

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
инновационной работе
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Уфимский государственный
нефтяной технический
университет»

Д.А. Гулин

« 08 » мая 2026 г.



О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

на диссертационную работу

Смирнова Александра Вадимовича

на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу А.В. Смирнова «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», констатируем следующее.

1. Актуальность темы выполненной работы

В научной литературе достаточно давно рассматривается возможный механизм радикально-инициируемых процессов полимеризации виниловых мономеров в присутствии различных металлокомплексов. Предложена концепция радикально-координационной полимеризации, совмещающая преимущества контролируемого радикального и координационного механизмов. Ключевой особенностью данной концепции является предположение об одновременном формировании радикальных и координационных активных центров в реакционной системе, при этом образование координационных центров обеспечивается введением координационно-насыщенных металлокомплексов, в частности, металлоценов. На теоретическом уровне механизм данного процесса исследован

исключительно на модельных винильных мономерях – стироле и метилметакрилате. В действительности номенклатура базовых мономеров, используемых в крупнотоннажном промышленном синтезе полимерных материалов, существенно шире. Вследствие различий в химической структуре поведение различных мономеров в радикально-координационной полимеризации может существенно различаться, и ответ на вопрос, способны ли они в принципе участвовать в данном процессе и каковы особенности их участия, позволяет получить теоретическое исследование с применением квантово-химических расчётов. В связи с этим расширение перечня исследуемых мономеров и теоретическое обоснование влияния их химической структуры на процесс формирования координационных активных центров представляет собой актуальную научную задачу.

Представленная диссертационная работа позволяет решить эту проблему, тем самым развивая концепцию контроля радикальной полимеризации, реализуемую за счёт введения в реакционную систему металлоценовых добавок.

Актуальность работы обусловлена как фундаментальным значением полученных результатов для развития представлений о механизмах сложных химических процессов с участием металлокомплексных соединений, так и их потенциальной практической значимостью для методов контролируемого радикального синтеза полимеров в промышленном производстве.

2. Научная новизна результатов диссертационного исследования, полученных автором

В диссертационной работе на основе квантово-химического моделирования впервые рассмотрен механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена. Составлены схемы процессов и получены термодинамические характеристики элементарных актов.

Определены структуры и реакционная способность образующихся координационных активных центров, причём впервые установлена возможность формирования координационного центра без элиминирования циклического диенового лиганда $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}$.

Представлены результаты сравнительного анализа кинетических закономерностей процессов гомо- и сополимеризации выбранных мономеров в присутствии и отсутствии ферроцена, который показал увеличение скорости на начальных этапах и выход на постоянную скорость, характерную для скорости координационной полимеризации в отсутствие радикального инициирования.

Впервые проведено экспериментальное определение констант сополимеризации в координационном режиме полимеризационного процесса для мономерных пар метилметакрилат-аллилхлорид и стирол-аллилхлорид. Полученные данные свидетельствуют о повышении реакционной способности аллилхлорида при реализации координационного механизма роста цепи.

При проведении радикальной полимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена установлено повышение начальной скорости процесса и отсутствие гель-эффекта, характерного для свободно-радикального механизма.

Для оценки вероятности образования координационных активных центров при радикальной полимеризации в присутствии ферроцена предложено принимать энергетические характеристики присоединения растущего макрорадикала к циклопентадиенильному лиганду ферроцена в сравнении с характеристиками продолжения роста цепи.

3. Теоретическая и практическая значимость

В теоретическом плане исследование вносит существенный вклад в развитие концепции радикально-координационной полимеризации для полярных мономеров на примере винилхлорида, аллилхлорида, и акрилонитрила. Полученные результаты расчетов подтверждают выдвинутую гипотезу: строение мономера определяет тип формирующегося координационного активного центра. Представления о возможности координации мономеров и радикалов роста гетероатомом функциональной группы по атому металла металлокомплекса подтверждены на примере акрилонитрила. Представления о возможности координации атомами углерода мономеров и соответствующим им радикалов роста по атому металла подтверждены на примере винилхлорида и аллилхлорида.

Предложенные схемы процессов и термодинамические характеристики элементарных актов могут быть использованы для построения математических моделей брутто-кинетики полимеризационного процесса и оптимизации условий радикально-координационной полимеризации изучаемых мономеров, направленной на синтез полимеров с улучшенными свойствами.

