

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 специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Смирнова А.В. посвящена актуальной задаче физической химии — установлению механизма радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии координационно-насыщенных металлокомплексов на примере винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила и ферроцена. Актуальность темы определяется необходимостью развития представлений о полимеризации, сочетающей свободно-радикальный и координационный каналы роста цепи, а также расширением данной концепции на мономеры, существенно различающиеся природой функциональных групп и способами взаимодействия с металлоценовым центром.

С профессиональной точки зрения следует отметить высокий методологический уровень проведенного исследования. Автором применен комплекс квантовохимических подходов: DFT-моделирование элементарных актов, расчет энергетических параметров реакций, анализ электронной структуры, локализованных молекулярных орбиталей, порядков связей и топологии электронной плотности.

Принципиальная значимость работы заключается в том, что теоретические результаты непосредственно сопоставляются с экспериментальными данными по кинетике полимеризации, сополимеризации и постполимеризации. Научная новизна работы выражена достаточно четко. Впервые предложены механизмы радикальной полимеризации в присутствии ферроцена акрилонитрила, винилхлорида и аллилхлорида, а в последнем случае с учетом участия относительно стабильных аллильных радикалов. Установлено, что для винилхлорида и аллилхлорида характерна координация через углеродный скелет, тогда как для акрилонитрила существенную роль играет взаимодействие через атом азота нитрильной группы. Данный результат имеет значение для понимания влияния строения мономера на природу активных центров и направление координационного роста цепи.

Особого внимания заслуживает анализ путей формирования координационных активных центров. В работе рассмотрены различные типы интермедиатов, оценены энергетические барьеры их образования и превращений. На основе анализа всех данных о радикально-координационной полимеризации различных мономеров установлено, что внедрение растущего радикала по циклопентадиенильному лиганду ферроцена является ключевой стадией, которая переключает процесс на координационный канал. Полученные закономерности создают надёжную основу для последующего кинетического моделирования и рационального дизайна условий синтеза макрокатализаторов.

Достоверность результатов обеспечивается сочетанием расчетных и экспериментальных методов, воспроизводимостью выявленных закономерностей и использованием физико-химических методов анализа полимерных продуктов. Представленные в автореферате выводы логично следуют из поставленных задач и согласуются с приведенными расчетными и экспериментальными данными.

Однако к работе Смирнова А.В. имеется ряд замечаний, которые в основном касаются представления полученных им результатов.

- 1) В качестве замечания рекомендательного характера можно отметить, что в дальнейшем было бы полезно подробнее обсудить влияние сольватационных факторов на относительные энергетические барьеры отдельных стадий формирования активных центров.

- 2) Автор сосредоточил свое исследование на детальном изучении влияния ферроцена на радикальную полимеризацию рассмотренных мономеров. В перспективе представляется целесообразным продолжить работу в данном направлении, сместив акцент на исследование других металлоценовых комплексов.
- 3) В автореферате диссертации есть ряд недочётов, как, например, на стр. 21: приведён ряд активности в первом акте радикально-координационной полимеризации, при этом радикал роста акрилонитрила в этом ряду указан и как самый активный, и как неактивный, что затрудняет интерпретацию данного ряда.

Однако указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Автореферат отражает содержание диссертации, изложен последовательно и демонстрирует завершенность исследования. Работа Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Смирнов Александр Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук

(02.00.04) Физическая химия,

доцент (02.00.04) Физическая химия,

профессор кафедры физической химии и химической экологии ИХЗЧС

Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования

«Уфимский университет науки и технологий»

E-mail: veronika1979@yandex.ru

Телефон: +7-963-906-65-67

Согласна на обработку персональных данных

Хайруллина Вероника Радиевна

«22» мая 2026 г.

Адрес организации:

450076, Российская Федерация, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Уфимский университет науки и технологий»

Сайт организации uust.ru

Телефон: +7(347)2726370

E-mail: rector@uust.ru

Подпись профессора кафедры физической химии и химической экологии ИХЗЧС

Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования

«Уфимский университет науки и технологий»

Хайруллиной В.Р. заверяю

Учёный секретарь Ученого совета УУНиТ

кандидат филологических наук, доцент



Ефименко Н.В.