

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 17 июня 2026 г. № 181

О присуждении Смирнову Александру Вадимовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 15 апреля 2026 г. (протокол заседания № 166) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Смирнов Александр Вадимович, 1998 года рождения, в 2021 году соискатель окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» с присуждением квалификации «Химик. Преподаватель химии» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», после чего поступил в очную аспирантуру УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, которую окончил в 2025 году. С февраля 2022 года по настоящее время работает в должности инженера в лаборатории полимерной химии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории полимерной химии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – **Диниахметова Диана Радиковна**, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Вакулин Иван Валентинович – доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»;

Анисимова Виктория Ивановна – 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»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Смирнова Александра Вадимовича на тему «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» представляет собой законченное научное исследование. В работе решены важные задачи в области физической химии, а именно: впервые на основе квантово-химического моделирования предложены механизмы радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена; для хлорсодержащих мономеров установлена возможность координации к атому железа через углеродный скелет, для акрилонитрила – через гетероатом заместителя. Для прогнозирования вероятности образования координационных активных центров предложен энергетический критерий, основанный на сравнении барьеров лимитирующей стадии присоединения макрорадикала к цикlopентадиенильному лиганду ферроцена и элементарного акта роста цепи. 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. 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. Данные результаты имеют важное научное и практическое значение и позволяют сформировать 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. Кроме того, прикладной интерес обусловлен 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. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Смирнов Александр Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа) в своем положительном отзыве, подписанном Борисовым Иваном Михайловичем, доктором химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессором, заместителем заведующего кафедрой по научной работе «Физическая и органическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и Самигуллиной Зульфией Сабировной, кандидатом химических наук, доцентом кафедры «Нефтехимия и химическая технология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», утвержденном проректором по научной и инновационной работе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кандидатом технических наук Гулиным Денисом Алексеевичем, указали, что диссертация Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» вносит существенный вклад в развитие концепции радикально-координационной полимеризации полярных мономеров на примере винилхлорида, аллилхлорида, и акрилонитрила. Полученные результаты расчетов подтверждают выдвинутую гипотезу: строение мономера определяет тип формирующегося координационного активного центра. Представления о возможности координации мономеров и радикалов роста гетероатомом функциональной группы по атому металла металлокомплекса подтверждены на примере акрилонитрила. Представления о возможности координации атомами углерода мономеров и соответствующим им радикалов роста по атому металла подтверждены на примере винилхлорида и аллилхлорида. Предложенные схемы процессов и термодинамические характеристики элементарных актов могут быть использованы для построения математических моделей брутто-кинетики полимеризационного процесса и

оптимизации условий радикально-координационной полимеризации изучаемых мономеров, направленной на синтез полимеров с улучшенными свойствами.

Соискатель имеет **18** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **4** статьи в отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, **2** из них индексируемы в системах Web of Science и Scopus, тезисы **14** докладов на международных и всероссийских конференций. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы: представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Смирнов, А.В. О начальной стадии радикально-координационной полимеризации некоторых мономеров в присутствии ферроцена / А.В. Смирнов, Э.А. Валиахметов, Д. Р. Диниахметова, С. В. Колесов // Бутлеровские сообщения. - 2023. — Т. 74. - № 5. – С. 24-31.

2. Formation of active centers of polymer catalysts for radical-coordination polymerization / O.Yu. Vdovina, R.R. Galimullin, M.F. Abdullin, A.V. Smirnov, S.V. Kolesov // Mendelev Communications. - 2024. - Vol. 34. - No. 5. -P. 721-724. DOI:10.1016/j.mencom.2024.09.031.

3. Смирнов, А. В. Сополимеризация метилметакрилата с аллилхлоридом в присутствии ферроцена / А. В. Смирнов, Р.Р. Галимуллин, Д.Р. Диниахметова, С.В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 80. – № 11. – С. 32-37.

