

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сунцовой Марины Александровны на тему «Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность работы

Диссертационная работа Сунцовой М.А. посвящена разработке подхода, позволяющего теоретически определять энтальпии образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений при использовании результатов квантово-химических расчетов. Выбранные в качестве объектов исследования, соединения с высоким содержанием азота, на сегодняшний день являются наиболее перспективными в разработке новых высокоэнергетических материалов. Определяющую роль в оценке эффективности новых высокоэнергетических соединений играет энтальпия образования, поскольку отражает энергоемкость вещества. Очевидные затруднения в проведении экспериментальных измерений энтальпии образования энергетических соединений обуславливают необходимость теоретической оценки этой величины. Поэтому теоретическая и практическая актуальность диссертационной работы Сунцовой М.А., представленной к защите, не вызывает сомнения.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые проведено систематическое сравнение результатов расчета энтальпий образования в газовой фазе для нескольких классов азотсодержащих соединений при использовании метода реакции атомизации и метода изодесмических реакций. В работе и публикациях отмечена систематическая ошибка при использовании метода реакции атомизации для некоторых классов исследованных соединений; показано, что для нитросоединений она достигает величины порядка 25 кДж/моль.

Рассмотрена новая форма уравнения Политцера для оценки энтальпии сублимации кристаллических органических соединений. Уравнение для расчета энергии кристаллической решетки солей электростатического потенциала предложено в работе впервые.

Практическая значимость результатов

Ценность результатов диссертационной работы Сунцовой М.А. заключается в разработке подхода для расчета энтальпии образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений в кристаллическом состоянии, что включает в себя расчет энтальпии образования в газовой фазе и оценку энтальпий сублимации и энергий решетки в случае солей, для чего в работе также были предложены теоретические методики в рамках метода электростатического потенциала.

Также большую практическую значимость имеют результаты анализа экспериментальных данных для значительного количества различных азотсодержащих соединений, среди которых не только энтальпии образования в газовой фазе и конденсированном состоянии, но и величины энтальпий испарения и сублимации. Полученные в работе данные могут не только служить основанием для проведения повторных экспериментальных исследований ряда соединений, но и использоваться наравне с экспериментальными результатами при определении энтальпий образования новых перспективных азотсодержащих энергетических материалов.

Структура работы и основные результаты

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, состоит из введения, 3 глав, основных результатов и выводов, списка использованной литературы и списка сокращений.

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по тематике диссертации. Первый раздел этой главы посвящен объектам исследования; описаны современные направления в разработке новых энергетических материалов, четко выделены преимущества исследуемых соединений с высоким содержанием азота. Далее довольно подробно рассмотрены квантово-химические методы и теоретические модели для предсказания энтальпии образования в газовой фазе, а также существующие подходы к приближенной оценке энтальпии сублимации органических соединений.

Во **второй главе** кратко описана методика проведения расчетов. Подробное описание использовавшегося в работе многоуровневого квантово-химического метода Gaussian-4 (G4) приведено в первой главе.

В **третьей главе** излагаются и обсуждаются полученные в работе результаты. В первую очередь рассмотрены результаты по расчетам энтальпий образования в газовой фазе CHNO соединений двумя методами: реакции атомизации и изодесмических реакций из результатов квантово-химического расчета G4. Для нитросоединений обнаружена систематическая неточность расчета при использовании реакции атомизации.

Особый интерес представляют результаты анализа данных по энтальпиям образования нитрометана и нитробензола. Новое экспериментальное исследование подтвердило выявленную в диссертационной работе взаимную несогласованность этих величин. Кроме того, полученные в эксперименте результаты согласуются с предложенными в работе величинами, полученными на основании расчета по изодесмическим реакциям.

В работе используется метод изодесмических реакций как инструмент для систематической проверки взаимной согласованности значений, известных из эксперимента. Расчеты по изодесмическим реакциям позволяют рекомендовать новые теоретические величины для соединений с выявленными неточными экспериментальными данными. Достоверность рекомендованных

величин обосновывается их взаимной согласованностью с данными для родственных соединений из одного класса и другими модельными соединениями различной структуры.

Аналогичные расчеты проведены автором для азотсодержащих соединений, относящихся к другим классам: нитраминам, N-оксидам, нитроэфирам, гетероциклам.

В диссертации рассматривается новая форма уравнения для расчета энтальпии сублимации азотсодержащих соединений в рамках модели электростатического потенциала (уравнения Политцера), содержащая один дополнительный параметр. Включение его, как показано в работе, приводит к существенному увеличению точности оценки.

Также модель электростатического потенциала автор предлагает использовать для оценки энергии кристаллической решетки энергетических солей. Коэффициенты в приведенном уравнении получены из экспериментальных данных по энтальпиям образования в кристалле для 10 азотсодержащих солей.

В завершении работы метод изодесмических реакций и новая форма уравнения Политцера использованы для расчета энтальпий образования в кристаллическом состоянии 32 новых перспективных энергетических соединений, в числе которых объекты, исследованные экспериментальными методами, а также соединения, для которых данные измерений отсутствуют.

Критическая часть

1. Для оппонента осталось непонятно, как выбранный способ оценки энтальпии образования кристалла по площади изоэлектронной поверхности ОДНОЙ молекулы может отражать дисперсионные, мультипольные и другие межмолекулярные взаимодействия в кристалле. В частности, такой подход не позволяет различить энтальпии образования разных фаз одного и того же соединения. Как совершенно справедливо отмечает диссертант в литературном обзоре, прогноз энтальпии образования молекулярного

кристалла, конечно, должен включать прямой расчет его пространственного строения, включая константы решетки, группу симметрии и положения атомов и, возможно, сопоставление рассчитанной структуры с экспериментальными данными. Проведение такого существенно более трудоемкого расчета хоты бы для одного изученного в работе соединения могло бы усилить доказательную часть диссертации.

2. Приведенные на стр. 3 диссертации сокращения: САО – среднеквадратичное отклонение и СКО – среднее абсолютное отклонение неудачны.

Заключение

Сунцовой М.А. выполнено значительное по объему исследование на высоком теоретическом уровне. Полученные результаты представляются достоверными и обоснованными. Результаты имеют очевидную практическую значимость для исследований в области разработки и оценки свойств новых энергетических материалов. Все расчеты выполнены в работе на высоком теоретическом уровне современными квантово-химическими методами.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

Соискатель является соавтором 7 статей в цитируемых научных журналах, 5 статей в отечественных сборниках и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Материал диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат и публикации в полной мере и достоверно отражают содержание диссертации, выводы и заключения вполне обоснованы. По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов» является научно-квалификационной работой и отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства

Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 в редакции от 21.04.2016 г), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Сунцова Марина Александровна – заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»



Дьячков Павел Николаевич

Почтовый адрес организации: 19991, Москва, Ленинский проспект, 31.

Тел.: 8(903)2011976.

E-mail: p_dyachkov@rambler.ru

06.12.2016

Подпись руки тов. 
М. П. УДОСТОВЕРЯЮ 
Зав. канцелярией ИОНХ РАН