

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 18.04.2025 г. № 5

О присуждении Бондаренко Вере Павловне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 14.02.2025 г., протокол заседания №4, диссертационным советом 24.2.312.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, приказ о создании диссертационного совета от 12.03.2010 г. №426-154 (приказом Минобрнауки России от 15.02.2013 г. №75/нк совет признан соответствующим действующему «Положению о совете....»; приказом Минобрнауки России №561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.03 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Бондаренко Вера Павловна, 8 октября 1982 года рождения, в 2021 г. окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология. В период подготовки диссертации (с 2021 г. по настоящее время) является аспирантом очной формы обучения ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В настоящее время Бондаренко Вера Павлова работает в ООО «РН-ГРП» в должности ведущего инженера-лаборанта.

Диссертация выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Терещенко Константин Алексеевич, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра общей химической технологии, профессор.

Официальные оппоненты:

Егорова Светлана Робертовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования (ФГАОУ ВО) «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе, ведущий научный сотрудник,

Хайруллина Вероника Радиевна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», кафедра физической химии и химической экологии, профессор, –

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва** – в своем положительном отзыве, подписанном главным научным сотрудником, доктором химических наук Новокшеновой Людмилой Александровной и утвержденном и.о. директора ФИЦ ХФ РАН, доктором физико-математических наук Чертовичем Александром Викторовичем, указала, что диссертация является самостоятельно выполненной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, имеющей значение для развития научной области гомогенных каталитических процессов полимеризации. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ по п. 2 в части «Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений», п. 3 в части «Усовершенствование существующих катализаторов для ускорения известных реакций», п. 6 в части «Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов». По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Бондаренко Вера Павловна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет 15 опубликованных научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ общим объемом 2,03 печатных листа (личный вклад соискателя 75%), из них в рецензируемых научных изданиях

опубликовано 2 статьи. В работах представлена кинетическая модель радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, кинетически обоснован механизм каталитического действия титаноцендихлорида в данном процессе, установлена значимость отдельных реакций этого механизма, показано, что задача подбора констант скоростей этих реакций имеет множество решений, установлены кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различных условиях этого процесса.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, заимствованный материал без ссылок на автора и(или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Tereshchenko, K.A. The relationship between the cure rate of methyl methacrylate–macroinitiator adhesive composition and the macroinitiator composition obtained by titanocene dichloride-involved radical-initiated polymerization / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, N.V. Ulitin, A.V. Bekker, E.M. Sabitova, A.A. Osipov, **V.P. Bondarenko**, S.V. Kolesov, O.V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. – 2024. – V. 17, № 1. – P. 79-89.

2. Терещенко, К.А. Приближенное решение обратной кинетической задачи для радикально-координационной полимеризации / К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, **В.П. Бондаренко**, А.В. Беккер, А.А. Осипов, А.О. Кайдарова, Н.В. Улитин // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 7. – С. 150-156.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. Профессора кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», д.х.н., профессора **Лефедовой О.В.**; отзыв положительный, имеются вопросы и за-

мечания: 1. В кандидатской работе Осипова А.А., посвященной изучению кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоценодихлорида, показано, что число фиксируемых аддуктов реакции 19, при использовании титаноценодихлорида их меньше. В чем причина такого отличия? 2. В чем причина значительного отклонения экспериментальных точек от рассчитанных значений на кривой рис. 1б и особенно на рис.1в при $T = 323\text{ K}$? Какой фактор является определяющим в расхождении экспериментальных и расчетных данных? 3. В чем отличие понятий «квазистационарное» и «квазиравновесное приближение» – заключение 3, стр.19 автореферата? 4. При формулировке цели работы «Обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноценодихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования» (стр.1 автореферата), можно было добавить «Обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноценодихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основании данных кинетического эксперимента с использованием кинетического моделирования». Это более четко соответствовало бы поставленным задачам. 5. Неудачная фраза на стр.1 автореферата. «Обоснование данного механизма в рамках кинетического моделирования и его анализ, позволяющий в том числе проверить возможность редукции (сокращения) этого механизма является актуальной научной задачей». Механизм закладывается природой веществ, он предполагает определенную стадийность в строго конкретных условиях. «Сократить механизм» вряд ли возможно, по мере развития инструментально-аналитических методов мы можем только расширять наши знания о нем. А вот практически значимыми стадиями при разработке модели могут быть не все, поэтому за неимением их значимости скоростями или константами скоростей таких стадий в общей схеме превращений можно пренебречь.