4. Smirnov, A.V. Ferrocene in Radical Coordination Polymerization of Vinyl Chloride: a DFT Study / A.V. Smirnov, D.R. Diniakhmetova, S.V. Kolesov // Russian Journal of General Chemistry. - 2025. - Vol. 95. - No. 7. – P. 1736-1746. DOI:10.1134/S107036322560184X.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов от:

доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессора кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Кузнецова Валерия Владимировича; доктора химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцента (02.00.04 – Физическая химия), профессора кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Хайруллиной Вероники Радиевны; доктора химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцента, профессора кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Терещенко Константина Алексеевича и доктора химических наук, профессора, заведующего кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Улитина Николая Викторовича; кандидата химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцента кафедры технологии мясных, молочных продуктов и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный аграрный университет» Ярмухамедовой Эльвиры Ильдаровны; кандидата химических наук (1.4.7. – Высокомолекулярные соединения), старшего преподавателя Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Мирошниченко Анны Сергеевны.

В положительных отзывах ведущей организации и на автореферат диссертации имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. В работе не рассмотрено влияние энтропийного фактора на термодинамику исследуемых процессов. Оценка их протекания проведена исключительно с учётом энтальпийных характеристик.
2. Отсутствует оценка селективности процессов образования различных видов активных центров формирования макромолекул.
3. В работе практически отсутствует информация о том, обратимы ли элементарные стадии образования координационных активных центров роста цепи. Также не ясно, как долго в системе функционирует ферроцен и расходуется ли он полностью в процессе полимеризации.
4. Термин «пост-полимеризация» в работе использован без должного пояснения. Автору следует дать точное определение данного понятия, а также описать механизм и условия протекания соответствующего процесса.
5. В диссертационном исследовании не затронуты аспекты технологической реализации каталитического синтеза и последующей переработки полимеров и сополимеров, полученных в присутствии ферроцена, в условия промышленного производства.
6. В обосновании выбора метода расчета (PBE/3 ζ , программный пакет ПРИРОДА) соискатель совершенно справедливо указывает, что «данное приближение характеризуется достаточно точным согласованием с общеизвестными экспериментальными структурными и энергетическими характеристиками компонентов рассматриваемых полимеризационных систем» (с. 5). Добавлю также на основании личного опыта, что оно дает и вполне разумную оценку энтропийного вклада в термодинамику механизмов различных химических процессов. В этой связи остается непонятным, почему соискатель в ходе моделирования механизмов изучаемых реакций, равновесных по своей природе, ограничился лишь оценкой энтальпийных параметров ΔH° и $\Delta H^\ddagger$ и полностью проигнорировал значения ΔG° , $\Delta G^\ddagger$, ΔS° и $\Delta S^\ddagger$. Может быть, возникли сомнения в адекватности расчета изменения энтропии конкретных процессов в рамках PBE/3 ζ ? Тогда их (эти сомнения) следовало бы обосновать. И второй момент: вероятно, по

умолчанию рассматривались стандартные значения изменения энтальпии при 298 К. Так вот, здесь не надо молчать, а следует просто указать общепринятое обозначение, например, ΔH°_{298} .

7. Согласно данным табл. 1-4 большинство выявленных активных центров, являясь локальными минимумами на поверхности потенциальной энергии, могут существовать одновременно, однако с различной заселенностью. И ее, зная соответствующую величину ΔG°_{298} , можно было бы легко рассчитать. Соискатель этого не сделал, потому что соответствующие значения ΔG°_{298} не определял (см. первое замечание).
8. Комментарий к схемам 7 и 8 (с. 16, 2-й абзац) гласит: «В случае АН (акрилонитрила) без затруднений образуется АЦ-I – $(C_6H_5R)FeM(N)(R(N))Cr$, но образование интермедиата $(C_6H_5R)FeM(C)(R(C))Cr$ менее вероятно вследствие высокого значения энергетического барьера ...». Во-первых, напрягает обилие круглых скобок в приведенных брутто-формулах. Во-вторых, цитируемые схемы 7 и 8 содержат два АЦ-I: 32 и 38. Насколько можно понять, соискатель имеет в виду, что именно структура 38 образуется без затруднений, чего нельзя сказать об АЦ-I 32. Но дело не только в величине потенциального барьера: интермедиат 32 характеризуется также относительно большим положительным значением ΔH° , т.е. он еще и эндотермичен по своей природе. В-третьих, в случае высоких положительных значений ΔS° и $\Delta S^\ddagger$ в процессе образования структуры 32, которые в работе не определялись, вероятность ее формирования могла бы повыситься из-за соответствующего снижения значений ΔG° и $\Delta G^\ddagger$. Так ли это или нет, остается загадкой (см. замечания № 1 и № 2).
9. Остается также непонятным комментарий на с. 21 (раздел 5, второй абзац): «В целом, по значениям $\Delta H^\ddagger$ таких реакций для радикалов роста изученных мономеров, включая описанные в литературе Ст и ММА, они выстраиваются в некоторый ряд активности в первом акте РКП: $ПАН^\bullet > ПВХ^\bullet > ПАХ^\bullet > ПММА^\bullet > ПС^\bullet > A^\bullet_{CH_2} > A^\bullet_{CHCl} > ПАН^\bullet$ ». Если это просто опечатка, все равно не ясно, какое реальное место в данном ряду занимает радикал $ПАН^\bullet$, упоминаемый дважды.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

