

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

Актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью расширения фундаментальных представлений о радикально-координационной полимеризации (РКП) – перспективном способе получения полимеров, сочетающем преимущества свободно-радикальной и координационной полимеризации. В отличие от хорошо изученных стирола и метилметакрилата, для многих промышленно значимых мономеров (винилхлорида, аллилхлорида, акрилонитрила) механизм РКП в присутствии ферроцена оставался нераскрытым. Работа Смирнова А.В. восполняет этот пробел, предлагая на основе квантовохимического моделирования и экспериментальной верификации детальные схемы формирования активных центров и роста цепи для указанных мономеров. Это имеет как теоретическую значимость для физической химии полимеризационных процессов, так и практическую значимость для создания макроинициаторов и полимеров с улучшенными свойствами.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые: предложены квантовохимически обоснованные механизмы РКП винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена, включая стадии присоединения радикалов роста к циклопентадиенильному лиганду, элиминирования лиганда и координации мономеров/радикалов по атому железа; показано различие в типах координации: для хлорсодержащих мономеров – через углеродный скелет, для акрилонитрила – преимущественно через атом азота цианогруппы; выявлена роль стабильных аллильных радикалов в дезактивации активных центров при полимеризации аллилхлорида; экспериментально подтверждено участие акрилонитрила и аллилхлорида в координационной (co)полимеризации, определены константы сополимеризации в пост-полимеризации на макроинициаторах.

Теоретическая значимость работы состоит в расширении концепции РКП на полярные виниловые и аллиловые мономеры, установлении связи между строением мономера и типом координации с атомом металла, а также в определении лимитирующей стадии – присоединения радикала роста к циклопентадиенильному лиганду ферроцена – как ключевого фактора, влияющего на формирование координационных активных центров.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенные термодинамические и кинетические параметры элементарных актов могут быть использованы для математического моделирования процессов РКП, а также для разработки методов получения макроинициаторов с целью последующей координационной пост-полимеризации, позволяющей синтезировать полимеры с заданной микроструктурой.

К автореферату диссертации Смирнова А.В. имеются следующие вопросы. На схемах 2, 4, 7 показаны различные аддукты, содержащие одновременно растущую полимерную цепь и скоординированную молекулу мономера в координационной сфере железа. Однако не все такие аддукты автором классифицируются как активные центры координационного роста цепи. По какому критерию (энергетическому, кинетическому или структурно-динамическому) проводилось разграничение между аддуктами, формально содержащими цепь и мономер, но не способными к дальнейшему координационному росту, и истинными активными центрами? Учитывалась ли при этом не только термодинамическая возможность координации мономера, но и соотношение скоростей конкурирующих процессов (например, элиминирования лиганда)?

Указанные вопросы не снижают общей высокой оценки работы. Автореферат написан логично, содержит достаточный объем экспериментальных и расчетных данных, выводы обоснованы.

Таким образом, диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» является завершённым научно-квалификационным исследованием, соответствующим паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (пункты 1 и 8). По актуальности, научной новизне и практической значимости она удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Профессор кафедры
общей химической технологии,
доктор химических наук
(02.00.04 – Физическая химия),
доцент
+7(950)315-10-65
e-mail: TereschenkoKA@corp.knrtu.ru

Терещенко Константин Алексеевич

Заведующий кафедрой
общей химической технологии,
доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор
+7(927)034-10-89
e-mail: UlitinNV@corp.knrtu.ru

Улитин Николай Викторович

Я, Улитин Николай Викторович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Смирнова Александра Вадимовича, и их дальнейшую обработку.

/ Улитин Н.В.

Я, Терещенко Константин Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Смирнова Александра Вадимовича, и их дальнейшую обработку.

/ Терещенко К.А.

Подписи Улитина Н.В., Терещенко К.А. заверяю:
начальник отдела кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»,



И.А. Храмова / Храмова И.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Адрес: 420015, Российская Федерация, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, кафедра общей химической технологии, тел. +7 (843)238-56-94, e-mail: office@kstu, сайт: <https://www.kstu.ru>.