

## ОТЗЫВ

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

Автореферат диссертации Смирнова А.В. посвящен исследованию механизма радикально-координационной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии ферроцена методами квантовохимического моделирования. Данная стратегия раскрывает влияние функциональных групп на закономерности координационного роста в сфере металла в процессе полимеризации, что делает выбранную тему важной и актуальной.

Основными итогами рассматриваемой работы можно считать разработку представлений о механизме радикально-координационной полимеризации с образованием нескольких типов активных центров. В частности, показано, что в ходе полимеризации полярных мономеров первая стадия взаимодействия с ферроценом включает присоединение третичного атома углерода радикала роста цепи к циклопентадиенильному кольцу ферроцена с образованием металлоцентрированного радикала и координационной вакансии с последующим формированием координационных активных центров. Описано строение и получены расчетные термодинамические параметры активных центров полимеризации. Теоретические выводы подкреплены данными экспериментального исследования закономерностей сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в присутствии ферроцена, а также наблюдаемыми особенностями протекания гомополимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена.

Следует также отметить представительный список публикаций в высокорейтинговых журналах, отражающих основное содержание диссертации.

### Основные замечания по автореферату сводятся к следующему:

1. В обосновании выбора метода расчета (PBE/3 $\zeta$ , программный пакет ПРИРОДА) соискатель совершенно справедливо указывает, что «данное приближение характеризуется достаточно точным согласованием с общеизвестными экспериментальными структурными и энергетическими характеристиками компонентов рассматриваемых полимеризационных систем» (с. 5). Добавлю также на основании личного опыта, что оно дает и вполне разумную оценку энтропийного вклада в термодинамику механизмов различных химических процессов. В этой связи остается непонятным, почему соискатель в ходе моделирования механизмов изучаемых реакций, равновесных по своей природе, ограничился лишь оценкой энтальпийных параметров  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta H^\ddagger$  и полностью проигнорировал значения  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta S^\ddagger$ . Может быть,

возникли сомнения в адекватности расчета изменения энтропии конкретных процессов в рамках РВЕ/3ζ? Тогда их (эти сомнения) следовало бы обосновать. И второй момент: вероятно, по умолчанию рассматривались стандартные значения изменения энтальпии при 298 К. Так вот, здесь не надо молчать, а следует просто указать общепринятое обозначение, например,  $\Delta H^{\circ}_{298}$ .

2. Согласно данным табл. 1-4 большинство выявленных активных центров, являясь локальными минимумами на поверхности потенциальной энергии, могут существовать одновременно, однако с различной заселенностью. И ее, зная соответствующую величину  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , можно было бы легко рассчитать. Соискатель этого не сделал, потому что соответствующие значения  $\Delta G^{\circ}_{298}$  не определял (см. первое замечание).

3. Комментарий к схемам 7 и 8 (с. 16, 2-й абзац) гласит: «В случае АН (акрилонитрила) без затруднений образуется АЦ-I –  $(C_6H_5R)FeM(N)(R(N))Cr$ , но образование интермедиата  $(C_6H_5R)FeM(C)(R(C))Cr$  менее вероятно вследствие высокого значения энергетического барьера ...». Во-первых, напрягает обилие круглых скобок в приведенных брутто-формулах. Во-вторых, цитируемые схемы 7 и 8 содержат два АЦ-I: **32** и **38**. Насколько можно понять, соискатель имеет в виду, что именно структура **38** образуется без затруднений, чего нельзя сказать об АЦ-I **32**. Но дело не только в величине потенциального барьера: интермедиат **32** характеризуется также относительно большим положительным значением  $\Delta H^{\circ}$ , т.е. он еще и эндотермичен по своей природе. В-третьих, в случае высоких положительных значений  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta S^{\ddagger}$  в процессе образования структуры **32**, которые в работе не определялись, вероятность ее формирования могла бы повыситься из-за соответствующего снижения значений  $\Delta G^{\circ}$  и  $\Delta G^{\ddagger}$ . Так ли это или нет, остается загадкой (см. замечания № 1 и № 2).

4. Остается также непонятным комментарий на с. 21 (раздел 5, второй абзац): «В целом, по значениям  $\Delta H^{\ddagger}$  таких реакций для радикалов роста изученных мономеров, включая описанные в литературе Ст и ММА, они выстраиваются в некоторый ряд активности в первом акте РКП: ПАН' > ПВХ' > ПАХ' > ПММА' > ПС' > А'CH<sub>2</sub> > А'CHCl > ПАН'». Если это просто опечатка, все равно не ясно, какое реальное место в данном ряду занимает радикал ПАН', упоминаемый дважды.

*Сказанное не умаляет значимости полученных результатов.*

#### **Заключение.**

В рамках исследования, выполненного на высоком научно-методическом уровне, обоснованы ключевые составляющие механизма радикально-координационной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии ферроцена методами квантовохимического моделирования. Работа хорошо апробирована и отражена в 4 статьях, опубликованных в высокорейтинговых журналах, и трудах 14 международных и всероссийских

конференций. Автореферат адекватно отражает содержание работы. На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, результаты которого отвечают требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Смирнов Александр Вадимович, заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. – Физическая химия.

**Кузнецов Валерий Владимирович**, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры «Физика» Уфимского государственного нефтяного технического университета.  
E-mail: kuzmaggy@mail.ru; тел.: 8-903-31-26-775.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»;  
450064, РБ, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел.: (347) 242-03-70,  
e-mail: info@rusoil.net, адрес официального сайта организации:  
<http://www.rusoil.net>

«Я, Кузнецов Валерий Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.»

26.05.2026 г.

Подпись В.В. Кузнецова *удостоверяю*  
Нач. ОРП



О.А. Дадаян