13. 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)?
14. Поскольку в работе рассматривается сополимеризация, целесообразно было бы дополнить автореферат ЯМР-спектрами полученных сополимеров.
15. В автореферате рассматривается радикально-координационная полимеризация винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила, однако экспериментальные данные приведены только по аллилхлориду и акрилонитрилу. Чем обусловлено отсутствие опытов с винилхлоридом?

Соискатель Смирнов Александр Вадимович ответил на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации. При ответе соискатель согласился с замечаниями 5, 7–12, 14. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1–4, 6, 13, 15):

Ответ на вопрос 1: Значения ΔG и ΔS не рассчитывались ввиду большой погрешности, обусловленной использованием модели гармонического осциллятора при расчете поправок к энергии колебательного движения, в котором вклады движений большой амплитуды (низкочастотные колебания, внутреннее вращение, инверсия, псевдо-вращение) учитываются с большой погрешностью. Применение же необходимых поправок для нивелирования подобных эффектов требует чрезмерных вычислительных затрат. Также для обеспечения сопоставимости с предыдущими работами по квантовохимическому моделированию механизма радикально-координационной полимеризации, анализ в данной работе проводится исключительно в энтальпийном приближении ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$).

Ответ на вопрос 2: Мы это делали по энергетическим реакциям, которые приводят к образованию различных видов активных центров и на этом основании выделяли наиболее вероятные, структуры которых и обсуждали в диссертации.

Ответ на вопрос 3: Мы не оценивали изменение потенциала Гиббса в реакциях элементарных стадий, на основании чего можно было бы вести разговор о их обратимости. Полагаем, что ферроцен расходуется полностью, поскольку продукты полимеризации после полной конверсии мономера уже не окрашены, тогда как исходные полимеризационные системы имеют характерную окраску.

Ответ на вопрос 4: Пост-полимеризация описывает процесс полимеризации, осуществляемый в присутствии «живого» полимера, предварительно полученного в тех же самых условиях. Этот термин широко используется в научной литературе.

Ответ на вопрос 6: Расчеты в программном пакете «ПРИРОДА» с использованием метода PBE/3 ζ позволяют оценивать значения ΔG° , $\Delta G^\ddagger$, ΔS° и $\Delta S^\ddagger$, однако в системах с выраженной ангармоничностью (например, в металлокомплексах) стандартный расчет термодинамических характеристик приводит к значительной погрешности, если не применять специальные поправки. Например, рассчитанные значения ΔG° для ключевых реакций формирования координационных активных центров полимеризации ВХ: $\text{Fc} + \text{R}^\bullet \rightarrow (\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}^\bullet\text{Cp}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}^\bullet\text{Cp} + \text{R}^\bullet \rightarrow (\text{C}_5\text{H}_5)(\text{FeR})\text{Cp}$ — составили 13.2 и 5.8 кДж/моль соответственно, что позволяет предположить, что эти реакции не протекают самопроизвольно, однако очевидно, что это не соответствует действительности. Отрицательное значение $\Delta G^\circ = -31.6$ кДж/моль было получено лишь для реакции свободно-радикального роста ПВХ, однако рассчитанный энергетический барьер ($\Delta G^\ddagger = 64.4$ кДж/моль) оказался завышенным, что делает полученные значения ΔG° ненадежными для дальнейшего исследования. В то же время использование энтальпийного фактора (ΔH° и $\Delta H^\ddagger$) является для нас принципиально важным ввиду необходимости сопоставления полученных результатов с данными А.К. Фризен. Настоящая работа является прямым продолжением ее исследований, которые, в свою очередь, опирались именно на значения $\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$ при анализе реакций, составляющих механизм радикально-координационной полимеризации.

