

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

Работа Смирнова Александра Вадимовича посвящена развитию концепции радикально-координационной полимеризации (РКП) на примере промышленно значимых полярных мономеров – винилхлорида (ВХ), аллилхлорида (АХ) и акрилонитрила (АН). Исследование механизмов взаимодействия этих мономеров с ферроценом, выявление типов формирующихся активных центров (АЦ) и оценка возможности координационного роста цепи являются актуальными как для фундаментальной физической химии полимеров, так и для разработки новых методов синтеза полимерных материалов с регулируемой структурой.

В работе впервые с использованием современных методов квантовохимического моделирования (DFT, PBE/3 ζ) детально изучены элементарные стадии РКП ВХ, АХ и АН в присутствии ферроцена. Рассчитаны энергетические и термодинамические параметры (ΔH^\ddagger , ΔH°) для реакций присоединения радикалов роста к циклопентадиенильному лиганду ферроцена, координации мономеров и радикалов по атому железа, элиминирования лиганда и формирования АЦ трёх типов. На основании полученных данных предложены энергетически обоснованные схемы процессов.

Показано, что для хлорсодержащих мономеров (ВХ, АХ) координация мономеров и радикалов роста по атому железа интермедиатов ферроцена происходит преимущественно через углеродный скелет, тогда как для акрилонитрила – через атом азота цианогруппы, что расширяет классификацию АЦ в рамках концепции РКП. Установлено, что лимитирующей стадией, определяющей возможность перехода на координационный канал роста, является присоединение радикала роста к циклопентадиенильному лиганду ферроцена.

Особого внимания заслуживает анализ поведения аллилхлорида: впервые показано, что стабильные аллильные радикалы ($A^{\cdot}CH_2$, $A^{\cdot}CHCl$) способны координироваться по атому железа активных центров, создавая стерические препятствия для координационного роста цепи и приводя к деактивации каталитической системы. Этот результат имеет важное значение для понимания границ применимости РКП для мономеров, способных генерировать резонансно-стабилизированные радикалы.

Сравнение энергетических барьеров координационного и свободно-радикального роста цепи показало, что для всех исследованных мономеров координационный рост характеризуется существенно более высокими значениями ΔH^\ddagger : в 2,6 раза для АН, в 3 раза для ВХ и в 3,8 раза для АХ. При этом региоселективность процесса различна: для ВХ и АН предпочтителен рост «голова-хвост», для АХ – «голова-голова».

Экспериментальная часть работы подтверждает выводы квантовохимического моделирования. Впервые проведена растворная РКП акрилонитрила в присутствии ферроцена, для которой зафиксировано повышение начальной скорости полимеризации и отсутствие гель-эффекта по сравнению со свободно-радикальным процессом. Методом пост-сополимеризации на макрокатализаторах показана возможность участия аллилхлорида в координационной сополимеризации с метилметакрилатом и стиролом; определены константы сополимеризации (r_1 , r_2) для этих пар.

Автореферат хорошо структурирован и даёт полное представление о проделанной работе. Научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений. Выводы

основаны на воспроизводимых и методологически корректно поставленных расчётах и экспериментах с использованием современных методов: квантовохимическое моделирование (Priroda, Gaussian-09, MultiWFN, VMD), гель-проникающая хроматография, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, ДСК, ТГА.

Результаты исследования широко отражены в публикациях – 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из них 2 статьи в Web of Science и Scopus, а также тезисы 14 докладов на конференциях.

Таким образом, по актуальности темы, представленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также по личному вкладу автора представленная работа Смирновой Александра Вадимовича на тему «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.

Я, Мирошниченко Анна Сергеевна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02 и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

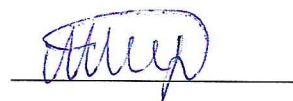
Старший преподаватель Института химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Кандидат химических наук (1.4.7. – Высокомолекулярные соединения)

Мирошниченко Анна Сергеевна



01.06.2026

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет

Тел.: +79121325910, e-mail: a.miroshnichenko@spbu.ru

Подпись А.С. Мирошниченко заверяю

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

