

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, Вакулина Ивана Валентиновича
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 диссертации

Изучение способов управления химическими реакциями и, в частности, реакциями полимеризации является одной из важных задач физической химии. Определение влияния структуры мономера на характер роста цепи, изучение структуры реакционных центров, их относительной реакционной способности и путей переключения между ними, всё это позволяет управлять процессом полимеризации, нивелировать или исключать сопутствующие негативные эффекты, а также получать полимерные материалы с заданными свойствами.

Предметом исследования данной работы как раз и является один таких способов, который заключается в переходе от радикальной к радикально-координационной полимеризации, проводимой в присутствии координационно-насыщенных металлокомплексов. При этом для реализации преимуществ радикально-координационной полимеризации в полной мере важно изучение влияния функциональных групп на характер связывания мономера с металлом; выявление типов и реакционной способности реакционных центров в зависимости от строения мономера; сопоставление каналов радикальной и радикально-координационной полимеризации. В этой связи представленная работа, направленная на изучение особенностей радикально-координационной полимеризации в присутствии металлоценов ряда промышленно значимых мономеров, несомненно представляется актуальной задачей.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа представляет собой завершённый научный труд, выполненный в традиционном стиле. Работа представлена на 187 страницах печатного текста и включает все необходимые главы: введение; обзор литературы; методическую часть; обсуждение результатов; заключения и выводы; список литературы из 190 источников; 8 приложений. Представленные в диссертации данные отражены в 28 схемах, 41 таблице и проиллюстрированы 42 рисунками. Текст диссертации хорошо структурирован, последовательно и логично изложен.

Введение диссертации раскрывает актуальность темы исследования, содержит хорошо сформулированные цели, задачи и положения, выносимые на защиту. Также во введении дано

описание методологии исследования, представлена научно-практическая значимость работы, ее новизна, степень достоверности и апробация.

Представленный автором «Обзор литературы» весьма информативен, т.к. хорошо раскрывает терминологию и содержит большой объем результатов современных исследований, что позволяет составить достаточные представления о реализующихся механизмах при полимеризации изучаемых мономеров, их особенностях и способах управления.

В главе «Материалы и методы» автор дает характеристику и сравнительный анализ использованных квантово-химических методов и обосновывает способ учета растворителя; также автор представляет описание экспериментальных методов синтеза, особенности анализа продуктов и методов обработки данных химической кинетики. Представленные в данной главе материалы позволяют однозначно оценить адекватность выбора использованных подходов, объектов для исследования и интерпретацию полученных в работе результатов.

В главе «Результаты и их обсуждение» представляются основные результаты работы. Автором дается анализ особенностей строения и формирования различных активных центров, возникающих в ходе радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена. Также дается анализ относительной реакционной способности найденных активных центров в сравнении с радикальной полимеризацией.

В разделе, посвященном анализу экспериментальных результатов, автор подтверждает возможность перехода на канал координационного роста цепи, подробно изучает особенности радикально-координационной сополимеризации аллилхлорида и акрилонитрила с метилметакрилатом в различных системах. Также автором дается идентификация структуры образующихся сополимеров в зависимости от характера полимеризации и приводится сравнительный анализ кинетики радикального и радикально-координационного процессов. В заключении автор формулирует общие закономерности радикально-координационной полимеризации рассматриваемых мономеров.

Выводы хорошо сформулированы, соответствуют целям и задачам работы и в обобщенной форме в полной мере отражают полученные автором результаты.

Все разделы диссертационной работы изложены достаточно подробно и последовательно, сформулированные выводы и положения, выносимые на защиту, экспериментально и логически обоснованы.

По своей цели, задачам, использованным методам исследования и анализа результатов, а также научной новизне диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (п.8., п.9., п.11.).

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Научная новизна полученных в диссертации результатов очевидна и не вызывает сомнения. Автором впервые, по результатам квантово-химического моделирования обоснованы схемы радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена. Автором впервые определена поверхность потенциальной энергии, проведена оценка реакционной способности найденных активных центров и установлены структуры нескольких активных центров и показано существование для радикально-координационной полимеризации активного центра без элиминирования циклического диенового лиганда $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}$. Также автором установлен характер и особенности координирования мономеров на активных центрах в зависимости от гетероатома в структуре мономера. Автором обоснована ключевая роль лимитирующей стадии присоединения радикалов к циклопентадиенильному лиганду в ферроцене в образовании координационных активных центров.