Ответ на вопрос 13: Действительно, на схемах механизма формирования активных центров координационного роста цепи рассматриваемых мономеров присутствуют следующие интермедиаты, содержащие как полимерную цепь, так и молекулу мономера: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeR}(\text{M})^\bullet\text{Cp}$, $\text{R}_2\text{Fe}^\bullet(\text{M})\text{Cp}$, $\text{RFe}^\bullet(\text{M})_2\text{Cp}$ и $\text{RFe}(\text{M})\text{Cp}$. Первые три интермедиата являются активными центрами координационного роста цепи и в них возможен безрадикальный рост цепи в координационной сфере железа, в ходе которого образуются координационно-ненасыщенные интермедиаты. Интермедиат же $\text{RFe}(\text{M})\text{Cp}$, хоть и содержит и полимерную цепь и молекулу мономера в сфере железа, является ненасыщенным соединением и поэтому, считаем, что по энергетическому и структурно-динамическому критерию такой интермедиат не способен вести рост цепи в координационном режиме, а является по сути своей макрокатализатором и при координации молекулы мономера или радикала роста образует АЦ III или АЦ II.

Ответ на вопрос 15: это было обусловлено чисто технической невозможностью выполнения экспериментов по полимеризации винилхлорида.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Смирнова Александр Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» **Вакулин Иван Валентинович** является специалистом в области физической химии и органической химии. Область научных интересов связана с изучением механизмов органических реакций (расчет интермедиатов, поиск структур переходных состояний, влияние микропористых веществ на элементарные стадии).

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** является специалистом в области физической химии. Область научных интересов включает квантово-химическое исследование механизмов окисления алкилароматических углеводородов в присутствии металлоорганических соединений; исследование взаимодействий в системах «полимер–металл» методами квантовой химии и молекулярной динамики с целью подбора полимерных лигандов для гетерогенного катализа; установление взаимосвязи "структура-свойство" методами квантовой химии и машинного обучения для прогнозирования свойств полимеров

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа) на протяжении многих лет на высоком уровне ведутся исследования кинетики и механизмов органических реакций, в том числе с использованием квантовохимического моделирования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

проведено квантово-химическое моделирование механизма постадийного формирования координационных активных центров в процессе взаимодействия ферроцена с мономерами (винилхлорид, аллилхлорид, акрилонитрил) и соответствующими им радикалами роста с учетом влияния химического строения полярного мономера;

на основе теоретических расчетов **предложена** схема координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена, охватывающая наиболее вероятные маршруты протекания элементарных стадий, включая различные структурные формы радикалов роста (для аллилхлорида) и альтернативные способы координации мономера и радикала роста по атому металла комплекса (для акрилонитрила);

на основании оценки энергетических параметров взаимодействия мономеров и их радикалов с ферроценом **предложены** наиболее вероятные структуры координационных активных центров;

впервые реализована сополимеризация по координационному механизму и определены константы сополимеризации для систем стирол-аллилхлорид и метилметакрилат-аллилхлорид;

проведен сравнительный анализ кинетических параметров координационной и радикально-координационной сополимеризации исследуемых мономеров в присутствии и в отсутствие ферроцена, в результате чего установлено увеличение относительной реакционной способности аллилхлорида при сополимеризации с метилметакрилатом и стиролом.

Теоретическая значимость исследования заключается в развитии представлений о механизме формирования координационных активных центров радикально-координационной полимеризации, катализируемой металлоценами, а также в установлении закономерностей влияния структуры мономера на направление протекания процесса. Полученные результаты вносят вклад в решение актуальной научной задачи разработки подходов к контролируемому синтезу полимеров и расширяют теоретическую базу физической химии каталитических процессов, протекающих с участием металлокомплексов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

предложены схемы реакций, обоснованные оценкой термодинамических параметров элементарных стадий, которые могут служить основой для последующего математического моделирования кинетики и оптимизации условий радикально-координационной полимеризации, а также для реализации контролируемой координационной полимеризации и получения полимеров с заданными характеристиками.

