

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

450054, г. Уфа, проспект Октября, 71. Тел./факс: (347) 235-60-22, 284-56-52, e-mail: presidium@ufaras.ru, presid@anrb.ru

Код организации 81, ОГРН 1030204207582, ИНН 0274064870, КПП 027601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор биологических наук Мартыненко В.Б.

11.03.2026 № 12101-ВЗЛ 1-343
На № _____

В.Б. Мартыненко
«11» марта 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН) в лаборатории полимерной химии.

В период подготовки диссертации с 01.10.2021 по 30.09.2025 соискатель Смирнов Александр Вадимович обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ РАН). С 2022

года работает инженером в лаборатории полимерной химии УфИХ УФИЦ РАН.

В 2021 году Смирнов Александр Вадимович окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Присуждена квалификация «Химик. Преподаватель химии» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», после чего поступил в очную аспирантуру УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Высокомолекулярные соединения, которую окончил в 2025 году.

Справка об обучении № 20-25, содержащая данные о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: иностранный язык (английский язык) («отлично», 24 июня 2022 г.), история и философия науки (химические науки) («отлично», 20 июня 2022 г.), выдана 05 июня 2025 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы».

Справка о сданных кандидатских экзаменах № 81-25, содержащая данные о сдаче кандидатского экзамена специальной дисциплины по научной специальности 1.4.4. Физическая химия («отлично», 19 июня 2025 г.), выдана 17 сентября 2025 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Научный руководитель – Диниахметова Диана Радиковна, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старшего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа УфИХ УФИЦ РАН.

Тема диссертации утверждена Ученым советом УфИХ УФИЦ РАН, протокол № 4 от 11 февраля 2025 г.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Смирнова А.В. является цельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме исследования; проведении и подбора методики, расчетов, осуществлении синтетических экспериментов; разработке и оптимизации методик синтеза; подготовке образцов полученных соединений для дальнейших исследований методами физико-химического анализа интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах. В ходе выполнения диссертационной работы лично автором получены следующие результаты:

- квантовохимически обоснованные схемы радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида, в том числе с учетом участия аллильных стабильных радикалов, и акрилонитрила в присутствии ферроцена, составленные на основании рассчитанных энергетических / термодинамических характеристик всех элементарных актов на пути формирования координационных активных центров;

- установлены структуры и проанализирована реакционная способность активных центров координационного роста цепи;

- результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей процессов радикально-инициированной полимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена и радикально-инициированной сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в

характеристик всех элементарных актов на пути формирования координационных активных центров;

- установлены структуры и проанализирована реакционная способность активных центров координационного роста цепи для каждого мономера;

- результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей процессов радикально-инициированной полимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена и радикально-инициированной сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в присутствии ферроцена. Экспериментальные результаты пост-(со)полимеризации виниловых мономеров на макрокатализаторах, полученных методами радикально-координационной полимеризации, подтверждающие возможность перехода на канал координационного роста цепи, константы (со)полимеризации координационного роста цепи.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента, выбора оптимального метода квантовохимического моделирования и подтверждается воспроизводимостью расчетных и экспериментальных данных и закономерностей. Выводы и схема радикально-координационной полимеризации, предложенная по результатам квантовохимического моделирования, подтверждается экспериментальными исследованиями. Строение и микроструктура полимеров доказаны методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии (включая двумерные корреляционные спектры).