4. Степень достоверности результатов и обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность результатов исследования и сформулированных на их основе научных положений подтверждается представленными диссертантом подробными и воспроизводимыми экспериментальными данными, полученными с использованием современных физико-химических методов анализа, обоснованным выбором апробированных методов квантово-химического моделирования и хорошим согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными и опубликованными в открытых источниках данными других исследователей.

Обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в работе, обуславливается внутренней логикой и согласованностью полученных в работе данных, а также их соответствием общеизвестным представлениям и закономерностям физической химии.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть интересны научным группам, занимающимся сходными проблемами. Полученные в работе данные целесообразно использовать для построения кинетических моделей радикально-координационной полимеризации. С их помощью можно прогнозировать скорости процессов, молекулярно-массовые характеристики и подбирать оптимальные технологические режимы синтеза полимеров в присутствии ферроцена, включая регулирование начальной скорости полимеризации, возможности подавление гель-эффекта и соответственно регулирования теплового режима процесса, контроля реологии в промышленных процессах получения полимеров методом радикальной полимеризации. Определённые константы сополимеризации пар метилметакрилат-аллилхлорид и стирол-аллилхлорид, а также рост активности аллилхлорида в координационном режиме позволяют целенаправленно регулировать состав сополимеров, и, следовательно, их свойства.

Результаты работы могут представлять интерес для специалистов следующих организаций: МГУ имени М.В. Ломоносова, КНИТУ, ННГУ имени Н.И. Лобачевского, ИНХС РАН имени А.В. Топчиева, ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова.

6. Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Смирнова А.В. изложена на 187 страницах машинописного текста, включает 28 схем, 42 рисунка, 41 таблицу. Список литературы состоит из 190 наименований.

Во *введении* представлены основные характеристики работы: актуальность, поставленные цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость и апробация.

Первая глава диссертации посвящена анализу современного состояния исследований в области контролируемой радикальной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила. Подробно рассмотрены основные методы контролируемой радикальной полимеризации (ATRP, RAFT, OMRP), включая особенности их применения к указанным мономерам. Особое внимание уделено радикально-координационной полимеризации в присутствии металлоценовых комплексов, в частности ферроцена. Автор систематизировал обширный массив научной литературы (190 источников), материал логически структурирован и последовательно изложен. Раздел завершается обоснованием актуальности и целесообразности проведения исследований в рамках данной диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию методики исследования. Автор использовал комплексный подход, сочетающий современные экспериментальные и теоретические методы анализа. В частности, для экспериментальной части работы описана подготовка к синтезу реагентов (мономеров, растворителей,

инициаторов, ферроцена) – их очистка, методы синтеза (со)полимеров и анализа кинетики процессов и структуры полученных (со)полимеров.

В теоретической части работы квантово-химическое моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE и базисного набора 3z в программном комплексе Priroda. Оптимизация геометрии ключевых интермедиатов проведена в Gaussian-09 (TPSS/TZPV), анализ электронной структуры (LMOs, FBO, AIM) – в MultiWFN, визуализация – в VMD. Эксперимент базировался на традиционных методах синтеза и определения микроструктуры полимеров.

Таким образом, методическая часть работы выполнена на современном уровне и обеспечивает надежность и воспроизводимость полученных результатов.

Третья глава представляет собой изложение результатов исследования: представлены результаты моделирования наиболее вероятных путей взаимодействия радикалов роста и молекул мономеров (на примере AX, BX и AH) с ферроценом, приводящих к формированию активных центров координационного роста цепи, а также дан анализ их строения и функционирования. Выявлены закономерности, характерные для формирования координационных активных центров в радикально-координационной полимеризации: для хлорсодержащих мономеров (винилхлорид, аллилхлорид) реализуется взаимодействие, аналогичное стиrolу, а именно координация углеродным скелетом радикалов роста по атому железа интермедиатов ферроцена; для акрилонитрила – координация, аналогичная метилметакрилату, а именно через гетероатом функциональной группы. Также дана оценка возможности протекания координационного роста цепи на активных центрах, установленных для исследуемых мономеров. Представлены результаты сравнительного анализа кинетических закономерностей процессов гомо- и сополимеризации выбранных мономеров в присутствии и отсутствии ферроцена, который показал увеличение скорости на начальных этапах и выход на постоянную скорость, что может свидетельствовать о начале функционирования координационного канала. Впервые получены константы пост-сополимеризации метилметакрилата с аллилхлоридом и стиrolа с аллилхлоридом, когда радикальный канал полностью отсутствует. При этом значения констант в случае аллилхлорида повышаются, а для виниловых мономеров изменяются по разному – увеличиваются для стиrolа и уменьшаются для метилметакрилата по сравнению со значениями эффективных констант в процессе радикально-координационной сополимеризации. Проведена пост-полимеризация акрилонитрила на метилметакрилатном макрокатализаторе, полученном в присутствии ферроцена, и показано, что акрилонитрил способен к полимеризации на «чужих» координационных активных центрах.