установлено, что использование ферроцена в процессе полимеризации способствует формированию полимеров с улучшенными характеристиками, в частности с более упорядоченной микроструктурой метакрилатных блоков в сополимерах, что **определяет перспективность** его применения для их контролируемого промышленного синтеза.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты экспериментальных работ подтверждены с помощью современных физико-химических методов исследования. Микроструктура полученных полимеров установлена с применением методов ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, включая двумерные корреляционные спектры. Достоверность результатов квантово-химического моделирования подтверждается применением современных методов теории функционала плотности и анализа волновой функции, а также успешной апробацией выбранных методик на известных соединениях и моделях.

Теоретическая часть работы построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации;

идея работы базируется на предпосылках, имеющих в работах по радикально-координационной полимеризации, указывающих на влияние химической структуры

мономера на строение формирующихся координационных активных центров полимеризации и механизм внедрения мономера в растущую цепь.

Использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Российский индекс научного цитирования, Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, самостоятельном выполнении всего объема квантово-химического моделирования, планировании и проведении кинетического эксперимента, анализе полученных результатов, их апробации на конференциях, участии в подготовке научных статей.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

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: $\text{ПАН}^{\bullet} > \text{ПВХ}^{\bullet} > \text{ПАХ}^{\bullet} > \text{ПММА}^{\bullet} > \text{ПС}^{\bullet} > \text{A}^{\bullet}_{\text{CH}_2} > \text{A}^{\bullet}_{\text{CHCl}} > \text{ПАН}^{\bullet}$, тогда как в диссертации это же ряд представлен в ин не допускающим двусмысленности виде $(\text{ПАН}^{\bullet}(\text{C})) > \text{ПВХ}^{\bullet} > \text{ПАХ}^{\bullet}(\text{B}) > \text{ПММА}^{\bullet}(\text{C}) > (\text{ПС}^{\bullet}) > (\text{A}^{\bullet}_{\text{CH}_2}) > (\text{A}^{\bullet}_{\text{CHCl}}) > \text{ПАН}^{\bullet}(\text{N})$.
5. Влияние растворителя проверено только для реакции присоединения радикала к цикlopentadiенильному кольцу ферроцена, но не для ключевых стадий элиминирования лиганда $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$. 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.

6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. В работе все энергетические характеристики реакций рассчитаны и обсуждаются только в энтальпийном приближении (ΔH , $\Delta H^\ddagger$). 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.
10. 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^1 -спектр».
11. Поясните, пожалуйста, все сигналы на 21 слайде, которые Вы не обозначили?
12. Устанавливались ли Вами экспериментально эти промежуточные и исходные структуры, которые возможно зафиксировать физико-химическими методами?
13. Почему упоминание энергии Гиббса полностью проигнорировано в работе и рассматривается только энтальпия?
14. Обосновано ли в Вашей работе использование только энтальпийного фактора при рассмотрении процессов, которые идут с довольно сильным изменением энтропии?

15. Скажите, пожалуйста, для какой фазы проводились расчеты? Только для газовой?
16. У Вас есть какие-то предположения о том, каким образом сольватационные эффекты могут влиять на радикально-координационную полимеризацию акрилонитрила?
17. В Вашей работе при проведении полимеризации ферроцен встраивается в полимерную цепь?
18. Если фрагмент ферроцена (координационный активный центр) остается в цепи, то Вы можете предположить, или есть какие-то литературные данные о том, как это будет сказываться на физико-химических свойствах этого полимера?
19. Как Вы можете объяснить выбор ДМФА в качестве растворителя для изучения полимеризации акрилонитрила?
20. Вы утверждаете, что в Вашей работе энергия Гиббса больше нуля, считаете стандартную энергию Гиббса, а стандартная энергия Гиббса – это энергия Гиббса процессов при мольном соотношении реагентов. Поэтому в уравнении изотермы присутствует еще концентрационный член, который может как увеличивать энергию Гиббса, так и уменьшать.
21. Вы не считали энергию Гиббса и энтропию из-за низких частот. Вы локализовали переходное состояние, стационарные точки на поверхности потенциальной энергии, решали ли Вы колебательную задачу?
22. Процесс полимеризации протекает в двух вариантах – свободно-радикальном и координационном. А каково соотношение этих каналов?
23. Сравнение энергий активации некорректно из-за экспоненциального характера уравнения Аррениуса. Расчетная разница барьеров между радикальным и координационным каналами не в пользу координационного механизма. Тогда что же заставляет его экспериментально наблюдать?
24. Поскольку ваши исследования касаются комплексов железа, которые являются d-металлами, меня интересует какие спиновые состояния Вы рассматривали для своих систем, в которых присутствует d-оболочка?
25. Какие спиновые состояния были более устойчивы?
26. Вы постоянно делаете акцент на активных центрах трёх типов. А что заставляет Вас делить активные центры на три типа, и в чем их принципиальное различие?
27. Циклопентадиенильный фрагмент сам является неопределённым соединением и участвует в обратимых процессах ассоциации–диссоциации с олефином. Поскольку концентрация олефина (например, аллилхлорида) на много порядков выше, равновесие сильно смещено, и вероятность существования активного центра первого типа исчезающе мала – это, по сути, стадия инициирования.
28. Почему Вы не использовали методы ядерно-магнитного резонанса, в частности ^{13}C и ^1H , для установления структуры ваших интермедиатов и теоретических положений?