Впервые экспериментально показано увеличение реакционной способности аллилхлорида в условиях координационной сополимеризации в процессе пост-сополимеризации по сравнению с радикальным процессом; оценены константы координационной сополимеризации в парах метилметакрилат-аллилхлорид, и стирол-аллилхлорид.

Впервые показано экспериментальное преимущество радикально-координационной полимеризации акрилонитрила в растворе в сравнении с радикальной, заключающееся в отсутствии гель-эффекта и повышении начальной скорости процесса. Также обоснованы причины отсутствия пост-сополимеризации в системе акрилонитрил-метилметакрилат на макрокатализаторах сохранившихся после предшествующей радикально-координационной полимеризации акрилонитрила.

Теоретическая значимость работы обоснована установлением строения и относительной реакционной способности различных активных центров и характера координирования полярных мономеров, таких как винилхлорид, аллилхлорид и акрилонитрил, при связывании с активным центром. Все вышеописанное вносит вклад в фундаментальное развитие химии каталитических процессов.

Практическая значимость работы, вытекает из полученных автором значений термодинамических характеристик элементарных актов, которые необходимы для формирования математических моделей, описывающих кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации. Это в свою очередь позволяет облегчить подбор оптимальных условий проведения процесса и подбор катализаторов, в том числе и для последующего осуществления чисто координационного процесса.

Степень обоснованности и достоверность положений и выводов диссертационной работы

Основные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе, четко аргументированы и обоснованы, базируются на результатах корректно спланированных и выполненных экспериментов. Диссертационное исследование выполнено на высоком теоретическом, методическом и экспериментальном уровнях. Теоретические исследования опираются на адекватные алгоритмы (AIM, IRC) и неэмпирические квантово-химические приближения PBE/3 ζ , B3LYP/6-31+G(d,p), B97D3/6-311+G(d,p), M06L/ cc-Pvtz, TPSS/TZVP, TPSS/def2-TZVP, M06-2X/def2-TZVP; современные программные комплексы для расчета (Priroda, Gaussian 09), визуализации и анализа результатов ChemCraft Lite, VMD, Multiwfn.

Характер экспериментов логично вытекает из результатов квантово-химических исследований. Для анализа результатов применяется весь спектр методов установления структуры (рентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные спектры корреляции HMBC и HSQC и обработки результатов кинетики полимеризации (линейные методы Майо-Льюиса, Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша).

Публикации и автореферат

Основные результаты диссертационной работы отражены в 4 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 2 статьях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, и тезисах 14 докладов на Международных и всероссийских конференциях.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Несмотря на положительное впечатление, по работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Хотелось бы увидеть более детальное обоснование выбора мономеров для использованного автором квантово-химического моделирования.

2. Так как автор в работе рассматривает каналы радикальной и радикально-координационной полимеризации, то при анализе экспериментально полученных результатов сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в системе ферроцен-перекись бензоила, напрашивается количественная оценка вклада каждого из каналов и сравнение с результатами квантово-химических расчетов.

3. Автор справедливо отмечает, что растворитель играет важную роль в полимеризации акрилонитрила и может вносить определенный вклад в соотношение механизмов, вместе с тем обоснование выбора именно диметилформамида для проведенных экспериментальных исследований не представлено.

4. В автореферате и диссертации имеются смысловые расхождения в тексте, которые затрудняют восприятие полученных результатов. В частности в автореферате в разделе 5 на стр.21 автором представлен двусмысленный ряд активности радикалов: ПАН* > ПВХ* > ПАХ* > ПММА* > ПС* > А*_{СН2} > А*_{СНCl} > ПАН*, тогда как в диссертации это же ряд представлен в ином, не допускающим двусмысленности виде (ПАН*(С)) > (ПВХ*) > (ПАХ* (В)) > (ПММА*(С)) > (ПС*) > (А*_{СН2}) > (А*_{СНCl}) > (ПАН*(N)).

Представленные выше замечания никоим образом не влияют на ценность и значимость полученных автором результатов.

Заключение

Диссертация Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» является завершённой научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов отвечает требованиям предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, согласно пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), а ее автор, Смирнов Александр Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Профессор кафедры органической и биоорганической химии ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», доктор химических наук 02.00.04. – Физическая химия

 Вакулин И.В.

«25» мая 2026 г.

Подпись д.х.н. Вакулина Ивана Валентиновича
заверяю: Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» кандидат филологических наук,
доцент



 Ефименко Н.В.

«25» мая 2026 г.

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

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

Телефон: +7 (347) 272-63-70

Электронная почта rector@uust.ru