2. Заведующего лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов НИИ фундаментальной и прикладной математики Института естественных наук и математики Уральского федерального

университета им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, к.х.н. **Гржегоржевского К.В.**; отзыв положительный, имеются вопросы: 1. Для оценки качества разных кинетических моделей используются разные метрики. Для точной модели используется метрика MAPE, для приближенной – R^2 . С чем это связано? 2. Какой физический смысл вкладывается в понятие приближенной нелинейной параметрической функции. Или это чисто математическое понятие?

3. Заведующего кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», д.х.н., доцента **Межуева Я.О.**; отзыв положительный, имеется вопрос: Может ли сказываться присутствие титаноцендихлорида на энергии активации и предэкспоненциальном множителе стадии распада инициатора, так как данные параметры использованы Автором без учета этого обстоятельства?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетентностью в области катализа полимеризационных процессов, опытом работы и способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ФИЦ ХФ РАН – широко известна своими достижениями в области процессов каталитической полимеризации. Результаты исследований в данной области отражены в публикациях сотрудников в рецензируемых российских и международных изданиях. Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– *обоснован* механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, включающий 3 кинетически значимых пути превращения титаноцендихлорида: катали-

тический цикл, в ходе которого распадается инициатор; образование неактивного комплекса титаноцендихлорида с метилметакрилатом; отщепление атома хлора от титаноцендихлорида радикально растущей цепью с последующим образованием координационных активных центров;

– *установлены* кинетические особенности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, обусловленные каталитическим действием титаноцендихлорида: показано, что при температуре 333 К и начальных концентрациях пероксида бензоила и титаноцендихлорида 1 ммоль/л большинство радикально растущих цепей образуются не в результате самопроизвольного распада пероксида бензоила, а в результате его взаимодействия с титаноцендихлоридом; практически все радикально растущие цепи отщепляют атом хлора от титаноцендихлорида, превращаясь в спящие цепи; однако из-за низкой концентрации титаноцендихлорида режим полимеризации с обратимой деактивацией цепи не реализуется;

– *введено* новое понятие приближенной нелинейной параметрической функции, которая получается в результате приближенного аналитического решения уравнений кинетической модели, включает в себя несколько констант скоростей реакций и однозначно определяется формальной кинетикой химического процесса в локальной области констант скоростей его реакций (при том, что индивидуальные значения констант скоростей реакций, входящих в эту функцию, формальной кинетикой химического процесса однозначно не определяются);

– *установлено* влияние температуры и отношения начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации инициатора (пероксида бензоила) при синтезе полиметилметакрилатного макроинициатора в процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида на его макроинициирующую способность и содержание в нем координационных активных центров.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– *расширены представления* о механизме каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата; значимых реакциях этого механизма, кинетических закономерностях полимеризации, включая временные диапазоны существования квазистационарных и квазиравновесных состояний концентраций радикально растущих цепей и производных титаноцендихлорида;

– *предложены* новая методология идентификации приближенных нелинейных параметрических функций кинетической модели, основанная на аналитическом решении уравнений кинетической модели после их упрощения с учетом квазистационарных и квазиравновесных приближений, и новая методология проверки адекватности приближенных нелинейных параметрических функций определения коэффициентов детерминации между результатами расчета, полученными с применением кинетической модели, и результатами расчета, полученными с применением приближенных нелинейных параметрических функций.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что определены перспективы практического использования установленных кинетических закономерностей для подбора условий синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора, обеспечивающих максимальное содержание в нем координационных активных центров, и, следовательно, максимальную скорость отверждения акрилового клея на основе этого макроинициатора.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– кинетическая модель радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и кинетически обоснованный механизм каталитического действия титаноцендихлорида *согласуются* с результатами экспериментальных кинетических исследований и результатами квантово-химического моделирования, опубликованными в открытых источниках по данной тематике;

– *установлено* соответствие авторских результатов результатам, представленным в независимых источниках по данной тематике.

Диссертация написана соискателем самостоятельно. **Личный вклад соискателя** состоит в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций.

Соискатель Бондаренко В.П. ответила на прозвучавшие в ходе заседания вопросы и замечания. С рядом высказанных замечаний соискатель согласилась.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции).

На заседании 18.04.2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Бондаренко Вере Павловне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ за решение актуальной научной задачи кинетического обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, имеющей значение для развития области металлоценового катализа полимеризационных процессов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (химические науки), участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 18, «против» – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель
диссертационного совета
24.2.312.03

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.03

18.04.2025 г.



Улитин Николай Викторович

Нурудина Наталья Михайловна