Соискатель согласился с замечаниями 4, 5, 10, 20, 27 на остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-3, 6-9, 11-19, 21-26, 28):

Ответ на вопрос 1: Выбор был обоснован тем, что исследуемые мономеры находятся в ряду практически важных мономеров, которые полимеризуются методом радикальной полимеризации. Но прежде всего, данные мономеры были интересны с точки зрения наличия различных функциональных групп (галоген, нитрильная группа). Так аллилхлорид был интересен с точки зрения возможности генерировать различные типы радикалов (винильный радикал роста и стабильный аллильный).

Ответ на вопрос 2: на данном этапе исследований, мы можем только качественно подтвердить, что канал свободно-радикальной полимеризации является доминирующим, а координационный – минорным. Квантово-химические расчеты показывают, что энтальпии активации свободно-радикального роста рассматриваемых мономеров несколько ниже, нежели энтальпии активации присоединения радикалов роста к свободному цикlopentadiенильному лиганду ферроцена – по нашему мнению, лимитирующей стадии образования координационных активных центров.

Ответ на вопрос 3: ДМФА выбран благодаря его частому использованию при исследовании полимеризации акрилонитрила в научных публикациях. Другой же широко применяемый растворитель ДМСО имеет более высокую температуру кипения, что затрудняет его полное удаление из полимера. Поэтому в качестве растворителя использовали ДМФА.

Ответ на вопрос 6: Метод получения кинетических кривых гравиметрический и дилатометрический. Скорости на разных участках кинетических кривых определяли по тангенсу угла наклона. Целью определения эффективных кинетических констант мы не задавались.

Ответ на вопрос 7: Такие комбинации для некоторых интермедиатов были рассмотрены, но не описаны в диссертации. Теоретически, они могли бы существовать в процессе полимеризации и влиять на его региоселективность роста цепи. Однако, мы считаем, что в условиях радикально-координационной полимеризации такие «смешанные» интермедиаты и активные центры переходят в энергетически более выгодные активные центры координационного роста цепи, в которых акрилонитрил и радикалы роста координируются атомом азота по атому железа.

Ответ на вопрос 8: По нашему мнению, оценка вкладов должна делаться по результатам кинетического моделирования. На данном этапе исследований мы можем только качественно подтвердить, что в радикально-инициированной полимеризации в присутствии металлоценов свободно-радикальный канал роста цепи является доминирующим, а координационный – минорным.

Ответ на вопрос 9: Мы согласны с тем, что энтропийная составляющая и свободная энергия Гиббса могут существенно влиять на направление реакционного пути, особенно в реакциях с участием частиц различной сложности (мономеры, радикалы, интермедиаты). Значения ΔG и ΔS не рассчитывались ввиду большой погрешности, обусловленной использованием модели гармонического осциллятора при расчете поправок к энергии колебательного движения, в котором вклады движений большой амплитуды (низкочастотные колебания, внутреннее вращение, инверсия, псевдо-вращение) учитываются с большой погрешностью. Применение же необходимых

поправок для нивелирования подобных эффектов требует чрезмерных вычислительных затрат. Также для обеспечения сопоставимости с предыдущими работами по квантовохимическому моделированию механизма радикально-координационной полимеризации, анализ в данной работе проводится исключительно в энтальпийном приближении ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$).

