

ОТЗЫВ

официального оппонента Анисимовой Виктории Ивановны
на диссертационную работу Смирнова Александра Вадимовича
«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

Актуальность темы исследования. Радикально-иницируемая полимеризация виниловых мономеров в присутствии металлокомплексов является активно развиваемым направлением физической химии полимеров. В рамках этого направления сформирована концепция радикально-координационной полимеризации, согласно которой введение металлоценов, например ферроцена, приводит к образованию наряду с радикальными также координационных активных центров. Это открывает новые возможности для контроля стереорегулярности образующихся полимеров и подавления нежелательных побочных процессов. В настоящее время теоретическое обоснование радикально-координационной полимеризации разработано лишь для стирола и метилметакрилата. Для практического применения в промышленности требуется изучение более широкого круга мономеров. В связи с этим установление принципиальной возможности вовлечения мономеров различного строения – в частности, винилхлорида, акрилонитрила и аллилхлорида – в радикально-координационную полимеризацию, а также выявление закономерностей формирования координационных активных центров представляет собой **актуальную задачу**.

Диссертационная работа Смирнова А.В., направленная на комплексное теоретическое и экспериментальное исследование механизма радикально-координационной полимеризации указанных мономеров в присутствии ферроцена, развивает концепцию управления радикальной полимеризацией, что свидетельствует о несомненной **актуальности** темы. Результаты исследования имеют значение как для фундаментальной науки, так и для совершенствования технологий контролируемого синтеза полимеров.

Научная новизна. Впервые на основе квантово-химического моделирования предложены механизмы радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена: для хлорсодержащих мономеров установлена координация к атому железа через углеродный скелет, для акрилонитрила – через гетероатом заместителя. Определены структуры координационных активных центров и оценена их реакционная способность по энергетическим параметрам стадий роста цепи, при этом впервые доказана принципиальная возможность

существования такого центра без элиминирования циклического диенового лиганда. Экспериментально установлено, что при растворной полимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена повышается начальная скорость процесса и практически полностью подавляется гель-эффект, характерный для свободно-радикального механизма. Впервые определены константы координационной сополимеризации для пар метилметакрилат-аллилхлорид и стирол-аллилхлорид; показано, что относительная активность винилового мономера снижается, а аллилхлорида возрастает по сравнению с радикальным процессом. Для прогнозирования вероятности образования координационных активных центров предложен энергетический критерий, основанный на сравнении барьеров лимитирующей стадии присоединения макрорадикала к циклопентадиенильному лиганду ферроцена и элементарного акта роста цепи.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии концепции радикально-координационной полимеризации: сформированы представления о влиянии строения мономера на ход процесса, выявлены мономеры, предпочтительно взаимодействующие с ферроценом, что способствует образованию координационных активных центров и реализации «координационного канала». Показано, что взаимодействие растущих радикалов с атомом металла сводится к двум механизмам; что позволяет прогнозировать участие других мономеров исходя из строения их функциональных групп.

Практическая значимость обусловлена возможностью использования полученных схем процессов радикально-координационной полимеризации для кинетического моделирования полимеризации практически важных мономеров и оптимизации процессов радикальной полимеризации с металлоценовыми добавками, а также доказанной целесообразностью применения данных подходов для управления структурой и свойствами конечных полимерных материалов.

Степень достоверности результатов и обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечены высоким методическим уровнем работы, сочетающим квантово-химическое моделирование и эксперимент. Это достигается корректным выбором и апробацией квантово-химического метода, строгим анализом стационарных точек, согласием расчетных и экспериментальных данных (где возможно сравнение), использованием стандартных экспериментальных методик и воспроизводимостью полученных результатов. Сформулированные научные положения, выводы и рекомендации являются **обоснованными** и **достоверными**.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа Смирнова А.В. изложена на 187 страницах, содержит 42 рисунка, 41 таблицу и 28 схем. Работа структурирована согласно традиционной схеме: введение,

литературный обзор, методическая часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, список литературы, включающий 190 ссылок и 8 приложений.

Во введении представлены основные характеристики работы: ее актуальность, поставленные цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены сведения об ее апробации.

Первая глава является литературным обзором. Глава посвящена анализу свободно-радикальной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила, а также классических методов контролируемой полимеризации (ATRP, RAFT, OMRP) с их достоинствами и ограничениями. Рассмотрены структура и свойства металлоценов, изложена концепция радикально-координационной полимеризации на примере стирола и метилметакрилата. Показано, что механизм радикально-координационной полимеризации в присутствии ферроцена для исследуемых мономеров ранее не изучался, что обосновывает актуальность диссертационной работы.

Вторая глава представляет собой описание методики исследования. Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного комплекса Priroda (PBE/3z), оптимизация интермедиатов выполнена в программном комплексе Gaussian-09 (TPSS/TZVP), анализ электронного строения – в Multiwfn. Описаны экспериментальные методики синтеза, очистки реагентов, проведения кинетического эксперимента, методы анализа (ЯМР ^1H и ^{13}C , рентгенофлуоресцентный анализ, вискозиметрия).

Третья глава посвящена обсуждению результатов. На основе квантово-химического моделирования рассмотрены механизмы радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена, проанализированы начальные стадии взаимодействия с ферроценом, образование и реакционная способность интермедиатов, формирование координационных активных центров и координационный рост цепи. Показано, что хлорсодержащие мономеры координируются через углеродный скелет, а акрилонитрил – через атом азота нитрильной группы. Экспериментально исследованы кинетические закономерности гомо- и сополимеризации, составы полимеров (ЯМР), а также пост-полимеризация. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетами, что подтверждает достоверность предложенных механизмов.

