касается теоретических/расчетных методов, в настоящее время известны расчеты энергии упаковки, в основном, индивидуальных молекулярных кристаллов (МК). Для энергоемких соединений здесь следует отметить, так называемый, «метод Политцера» на основе модели электростатического потенциала молекул без реального моделирования кристаллической структуры, а также некоторые квантово-химические расчетные работы. Данные же об *ab initio* моделировании структуры двухкомпонентных молекулярных комплексов (т.е. от расчетов строения молекул-компонентов до поиска оптимальных молекулярных упаковок сокристаллов) в литературе крайне малочисленны, что и определило новизну и актуальность данного исследования.

В свете вышесказанного, представленная к защите диссертационная работа Барабошкина Никиты Михайловича, посвященная разработке методов теоретического моделирования реальных кристаллических упаковок сокристаллов энергоемких соединений, является актуальной, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

В работе представлены методические разработки по моделированию кристаллического строения индивидуальных соединений, а также энергоемких композиций. Выявлены критерии образования сокристаллов с различным соотношением компонентов. Базовыми соединениями явились полиазотные гетероциклы - сокристаллы бензотрифуроксна и фуразанотетразин-диоксида с различными компонентами нитробензолов. Оценены их энергии сокристаллизации, а некоторые сокристаллы были получены и исследованы экспериментально методом монокристальной рентгеновской дифракции. Определены их физико-химические свойства и детонационные характеристики. Спрогнозированы энталпии сублимации ряда нитрозамещенных азолов, которые были подтверждены экспериментально в независимых исследованиях.

Все результаты, приведенные в диссертации, получены диссидентом впервые и обладают несомненной научной новизной.

В качестве наиболее важных результатов отметим следующие:

- (1) В работе выполнена оптимизация расчетных методик и модификация алгоритма систематического поиска глобального минимума ППЭ индивидуальных

соединений и их сокристаллических форм. Опробованы модели с известными наборами атом-атомных потенциалов, используемых в расчётах с мультипольными электростатическими моделями зарядов. Успешность разработанных методик подтверждена соответием расчетных и экспериментальных данных.

- (2) Смоделирована кристаллическая структура сокристаллов ФТДО-БТФ с различным соотношением компонентов и показана термодинамическая предпочтительность образования сокристалла ФТДО-БТФ в соотношении (3:1), подтвержденная экспериментально. Расчетные характеристики детонации (скорость детонации 9.14 км/с, давление в точке Чепмена-Жуге 38.12 ГПа) и экспериментальные значения термической устойчивости и чувствительности сокристалла ФТДО-БТФ (3:1) свидетельствуют о перспективах его использования как высокозергетического соединения, а также субстрата для получения детонационных наноалмазов.
- (3) Смоделировано кристаллическое строение БТФ-изомеров (1 и 2) и их гибридной формы (1+2) и рассчитаны энергии их кристаллических решеток. Показано, что образование кристалла 2 на 1.6 ккал/моль термодинамически выгоднее, чем образование гибридного кристалла, где молекулы 1 и 2 одновременно находятся в элементарной ячейке. Квантово-химические расчеты показали, что возможны как одно-, так и двух-стадийные процессы изомеризации. Расчетные данные кристаллических упаковок до и после реакции изомеризации согласуются с экспериментальными данными.
- (4) Смоделировано кристаллическое строение сокристаллов БТФ с бензолом и энергоемкими соединениями ароматического ряда: нитробензолом, 1,2-, 1,3-, 1,4-динитробензолами, 1,3,5-тринитробензолом, гексанитробензолом с различным соотношением компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 3:1, 2:1) и оценена энергия сокристаллизации, что позволило предсказать возможность образования сокристаллов, некоторые из которых были получены и изучены методами РСА. Анализ взаимодействий БТФ с коформерами показал, что образование сокристаллов обусловлено несколькими факторами: набором образующихся Т-образных комплексов, а также наличием π - π -взаимодействий между кольцевой системой БТФ и нитробензола. Сильное поляризующее воздействие атомов кислорода и азота молекулы БТФ, представляющее собой π -систему с низким содержанием электронов, вызывает взаимодействие с группами, насыщенных электронной плотностью, что и определяет образование сокристаллов.
- (5) При выполнении работы использованы экспериментальные методы исследований: монокристальный рентгеноструктурный анализ, Рамановская спектроскопия, исследование чувствительности соединений, дифференциальная сканирующая калориметрия. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных SciFinder (CAS), Web of Science (Thomson Reuters), CCDC (Cambridge crystallographic database).

Таким образом, приведённые в диссертации результаты и выводы полностью аргументированы и не вызывают сомнений в их достоверности и доказанности.

Личный вклад автора

Все выводы диссертационной работы сделаны автором на основе выполненных лично им теоретических, расчетных исследований. Автор самостоятельно анализировал и описывал результаты экспериментальных РСА исследований.

Апробация работы и замечания

По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям ВАК и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Работа Никиты Михайловича Барабошкина выполнена на высоком уровне, достаточно хорошо оформлена, изложена четко и аргументированно.

По работе отсутствуют сколь-нибудь серьезные замечания, однако имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Насколько ресурсозатратен по машинному времени глобальный поиск минимума поверхности потенциальной энергии (ППЭ) сокристаллов? В работе никак не фигурирует конкретное значение времени, требуемое на сканирование ППЭ сокристалла.
2. В литературном обзоре представлены данные о том, что квантово-химические расчеты энергии кристаллической упаковки, во многих случаях, более точные по сравнению с молекулярно-механическими. Однако при проведении исследований автор использует только метод Атом-Атомных потенциалов, - с чем это связано?
3. При исследовании бензольного сольвата БТФ автор указывает его энергию решетки и энергию сокристаллизации (Таблица 16), хотя энергия решетки индивидуального бензола в таблице 3 не указана, что приводит к недоумению, - каким образом было получено значение энергии сокристаллизации (-4.33 ккал/моль)?

Тем не менее, указанные замечания не носят принципиальный характер, не вступают в противоречие с основными положениями диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных данных и сделанных выводов.

Автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации, а Диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, и полностью соответствует паспортам специальностей ВАК (1.4.4 - физическая химия). Ее автор, Барабошкин Никита Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертационная работа представлена, обсуждена и одобрена на коллоквиуме Отдела горения и взрыва ИХФ РАН (протокол № 9 от 2 ноября 2022 г.).

Ф.И.О. составителя:

Зав. лаб. «Термодинамики высокогенергетических систем, д.т.н., гл.н.с. Матюшин Юрий Николаевич.

Почтовый адрес:
Телефон:

119991, г. Москва, уд. Косыгина, 4
+7 495 939 74 63

Адрес электронной почты:

yyleibe@yandex.ru

Наименование
организации:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук.

/Матюшин Ю.Н./

Собственноручную подпись
сотрудника Матюшина Ю.Н.
удостоверяю