Ответ на вопрос 11: Четыре сигнала, которые я не обозначил – это сигналы ДМФА в данном случае, потому что получилось так, что из полимера растворитель весь не ушел.

Ответ на вопрос 12: Мы рассчитывали HOMO-LUMO gap: они очень реакционноспособны, очень быстро вступают в дальнейшие реакции. Что касается установления структур: в контексте данных исследований, то есть РКП, проводилось масс-спектрометрическое исследование, где подобные структуры были установлены по пикам молекулярных ионов, а именно структуры координационных активных центров без лиганда C_5H_5R . То есть мы проводили не полимеризацию, а получали олигомеры, и среди них обнаруживались такие структуры. Единственное прямое подтверждение при помощи ФХМА – вот такое. В контексте квантово-химического моделирования здесь всё согласуется, в том числе с правилом Сиджвика о 18 электронах. В целом подобные структуры могут существовать.

Ответ на вопрос 13: Значения энергии Гиббса и энтропии не рассчитывались нами ввиду большой погрешности, которая обусловлена использованием модели гармонического осциллятора при расчете поправок колебательной энергии, а также вкладов возможных низкочастотных колебаний, инверсии и так далее. Расчеты данных характеристик приводят к большим погрешностям. Для того чтобы рассчитать их, нужно было бы прибегать к расчетам в рамках модели ангармонического осциллятора, а также к применению необходимых поправок, что требует чрезмерных вычислительных затрат. Также основной причиной, по которой в работе прибегали к энтальпийному фактору, является сопоставимость с предыдущими исследованиями, так как в работах по метилметакрилату и стиролу делался упор на энтальпийные характеристики.

Энергия Гиббса была рассчитана для первой и второй стадий. Вышло так, что энергия Гиббса там положительная (якобы процессы не идут самопроизвольно, хотя это не так). Отрицательная энергия Гиббса была получена только для свободно-радикального роста, но там барьер такой реакции в разы превышал барьеры, полученные экспериментально (согласно изученной литературе). Поэтому в этой работе мы опирались на энтальпийный фактор.

Ответ на вопрос 14: В первую очередь нам было необходимо определить направление процесса. Да, мы понимаем, что расчет энергии Гиббса мог бы дать понимание, обратимы наши реакции или нет. Но при расчете HOMO-LUMO gap было установлено, что интермедиаты очень реакционноспособны и обратные реакции не идут, то есть у нас идет быстрое превращение интермедиатов в координационные активные центры. Также, в контексте самого эксперимента: если бы реакции были обратимы, то это бы как-то влияло на свойства полученных полимеров. Но ввиду того, что цвет, присущий исходному раствору, после полимеризации исчезал (то есть никаких

других процессов в эксперименте не наблюдалось), можно заключить, что использование в данной работе только энтальпийного фактора правомерно.

Ответ на вопрос 15: Да, расчет проводился для газовой фазы. Но учет растворителя проводился не для всех систем. Для винилхлорида и аллилхлорида расчет проводился без учета растворителя, так как их полимеризация протекает в массе, и в этом случае растворителем выступает сам мономер. А в случае акрилонитрила, где полимеризация протекает в ДМФА, мы действительно не учитывали сольватационные эффекты и эффект клетки, проводя расчеты в газовой фазе.

Ответ на вопрос 16: Да, конечно, данные в презентации не приведены, но, например, для акрилонитрила, в отличие от метилметакрилата, появилась следующая особенность: на акрилонитриле (макрокатализаторе) не заполимеризовался метилметакрилат, что, как раз-таки, возможно, связано с влиянием сольватационных процессов. Возможно, какие-то координационные вакансии забиваются молекулами растворителя. Также в презентации были приведены данные, что молекулярные массы в процессе РКП АН увеличились, а в стереорегулярности полимера изменений практически не наблюдалось. Возможно, в этом заключается влияние растворителя на полимеризацию.

Ответ на вопрос 17: Остается уже не сам ферроцен, а координационные активные центры; они находятся на концах цепи, что позволяет в дальнейшем возобновлять полимеризацию (проводить живую полимеризацию). Они находятся на конце цепи, и, ссылаясь на предыдущий вопрос, и из-за высокой конверсии полимера, мы не можем их зафиксировать на тех же ЯМР-спектрах.