Заключение и выводы, сделанные на основе полученных результатов, соответствуют целям и задачам исследования, отражают защищаемые научные положения, а также намечают перспективы дальнейшего развития темы.

По материалам диссертационного исследования соискателем опубликованы 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том

числе 2 статьи, входящие в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, тезисы 14 докладов на международных и всероссийских конференциях. Содержание опубликованных работ **соответствует материалу диссертации и полностью отражает** ее суть и научные положения, выносимые на защиту.

Автореферат полностью **соответствует содержанию диссертации**, а также отражает ее основную идею и выводы.

Результаты диссертационной работы могут быть востребованы в научных и учебных учреждениях, занимающихся физической химией полимеров, квантово-химическим моделированием и контролируемой радикальной полимеризации. Предложенные механизмы и термодинамические параметры могут быть использованы при создании математических моделей полимеризационных процессов, а также при синтезе полимеров с заданными свойствами. Материалы работы могут быть включены в спецкурсы по физической химии полимеров и квантовой химии для студентов и аспирантов химических специальностей.

Диссертация Смирнова А.В. представляет собой качественную, объемную и целостную работу, которая вызывает положительные впечатления. Принципиальных вопросов, затрагивающих суть работы и ее основное содержание, после прочтения представленной диссертационной работы не возникает. Тем не менее имеются вопросы и замечания по тексту диссертации.

1. Влияние растворителя проверено только для реакции присоединения радикала к циклопентадиенильному кольцу ферроцена, но не для ключевых стадий элиминирования лиганда C_5H_5R . Эти стадии включают разрыв связи металл–лиганд и могут зависеть от полярности среды (особенно в ДМФА для акрилонитрила). Поскольку элиминирование определяет, какой тип активного центра (АЦ II или АЦ III) преимущественно формируется, учет растворителя при расчетах барьеров элиминирования был бы желателен.

2. На рис. 26 и 36 приведены зависимости конверсии от времени. Однако в работе отсутствуют первичные кинетические данные, которые позволили бы определить эффективные константы скорости и проследить изменение скорости во времени. В тексте приведены только значения начальной скорости (табл. 30), но не указан метод их получения – по наклону кинетической кривой или по конверсии за малый интервал времени. Такая обработка позволила бы более строго сравнить вклад свободно-радикального и координационного каналов, особенно на начальном этапе, когда концентрация мономера максимальна.

3. В разделе 3.2.3 автор рассматривает два независимых пути формирования активных центров – через координацию атомом углерода (по двойной связи) и через атом азота цианогруппы. Однако в работе не анализируются смешанные активные центры, в которых, например, одна полимерная цепь связана через углерод, а другая – через азот, или мономер

координируется одним способом, а радикал роста – другим. Такие комбинации могли бы существовать в процессе роста цепи и влиять на его региоселективность.

4. В работе приведены энергетические барьеры (энтальпии активации) для свободно-радикального и координационного роста цепей, а также для стадий формирования активных центров. Однако не выполнена количественная оценка доли координационного канала в общем процессе полимеризации (ни для гомополимеризации акрилонитрила, ни для сополимеризации ММА-АХ или Ст-АХ). Такая оценка позволила бы выяснить, действительно ли координационный канал вносит значимый вклад в скорость полимеризации или наблюдаемые эффекты обусловлены иными причинами.

5. В работе все энергетические характеристики реакций рассчитаны и обсуждаются только в энтальпийном приближении (ΔH , ΔH^\ddagger). Энтропийная составляющая и, следовательно, свободная энергия Гиббса не оцениваются. Поскольку в реакциях участвуют частицы разной сложности (мономеры, радикалы, интермедиаты и т.д.), то энтропийные вклады могут существенно влиять на предпочтительность того или иного пути. Автор корректно сопоставляет энтальпии активации, однако без учета энтропийного фактора нельзя уверенно судить о том, какая из реакций действительно будет доминировать при заданной температуре.

6. В работе присутствуют отдельные опечатки и грамматические неточности: стр. 31 («энергетическим затратами»), стр. 52 (в подписи к рис. 9 «получен на системе»), стр. 60 («атомом железом»), стр. 136 («метилметакрилатои»), по тексту диссертационной работы встречаются ошибки в обозначении спектроскопии «ЯМР H^I -спектр».

Стоит отметить, что указанные вопросы и замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» по своей актуальности, научной новизне, достоверности результатов, практической и теоретической значимости, личному вкладу автора и уровню публикаций, является завершенным научным исследованием, результаты которого вносят существенный вклад в понимание радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии металлоценов, тем самым решая задачу поиска оптимальных методов контролируемого синтеза полимеров с заданными свойствами. Результаты диссертации, представляющие решение этой задачи, значимы для развития области физической химии, представленной в паспорте специальности 1.4.4.

Физическая химия ВАК РФ: п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений» и п. 8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц».

Диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича по актуальности, объему выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно пп. 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.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук ((02.00.04) Физическая химия), доцент кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»



Анисимова Виктория Ивановна

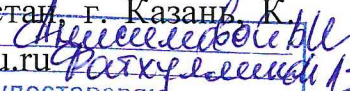
«26» мая 2026 г

Контактные данные: тел. +7-950-318-99-03; e-mail: AnisimovaVI@corp.knrtu.ru

Наименование организации полное (сокращенное): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»). Адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, К. Маркса, д. 68; тел./факс +7 (843) 238-56-94; e-mail: office@kstu.ru

Подпись Анисимовой Виктории Ивановны заверяю



Подпись 
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.А. Храмова
«26» 05 2026 г.

Врио Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»



Загидуллина Инна Александровна

Инна Александровна Загидуллина