

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 22.11.2022 г. № 17

О присуждении Барабошкину Никите Михайловичу (гражданину Российской Федерации) учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Теоретический дизайн в направленном синтезе энергоемких полиазотных сокристаллов» по специальности 1.4.4. - физическая химия принята к защите 16 сентября 2022 г., протокол № 15 диссертационным советом 24.1.092.02 (Д 002.222.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) в соответствии с приказом ВАК № 105 от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Барабошкин Никита Михайлович 1994 года рождения в 2017 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, диплом специалиста номер 107718 0608529, регистрационный номер 503, дата выдачи 29 июня 2017 года. Проходил обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 15 сентября 2017 г. по 15 сентября 2021 г, диплом номер 107704 0158475, регистрационный номер 055, дата выдачи 4 октября 2021 года.

Диссертация выполнена в Лаборатории молекулярного моделирования и направленного синтеза №44 ИОХ РАН; научный руководитель — доктор химических наук, профессор Пивина Татьяна Степановна, ведущий научный сотрудник Лаборатории молекулярного моделирования и направленного синтеза №44 ИОХ РАН. Научный консультант — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Акционерного общества «Ордена Трудового

Красного Знамени научно-исследовательского физико-химического института имени Л.Я. Карпова» (НИФХИ).

Официальные оппоненты:

Королёв Вячеслав Леонидович (доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт прикладной акустики»)

Юдин Николай Владимирович (кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота Инженерного химико-технологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Федеральный исследовательский центр Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН) в своём **положительном заключении**, подписанном Матюшиным Юрием Николаевичем (доктор технических наук, зав. лаб. термодинамики высокоэнергетических систем), указал, что по актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа Барабошкина Н.М. полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней» (утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а её автор, Барабошкин Никита Михайлович, безусловно, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа

относится к исследованию полиазотных энергоемких соединений и их сокристаллов, расчету термохимических и детонационных характеристик.

На автореферат поступило 3 положительных отзыва:
 к.х.н. Т.В. Петухова (доцента кафедры химии Марийского государственного университета), к.х.н., Д.Б. Лемперта (зав. лаб. термодинамики высокотемпературных процессов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН), к.х.н., Л.В. Маланичевой (начальника сектора исследований взрывчатых составов Акционерного общества Государственный научно-исследовательский институт машиностроения имени В.В. Бахирева).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к дискуссионным вопросам: в отзывах указывается отсутствие объяснений выбора нитроароматических соединений в качестве коформеров, однозначно не обоснован выбор отрицательной энергии сокристаллизации в качестве критерия образования сокристаллов, скучно представлены исследования новых сокристаллов методами КР- и ИК- спектроскопии, отсутствуют данные о термической устойчивости и чувствительности. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации. Кроме того, были рекомендованы направления дальнейшего развития настоящего исследования.

В дискуссии приняли участие: д.х.н. В.И. Исаева (ведущий научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14), д.х.н., проф. М.В. Цодиков (заведующий лабораторией № 12 "Каталитические нанотехнологии" ИНХС им. А.В. Топчиева), д.х.н., проф. А.М. Гюльмалиев (главный научный сотрудник Лаборатории № 2 "Химия нефти и нефтехимического синтеза" ИНХС им. А.В. Топчиева), д.х.н., проф. А.Ю. Стажеев (заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами № 35), д.х.н. А.М. Сахаров (заведующий лабораторией химии полимеров № 16), И.В. Свитанько (заведующий

лабораторией молекулярного моделирования и направленного синтеза № 44)

Соискатель имеет **16 публикаций**, из них **15 опубликованных работ по теме диссертации**, из них **8 статей в рецензируемых журналах** и **7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях**.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Baraboshkin N.M.**, Zelenov V.P., Dzyabchenko A. V., Fedyanin I. V., Pivina T.S. X-ray study and computational model of the solid solvate of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-dioxide (FTDO) with benzene and ab initio crystal structure prediction of pure FTDO // J. Mol. Struct. – 2019 – Vol. 1190. – P. 135–143.
2. Khakimov D.V., Zelenov V.P., **Baraboshkin N.M.**, Pivina T.S. The unusual combination of beauty and power of furoxano-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides: a theoretical study of crystal structures // J. Mol. Model. – 2019 – . Vol. 25, № 4. – P. 107–116.
3. Zelenov V.P., **Baraboshkin N.M.**, Khakimov D. V., Muravyev N. V., Meerov D.B., Troyan I.A., Pivina T.S., Dzyabchenko A. V., Fedyanin I. V. Time for quartet: The stable 3 : 1 cocrystal formulation of FTDO and BTF-a high-energy-density material // CrystEngComm. – 2020 – . Vol. 22, № 29. – P. 4823–4832.
4. **Барабошкин Н.М.**, Нестеров И.Д., Пивина Т.С. Моделирование кристаллического строения и изомеризации бензотрифуроксана // Горение и взрыв. – 2020 – . Т. 13, № 3. – С. 129–135.
5. **Baraboshkin N.M.**, Stratulat A.M., Pivina T.S. Theoretical estimation of the sublimation enthalpy of azoles // Russ. Chem. Bull. – 2021 – . Vol. 70, № 10. – P. 1893–1899.
6. **Барабошкин Н.М.**, Хакимов Д.В., Зеленов В.П., Смирнов А.С., Пивина Т.С. Прогнозирование кристаллического строения и оценка физико-химических характеристик сокристаллов бензотрифуроксана с нитробензолом // Горение и взрыв. – 2021 – . Т. 14, № 4. – С. 104–111.
7. **Baraboshkin N.M.**, Khakimov D. V., Pivina T.S. Crystal structure simulation and estimation of the cocrystallization energy for [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine-4,6-dioxide with nitrobenzenes // Russ. Chem. Bull. 2022 711 – 2022 – . Vol. 71, № 1. – P. 38–43.
8. **Baraboshkin N.M.**, Zelenov V.P., Minyaev M.E., Pivina T.S. Quest: structure and properties of BTF-nitrobenzene cocrystals with different ratios of components // CrystEngComm – 2022 – . Vol. 24, № 2. – P. 235–250.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана методика моделирования кристаллического строения и оценки энталпий сублимации полиазотных соединений различных химических классов и сокристаллических форм. Предложены критерии оценки возможности сокристаллизации коформеров.