Научная новизна полученных результатов

Впервые на основании квантовохимического моделирования предложена схема/механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида, в том числе с учетом участия относительно стабильных аллильных радикалов, и акрилонитрила в присутствии ферроцена инициированной ДАК. При этом координация аллилхлорида, винилхлорида и их радикалов роста по атому железа к интермедиатам ферроцена происходит углеродным скелетом, аналогично стиролу, а акрилонитрила и его радикалов

роста в большей степени атомом азота циано-группы, по аналогии с метилметакрилатом. Установлены структуры и оценены реакционные способности активных центров по энергетическим характеристикам координационного роста цепи. Впервые показана возможность образования координационного активного центра без элиминирования циклического диенового лиганда $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}$. Впервые проведена растворная радикально-координационная полимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена, для которой оказалось характерно повышение начальной скорости процесса и отсутствие гелевого эффекта в отличие от свободно-радикальной полимеризации акрилонитрила. Однако пост-(со)полимеризация на таких полимерных макрокатализаторах не обнаружена в связи с тем, что строение координационных активных центров делает невыгодным координацию, как «своего» мономера АН, так и «чужих» мономеров, например ММА. Впервые экспериментально оценены константы чисто координационной сополимеризации для пар мономеров метилметакрилат-аллилхлорид, стирол-аллилхлорид, которые показали увеличение активности аллилхлорида в процессе сополимеризации. Впервые предложено для оценки возможности образования активных центров с последовательным ослаблением связи лиганда и высвобождения вакансий в ФЦ использовать в качестве лимитирующей стадии присоединение радикалов к циклопентадиенильному лиганду в ферроцене.

Теоретическая и практическая значимость и ценность результатов

Теоретическая значимость работы состоит в расширении концепции радикально-координационной полимеризации для других мономеров, содержащих другие типы функциональных групп, на примере аллилхлорида, винилхлорида и акрилонитрила. Впервые оценен вклад алильных мономерных радикалов в схеме таких процессов. Впервые показана возможность образования дициклопентадиенильных активных центров. Все вышеописанное вносит вклад в фундаментальное развитие химии полимеризационных процессов. Схемы процессов и термодинамические

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 2 статьи, входящие в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, тезисы 14 докладов на Международных и Всероссийских конференциях. В публикации в соавторстве с Вдовиной О.Ю. автору принадлежат результаты квантовохимического моделирования.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Smirnov, A. V. Ferrocene in Radical Coordination Polymerization of Vinyl Chloride: a DFT Study / A. V. Smirnov, D. R. Diniakhmetova, S. V. Kolesov // Russian Journal of General Chemistry. – 2025. – Vol. 95. – Ferrocene in Radical Coordination Polymerization of Vinyl Chloride. – № 7. – P. 1736-1746.
2. Сополимеризация метилметакрилата с аллилхлоридом в присутствии ферроцена / А. В. Смирнов, Р. Р. Галимуллин, Д. Р. Диниахметова, С. В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 80. – № 11. – С. 32-37.
3. Formation of active centers of polymer catalysts for radical-coordination polymerization / O. Yu. Vdovina, R. R. Galimullin, M. F. Abdullin, A.V. Smirnov, Kolesov S. V // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34. – № 5. – P. 721-724.
4. О начальной стадии радикально-координационной полимеризации некоторых мономеров в присутствии ферроцена / А. В. Смирнов, Э. А. Валиахметов, Д. Р. Диниахметова, С. В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 74. – № 5. – С. 24-31.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам:

1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных

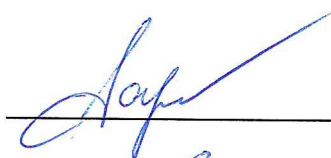
соединений, а также их спектральных характеристик»; 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц».

Диссертация «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» Смирнова Александра Вадимовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, отрасль науки – Химические науки.

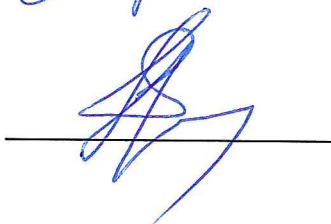
Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 40 человек. Результаты голосования: «За» – 40 чел., «Против» – нет, «Воздержалось» – нет, протокол № 2 от 2 февраля 2026 г.

Секретарь объединенного
семинара УФИХ РАН,
к.х.н.


Юсупова А.Р.

И.о. председателя объединенного
семинара УФИХ РАН,
д.х.н.


Хурсан С.Л.