Заключение и выводы, сделанные на основании полученных результатов работы, соответствуют целям и задачам исследования, отражают защищаемые научные положения, а также отмечают возможности дальнейшего развития тематики.

7. Замечания по диссертационной работе

1. В работе не рассмотрено влияние энтропийного фактора на термодинамику исследуемых процессов. Оценка их протекания проведена исключительно с учётом энтальпийных характеристик.

2. Отсутствует оценка селективности процессов образования различных видов активных центров формирования макромолекул.

3. В работе практически отсутствует информация о том, обратимы ли элементарные стадии образования координационных активных центров роста цепи. Также не ясно, как долго в системе функционирует ферроцен и расходуется ли он полностью в процессе полимеризации.

4. Термин «пост-полимеризация» в работе использован без должного пояснения. Автору следует дать точное определение данного понятия, а также описать механизм и условия протекания соответствующего процесса.

5. В диссертационном исследовании не затронуты аспекты возможностей технологической реализации каталитического синтеза и последующей переработки полимеров и сополимеров, полученных в присутствии ферроцена, в условия промышленного производства.

8. Заключение

Диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» по своей актуальности, научной новизне, достоверности результатов, теоретической и практической значимости, личному вкладу автора и уровню публикаций, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая важное значение как для развития физической химии процессов синтеза полимеров и концепции радикально-координационной полимеризации, так и для определения возможностей практической реализации данного механизма контролируемой радикальной полимеризации. Основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы с применением современных экспериментальных и теоретических методов анализа, при этом продемонстрирована высокая корреляция и согласованность между экспериментальными и теоретическими данными.

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 2 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также тезисы 14 докладов на научных конференциях различного уровня.

По своему содержанию представленная А.В. Смирновым диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ: п.1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также

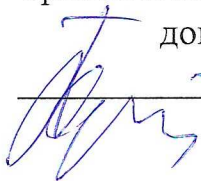
их спектральных характеристик»; п. 8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц».

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. В опубликованных работах результаты диссертационного исследования отражены с достаточной полнотой.

Согласно актуальности выбранной темы, объему и содержанию проведенных теоретических и экспериментальных исследований, научной новизне и практической значимости, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор – Смирнов Александр Вадимович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича и отзыв на нее обсуждались на расширенном заседании кафедры «Нефтехимия и химическая технология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (протокол № 10 от 30.04.2026 г).

Заместитель заведующего кафедрой
по научной работе «Физическая и
органическая химия» ФГБОУ ВО «УГНТУ»,
доктор химических наук, профессор



/ Борисов Иван Михайлович

Доцент кафедры «Нефтехимия и
химическая технология» ФГБОУ ВО «УГНТУ»,
кандидат химических наук




/ Самигуллина Зульфия Сабировна

Я, Борисов Иван Михайлович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Смирнова Александра Вадимовича, и их дальнейшую обработку.



/ Борисов И.М.

Я, Самигуллина Зульфия Сабировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Смирнова Александра Вадимовича, и их дальнейшую обработку.

 / Самигуллина З.С.

Подписи И.М. Борисова и З.С. Самигуллиной заверяю
Начальник отдела по работе с персоналом УГНТУ

 / Дадаян Ольга Анатольевна
04.05.2026

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Краткое наименование ФГБОУ ВО «УГНТУ».

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, УГНТУ.

Веб-сайт: <https://rusoil.net>

E-mail: info@rusoil.net

Телефон: +7(347)242-03-70

Факс: +7(347)243-14-19