Установлено

- расчётами структур сокристаллов ФТДО–БТФ (фуразанотетразиндиоксид-бензотрифуроксан) с различным соотношением компонентов, что энергетически предпочтительно образование сокристалла ФТДО–БТФ в соотношении (3:1). Сокристалл данного строения получен экспериментально, что подтверждено РСА (рентгеноструктурным анализом). Сокристаллы, содержащие три молекулы ФТДО и одну молекулу коформера, ранее были неизвестны;
- возможность получения сокристалла БТФ с *m*-динитробензолом (1:1). Сокристалл получен и исследован методом РСА;
- возможность получения сокристалла БТФ с *n*-динитробензолом при соотношении компонентов (3:1), который был синтезирован и прогноз строения которого был подтвержден экспериментально методом РСА. Сокристаллы, содержащие три молекулы БТФ и одну молекулу коформера, ранее были неизвестны;
- образование кристалла изомерной формы БТФ энергетически выгоднее, чем образование гибридного кристалла, содержащего смесь стабильного и метастабильного изомеров БТФ. Стабильная молекулярная форма БТФ имеет наибольшее преимущество в энергии кристаллической решетки;
- рассчитанные физико-химические характеристики и параметры безопасности соединений свидетельствуют о том, что сокристалл БТФ–НБ (бензотрифуроксан–нитробензол) следует рассматривать как малочувствительное соединение. Наибольшей энергоемкостью из всех смоделированных сокристаллов обладает состав БТФ–ГНБ (1:1) (бензотрифуроксан–гексанитробензол), однако уровень его чувствительности к удару неприемлемо высок.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- был оптимизирован метод Атом-Атомных потенциалов и предложены оптимальные наборы невалентных взаимодействий, рекомендованы эффективные зарядовые модели молекул, полученные из расчетов молекулярно-электростатического потенциала;

— предложены критерии оценки возможности сокристаллизации коформеров с различным стехиометрическим соотношением.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- метод Атом-Атомных потенциалов;
- методы квантовой химии;
- рентгеноструктурный анализ монокристаллов;
- дифференциальная сканирующая калориметрия;
- исследования чувствительности соединений к механическим воздействиям.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

На основе моделирования структуры соединений выполнен направленный синтез ряда сокристаллических форм и оценены их базовые физико-химические характеристики в качестве энергоёмких веществ. Разработанные теоретические методики обеспечивают прогноз перспектив использования соединений до стадии их синтеза.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Эффективность разработанных методик в моделировании строения полиазотных соединений и их сокристаллов. Теоретические и экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, был получен и исследован ряд новых (со)кристаллических структур, строение которых подтверждено методами монокристальной рентгеновской дифракции. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура плавления и разложения ряда соединений и их сокристаллов. С использованием методов квантовой химии и Атом-Атомных потенциалов выполнено моделирование строения и оценены энергии кристаллической и сокристаллической решёток. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Идея диссертационной работы заключается в оптимизации и апробации параметров Атом-Атомных потенциалов и моделей эффективных зарядов молекул для предсказания кристаллической структуры с несколькими независимыми молекулами в элементарной ячейке на примере энергоёмких полиазотных сокристаллов.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по применению методов квантовой химии и Атом-Атомных потенциалов, термохимическими и структурными данными кристаллов и сокристаллов.

Личный вклад соискателя состоит в проведении полного цикла моделирования от двухмерной структуры до кристаллической упаковки соединений, сравнении расчетных и экспериментальных данных PCA, а также в интерпретации данных, полученных с использованием рентгеноструктурного анализа. Вся информация, необходимая для написания научных статей и литературного обзора настоящей диссертации, была найдена и обобщена соискателем.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая важное значение для современной физической химии, а именно: разработана методика моделирования (со)кристаллических упаковок полиазотных энергоёмких соединений различных химических классов, которая была опробована на ряде полиазотных соединений и их сокристаллов. Рассчитаны энергии сокристаллизации, которые использовались как критерий оценки возможности их экспериментального получения. На основе этих данных был получен ряд новых энергоёмких сокристаллов, исследовано их строение методом PCA и оценены физико-химические характеристики.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Диссертационный совет принял решение присудить Барабошкину Никите Михайловичу учёную степень кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. – физическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени 1, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета д.х.н., проф.

Учёный секретарь

диссертационного совета к.х.н.

22 ноября 2022 г.

А.Ю. Стакхеев

Е.А. Редина

Подписи А.Ю. Стакхеева и Е.А. Рединой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец