

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Ворожейкиной Алеси Витальевны

на тему «Синтез и использование в катализе амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола», представленную на соискание

ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация А.В.Ворожейкиной посвящена контролируемому синтезу сополимеров N-винилкапролактама/N-винилимидазол (ВКЛ/ВИ), формированию комплексов сополимеров с ионами меди и изучению каталитических свойств полученных комплексов. Автор разработал оригинальный способ синтеза сополимеров различного состава в массе, который обеспечил получение продуктов с высокой степенью чистоты, исследовал кинетику и механизм радикальной (со)полимеризации, подробно описал термочувствительные свойства сополимеров и их комплексов с ионами меди и показал возможность использования комплексов в реакциях тонкого органического синтеза, которые представляют очевидный интерес для получения (полу)продуктов биомедицинского назначения. Все сказанное выше говорит об актуальности и практической значимости работы А.В.Ворожейкиной.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, раздела с описанием материалов и методов, результатов и обсуждения, выводов, списка цитированной литературы (175 работ), списка публикаций автора диссертации (14 работ) и приложения с ^1H ЯМР спектрами синтезированных сополимеров. Диссертация изложена на 117 страницах и содержит 45 рисунков.

В Литературном обзоре подробно описаны термочувствительные полимеры с нижней критической температурой растворения (НКТР), способы контроля НКТР через изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров или получение сополимеров, комплексы полимеров с неорганическими ионами и малыми органическими молекулами

(функциональными моделями ферментов) и цитотоксичность полимеров/комплексов. Основное внимание уделено ВКЛ/ВИ сополимерам: описанию кинетики их сополимеризации в растворах, способах контроля НКТР сополимеров, их физико-химических свойствам, в том числе способности абсорбировать пищевые красители из натурального сырья и водных растворов, использованию сополимеров в катализе и нефти/газодобыче.

В Экспериментальной части описаны использованные в работе реактивы (мономеры и другие низкомолекулярные реагенты, растворители), синтез гомо/сополимеров и определение их состава, инструментальные методы (ЯМР-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, светорассеяние, микроэлектрофорез, сканирующая микрокалориметрия, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеновский микроанализ). Эта часть работы изложена четко и понятно и дает представление о высоком методическом уровне поставленных экспериментов.

В главе Результаты и обсуждение представлены оригинальные экспериментальные данные и их интерпретация.

Основные результаты работы состоят в следующем.

1. Разработан способ синтеза сополимеров ВКЛ/ВИ методом радикальной полимеризации в массе, который обеспечивает постоянство состава сополимеров до практически полного исчерпания более активного ВИ в реакционной смеси, то есть до конверсии ВИ равной 100%.
2. Для объяснения постоянства состава сополимеров предложена концепция «ассоциативных взаимодействий», согласно которой растущий макрорадикал по достижении некоторой критической длины претерпевает конформационный переход клубок-глобула, становясь «нанореактором», в котором поддерживается постоянная концентрация (соотношение) мономеров. Такое устройство макрорадикала-нанореактора объясняет постоянство состава сополимеров вплоть до глубоких степеней конверсии мономеров. Результаты просвечивающей микроскопии находятся в согласии с предложенной автором картиной.

3. Синтезированные сополимеры демонстрируют термочувствительность, которая проявляется в потере растворимости сополимеров в воде при повышении температуры. В разбавленных водно-солевых растворах измерен радиус частиц при температуре ниже фазового расслоения (около 50 нм) и выше фазового расслоения (около 130 нм).

4. Получены комплексы сополимеров с ионами $\text{Cu}(2+)$ и исследована их каталитическая активность в реакции [3+2]-циклоприсоединения азидов к алкинам и в реакции кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами. Обе реакции представляют большой интерес для получения (полу)продуктов биомедицинского назначения. Комплекс сополимера ВИ25 с ионами меди при мольном соотношении $\text{Cu}/\text{ВИ} = 1/4$ показал наибольшую активность и селективность в обеих реакциях. Реакции протекают гетерогенно – комплексы не растворяются в реакционной среде; они могут быть легко отделены от продуктов и повторно (до 5 раз) использованы в катализе. В ходе отделения продукта он не загрязняется ионами меди.

5. Полимерные комплексы могут быть получены отдельно и затем добавлены в реакционную среду, а могут быть сформированы непосредственно в процессе реакции (*in situ*). Последнее обстоятельство наряду с высокой активностью/селективностью полученного катализатора делает «*in situ*»-путь реакции привлекательным с точки зрения возможной технологической реализации процесса.

6. Показано постоянство содержания атомов углерода, водорода, азота и меди в исходном комплексе ВИ25/ Cu и после его использования в пяти циклах реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Обнаруженное автором изменение морфологии поверхности катализатора после проведения реакции связано с восстановлением иона меди до состояния $\text{Cu}(1+)$.

Выводы диссертационной работы являются обоснованными и научно значимыми.

Замечания по диссертации А.В.Ворожейкиной.

1. Комментарий автора к рисунку 18: «Добавление уже небольших количеств ВИ (5 мол. %) к ВКЛ приводит к существенному снижению скорости реакции...». Между тем, как следует из рисунка, 5 мол.% ВИ

снижает скорость реакции всего на 15%, а существенное уменьшение скорости с выходом на предел наблюдается при содержании ВИ 30-40 мол.%.

2. Рисунок 28. Что называется «точкой перегиба», которая определяет температуру фазового расслоения? 25 или 35 °С?

3. Каталитические реакции протекают в гетерогенных условиях, когда часть каталитически активных центров исключена из процесса, поскольку они находятся внутри агрегатов и недоступны для субстратов. Было бы полезно оценить «реальную» каталитическую активность комплексов в расчете на центры, которые расположены на поверхности агрегатов.

4. В работе показано, что активность комплексов не меняется после 5 каталитических циклов. Было бы полезно оценить активность комплексов после проведения большего количества каталитических циклов.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки рецензируемой диссертации, представляющей собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится **решение научной задачи** по разработке синтеза сополимеров ВКЛ/ВИ заданного состава методом радикальной полимеризации в массе. Полученные автором результаты открывают новые возможности для развития работ в области растворов термочувствительных полимеров и могут быть использованы для решения практических задач, в частности, связанных с разработкой катализаторов реакций тонкого органического синтеза. Автореферат полностью отражает основные достижения диссертационной работы.

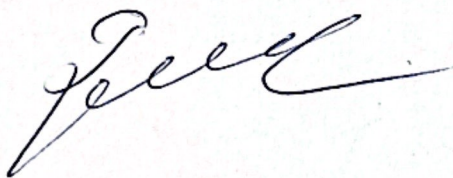
По своему содержанию диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 2, 9).

Диссертация Ворожейкиной Алеси Витальевны на тему «Синтез и использование в катализе амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей

редакции, а ее автор, Ворожейкина Алеся Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
член-корр. РАН, профессор, доктор химических наук



Ярославов Александр Анатольевич

12 мая 2025 г.

Контактные данные:

тел.: 7(495)9395583, e-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет.



12/05/2025