

Председателю диссертационного совета

24.1.218.02 при УФИЦ РАН

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «15» апреля 2026 года по ознакомлению с диссертационной работой

Смирнова Александра Вадимовича, представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Председатель комиссии:

д-р хим. наук Сафиуллин Рустам Лутфуллович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой Смирнова Александра Вадимовича на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

В качестве самостоятельного направления контролируемой радикальной полимеризации разрабатывается концепция каталитической радикально-координационной полимеризации, которая совмещает преимущества как радикального, так и координационного типов полимеризационных процессов. Теоретическое исследование механизма радикально-координационной полимеризации с участием металлоценов проведено лишь на примере широко используемых тестовых винильных мономеров: стирола и метилметакрилата, в результате которого был установлен различный характер взаимодействия молекул этих мономеров и их растущих макрорадикалов с каталитически активными центрами. Так,

стирол координируется по атому металла двойной связью $C=C$, а радикалы роста цепи образуют ковалентные связи металл-С, тогда как метилметакрилат и его радикалы роста взаимодействуют с металлическим центром карбонильной группой. Тем не менее, существует множество основных мономеров, отличающихся от стирола и метилметакрилата по своему строению, а именно по виду функциональных групп. Таким образом, расширение круга мономеров, вовлекаемых в реакцию, теоретическое объяснение влияния природы их функциональных групп на характер связывания с каталитически активным центром и закономерности координационного роста в сфере атома металла представляется актуальной задачей для развития и обобщения концепции радикально-координационной полимеризации.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Смирнова А.В. состоит в анализе и обобщении научной литературы по теме исследования; подборе методик и выполнении квантово-химических расчетов, осуществлении химического синтеза; подготовке образцов полученных полимеров для дальнейших исследований методами физико-химического анализа, интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов, представлении результатов работы на конференциях, подготовке материалов к публикации. Все данные и результаты, представленные в диссертационной работе, принадлежат автору и получены им лично.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов обеспечивается тщательностью выбора оптимального метода квантово-химического моделирования, проведения эксперимента по хорошо апробированным методикам и подтверждается воспроизводимостью расчетных и экспериментальных данных и закономерностей. Схема радикально-координационной полимеризации рассматриваемых мономеров, предложенная по результатам квантово-химического моделирования, подтверждается экспериментальными исследованиями. Строение и микроструктура полимеров доказаны методами 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

4. Научная новизна и практическая значимость

В работе Смирнова А.В. впервые на основании квантово-химического моделирования предложена схема/механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена, инициированной динитрил азобисизомаасляной кислотой и пероксидом бензоила. Показано, что координация

аллихлорида, винилхлорида и их радикалов роста по атому железа к интермедиатам ферроцена происходит углеродным скелетом, аналогично стиролу, а акрилонитрила и его радикалов роста преимущественно гетероатомом заместителя, как в случае метилметакрилата. Установлены структуры и проведена оценка реакционной способности активных центров по энергетическим характеристикам процесса координационного роста цепи. Впервые показана возможность образования координационного активного центра без элиминирования циклического диенового лиганда η^4 -C₅H₅R. Впервые проведена растворная радикально-координационная полимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена, для которой установлено повышение начальной скорости процесса и отсутствие гель-эффекта в отличие от свободно-радикального варианта проведения процесса. Впервые экспериментально оценены константы координационной сополимеризации для пар мономеров метилметакрилат-аллилхлорид, стирол-аллилхлорид, которые показали увеличение активности мономера аллилхлорида в процессе сополимеризации. Впервые предложено рассматривать лимитирующую стадию присоединения радикалов к циклопентадиенильному лиганду ферроцена как фактор, определяющий возможность образования координационных активных центров в радикально-координационной полимеризации.

Полученные схемы процессов и термодинамические характеристики элементарных актов могут быть использованы при составлении математических моделей для описания кинетики полимеризации и определения оптимальных условий проведения радикально-координационной полимеризации с целью получения полимеров с улучшенными свойствами.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

По материалам диссертационной работы Смирнова А.В. 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. Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. Смирнов, А. В. 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.

2. Formation of active centers of polymer catalysts for radical-coordination polymerization / O. Yu. Vdovina, R. R. Galimullin, M. F. Abdullin, A.V. Smirnov, S.V. Kolesov // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34. – No. 5. – P. 721-724. DOI:10.1016/j.mencom.2024.09.031.
3. Смирнов, А. В. 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.
4. 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. – No. 7. – P. 1736-1746. DOI:10.1134/S107036322560184X.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли «Химические науки» и 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;
3. - Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

7. Ценность научных работ соискателя

Ценность исследования Смирнова А.В., сочетающего квантовохимическое моделирование с экспериментально полученными данными, состоит в расширении концепции радикально-координационной полимеризации на полярные мономеры, содержащие различные типы функциональных групп, на примере аллилхлорида, винилхлорида и акрилонитрила. Впервые показана возможность образования координационного активного центра без элиминирования циклического диенового лиганда η^4 -C₅H₅R. Работа вносит вклад в развитие теоретических представлений о катализе полимеризационных процессов.

8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 89,27 %, что включает самоцитирование (2,38 %) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Смирнова Александра Вадимовича на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции). В диссертации отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Диссертация оформлена в соответствии с установленными требованиями. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Смирнова Александра Вадимовича на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Вакулина Ивана Валентиновича – доктора химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессора кафедры органической и биоорганической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ); 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32; тел.: + 7 (347) 229-96-16; сайт <https://uust.ru/>; e-mail: vakuliniv@mail.ru; ректор ФГБОУ ВО УУНиТ: д-р. хим. наук, проф. Захаров Вадим Петрович.

Анисимову Викторию Ивановну – кандидата химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцента кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ). Адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, К. Маркса, д. 68; тел.: +7 (843) 236-78-33 сайт: <https://www.kstu.ru/>; e-mail: anisimovaVI@corp.knrntu.ru; ректор ФГБОУ ВО КНИТУ, д-р. тех. наук, доц. Казаков Юрий Михайлович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ); 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д.1; тел.: +7 (347) 242-03-70; сайт: <https://ugntu.ru/>; e-mail: info@rusoil.net; ректор ФГБОУ ВО УГНТУ: канд. техн. наук, Баулин Олег Александрович.

Председатель комиссии:

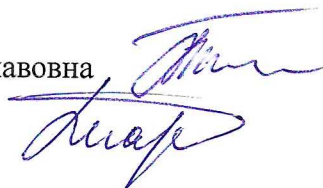
д-р хим. наук Сафиуллин Рустам Лутфуллович



Члены комиссии:

д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович



«13» апреля 2026 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Смирнова Александра Вадимовича на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Экспертная комиссия в составе

председателя комиссии – д-ра хим. наук Сафиуллина Рустама Лутфулловича

членов комиссии – д-ра хим. наук, доц. Парфеновой Людмилы Вячеславовны

д-ра хим. наук, проф. Шарипова Глюса Лябибовича

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 10,52 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 10,52 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Смирнова Александра Вадимовича на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» и представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена», представленной на соискание ученой степени

кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 01-06, 09-11, 14-28, 31-35, 37, 43, 47-49, 52-54 содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук Сафиуллин Рустам Лутфуллович



Члены комиссии:

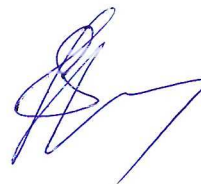
д-р хим. наук, доц. Парфенова Людмила Вячеславовна

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович



Председатель диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.



Хурсан С.Л.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, доц.



Травкина О.С.

«13» сентября 2026 г.