Ответ на вопрос 18: Нет, полимеризация на ферроцене проводится давно. Просто я использовал другие мономеры. Ссылаясь на данные своей коллеги, которая изучала наши полимеры, полученные в присутствии ферроцена, с помощью ТГА-анализа, можно сказать, что было выявлено повышение термостойкости таких полимеров. В контексте промышленного применения введение ферроцена как добавки никак не повлияет на технологический процесс получения полимеров.

Ответ на вопрос 19: Этот выбор основан на литературных данных, поскольку ДМФА традиционно используется при изучении полимеризации акрилонитрила. Вторым фактором послужила температура кипения ДМФА: она позволяет удалять растворитель из полимера после синтеза значительно легче, чем, например, в случае с ДМСО.

Ответ на вопрос 21: Да, у нас для переходных состояний конкретно одна мнимая частота. В том числе мы проводили IRC.

Ответ на вопрос 22: К сожалению, ответить на этот вопрос без кинетических исследований нельзя. Но на сегодняшний день мы можем твердо утверждать, что радикальный канал мажорный, а координационный – минорный. Но, тем не менее, несмотря на то что он минорный, в принципе свою лепту он вносит, что прослеживается в свойствах полимеров.

Ответ на вопрос 23: Здесь следующая ситуация: полимеризация проводится в массе, где подавляющее большинство молекул – это молекулы мономера. При

инициировании образуются также радикалы, поэтому в эксперименте в любом случае происходит присоединение радикала к ферроцену. Они встречаются, проходят лимитирующую стадию и формируют координационные активные центры. Другой вопрос – количество цепей. Мы не оценивали, сколько цепей формируется на координационных активных центрах, и произвести эту оценку пока не можем. Касательно сравнения энергетических характеристик этих процессов: это в целом согласуется с экспериментом. Но пока мы не можем дать точный ответ о том, как соотносятся данные каналы полимеризации.

Ответ на вопрос 24: Нами рассматривались и синглетные, и триплетные состояния для каждого интермедиата, соответственно, сравнивая энергетические характеристики этих состояний. Также для некоторых интермедиатов рассматривались состояния как с мультиплетностью 2, так и с мультиплетностью 4.

Ответ на вопрос 25: В нашем случае более устойчивыми оказались синглетные и дублетные состояния.

Ответ на вопрос 26: Они различаются строением. Однако для каждого мономера преимущественно образуется один тип координационного активного центра – это либо третий тип, либо второй. Почему мы отдельно рассматриваем активный центр первого типа? Потому что ранее в исследованиях для метилметакрилата и стирола ввиду стерических препятствий активные центры такого типа не формировались. В нашем случае, например, в сополимеризации стирола и аллилхлорида, если стирол займёт вакансию лиганда C_5H_5R , то данный активный центр будет функционировать для аллилхлорида как активный центр первого типа. Однако в самом РКП основная доля будет приходиться исключительно на активные центры одного типа, и вряд ли первого.

Ответ на вопрос 28: Как я уже сказал, ферроцен вводится в систему в концентрации 10^{-3} моль/л, после чего проводится полимеризация до полной конверсии. Координационные активные центры находятся на концах цепи, и точно зарегистрировать их ЯМР-спектроскопией не получится. Поэтому мы провели олигомеризацию в присутствии ферроцена, а полученные продукты проанализировали при помощи масс-спектроскопии и установили структуру, подобную координационным активным центрам.

Диссертационная работа Смирнова Александра Вадимовича «Механизм радикально-координационной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции.

На заседании 17 июня 2026 г. диссертационный совет принял решение: за решение задачи по установлению детального механизма радикально-координационной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии ферроцена, имеющей важное значение в области физической химии полимеризационных процессов,

присудить Смирнову Александру Вадимовичу учёную степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **15** человек, из них **5** докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из **21** человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0** человек, проголосовали: за – **15**, против – **нет**, воздержавшихся – **нет**, недействительных бюллетеней – **нет**.

Председатель диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, профессор



/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

/ Травкина Ольга Сергеевна

17 июня 2026 г.