

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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

Амфифильные сополимеры N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ) обладают низкой токсичностью, и используются как ингибиторы гидратообразования, регуляторы активности ферментов, экстрагенты и катализаторы различных органических реакций. Они способны изменять свои свойства под влиянием внешних воздействий, таких как температура, ионная сила и pH, и могут служить как основа для разработки умных полимерных материалов.

Полимеризация в массе широко используется для получения коммерческих полимерных материалов, так как такой подход соответствует экологическим требованиям и является целесообразным с экономической точки зрения. Однако до сих пор не были изучены закономерности получения этих сополимеров в отсутствие растворителя. Сополимеризация ВКЛ и ВИ имеет существенные особенности из-за возникающих неоднородностей и избирательной сорбции мономеров растущими полимерными радикалами, что оказывает влияние на кинетику процесса и приводит к получению сополимеров специфической микроструктуры и молекулярной упаковки. Работа Ворожейкиной Алеси Витальевны является *актуальной и практически значимой*, так как направлена на исследование радикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе, а также изучение каталитической эффективности медьсодержащих комплексов ВКЛ-ВИ в органических реакциях.

Научная новизна и теоретическая значимость работы определяется тем, что в диссертации обсуждаются оригинальные результаты исследования факторов, имеющих определяющее значение для разработки методики получения функциональных сополимеров ВКЛ и ВИ контролируемой структуры.

Впервые исследована кинетика радикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе. Анализ полученных результатов позволил установить, что сополимеры обогащены звеньями ВИ в сравнении с составом исходной мономерной смеси, при этом состав сополимера остается постоянным вплоть до практически полного исчерпания более активного мономера (ВИ) в реакционной системе. Показано, что выявленные кинетические закономерности обусловлены ассоциативным поведением формирующихся амфифильных сополимеров ВКЛ и ВИ. Определены условия получения катализаторов на основе комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ с ионами меди, которые обеспечивают практически количественный выход в ряде важных органических реакций.

Общий объем диссертации Ворожейкиной А. В. составляет 117 страниц. Печатная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, и содержит 8 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 175 наименований.

Во **Введении** сформулирована актуальность темы и цель работы; обоснована постановка работы. В этой части диссертации обсуждаются задачи, научная новизна и практическая значимость работы. **Первая глава** представляет из себя литературный обзор, который посвящен способам синтеза сополимеров ВКЛ-ВИ. В этом разделе проведен анализ работ, посвященных свойствам и возможности практического применения сополимеров ВКЛ-ВИ. Значительное внимание уделяется обсуждению каталитических систем на основе металлосодержащих комплексов сополимеров ВИ.

Проведенный анализ позволил Ворожейкиной А. В. заключить, что предпочтительным способом синтеза является сополимеризация в массе, соответствующая экологическим требованиям. Поэтому в настоящей работе реакция сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе была изучена детально. Также в работе изучена каталитическая активность медьсодержащих комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ с различным составом.

Вторая глава содержит описание использованных в работе соединений, в этом разделе приведены условия синтеза сополимеров ВКЛ и ВИ. Рассмотрены экспериментальные подходы по исследованию кинетики полимеризации и

характеризации структуры полученных высокомолекулярных соединений и металлополимерных комплексов.

Для исследования высокомолекулярных соединений и условий, контролирующих их синтез, был использован, в основном, набор адекватных современных методов: гель-проникающая хроматография, ЯМР-спектроскопия, динамическое и статическое светорассеяние, электронная микроскопия, калориметрия, гравиметрия, дифракционные методы исследования (включая синхротронные методы исследования), спектроскопия, и элементный анализ.

Третья глава (Обсуждение результатов) состоит из трёх разделов.

В первом разделе представлены результаты исследования сополимеризации. Обнаружено, что при всех составах мономерных смесей отношение количества звеньев ВКЛ и ВИ ~ 5 раз меньше, чем в исходной смеси до практически полного исчерпания более активного ВИ. Наблюдаемые кинетические закономерности, по предположению автора обусловлены ассоциативными взаимодействиями в системе, которые приводят к тому, что состав мономерной смеси в активной зоне реакции остается постоянным в течение процесса. Расчетные результаты, включая компьютерное моделирование, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Значительное внимание уделялось исследованию термочувствительного поведения растворов сополимеров ВКЛ-ВИ различного состава. Показано, что повышение температуры, приводит к ухудшению термодинамического качества растворителя и обеспечивает конформационный переход клубок-глобула с образованием структур, ядро которых состоит из термочувствительных микроблоков ВКЛ, а оболочка сформирована звеньями полярного ВИ. В работе установлена возможность использования медьсодержащих комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ в качестве катализаторов в реакциях циклоприсоединения азидов к алкинам и в реакции Чана-Лэма.

На мой взгляд, сильной стороной работы является комплексный характер проведенных исследований, посвященных разработке оптимальных методик синтеза стимул-чувствительных сополимеров контролируемой структуры, влиянию

температуры на их поведение в растворах и исследованию каталитических свойств металлополимерных комплексов.

К наиболее интересным научным результатам, с моей точки зрения, следует отнести заключение о том, что особенности протекания сополимеризации и химическая структура полимерных материалов обусловлены ассоциативными взаимодействиями в системе, благодаря чему состав мономерной смеси в активной зоне реакции остается постоянным в течение процесса, и экспериментальные данные, показывающие, что наиболее высокую каталитическую активность обнаружил комплекс ВКЛ-ВИ-Си с содержанием 25 мольных % звеньев ВКЛ.

Исследования, составляющие научную новизну работы, проведены лично Ворожейкиной А. В. и в работах других авторов не описаны. Результаты, полученные при использовании современных физико-химических методов, являются достоверными. Выводы диссертации обоснованы и отвечают полученным результатам. Автореферат полностью передает содержание диссертации в краткой форме.

Однако работа вызывает некоторые вопросы и замечания.

Общие комментарии:

Лаконичность изложения приводит к тому, что не все обсуждаемые идеи диссертационной работы изложены понятно. Особенно хорошо эта краткость и схематичность заметны в частях **3.3. Каталитическая активность** и **3.3.3 Изучение комплексообразования ВИ25/Cu**. С моей точки зрения, в этих разделах, в частности, не достаёт данных о дисперсности частиц металлополимерных комплексов. Обсуждение о характере комплексообразования и структуре металлополимерных комплексов часто базируется на общих представлениях, а не на обсуждении экспериментальных данных.

Недостаточно ясно и последовательно обсуждается изменение степени окисления ионов меди в катализаторах. Это ставит вопросы о том какие комплексы обладают каталитическими свойствами (с ионами меди I или II) и когда происходит восстановление их или окисление, так как активность катализатора остается постоянной в течение 5 циклов испытаний. Кроме того, следовало бы проанализировать не только исчезновение полос поглощения комплексов ионов

меди Cu(II) , но и появление сигналов комплексов ионов меди Cu(I) полученных с использованием спектроскопии УФ-видимого диапазона.

Также в работе следовало бы обсудить сравнительные данные о влиянии комплексообразования с ионами меди на дисперсность сополимеров различного состава.

Комментарии к отдельным разделам:

Глава 2 Экспериментальная часть

В разделе Материалы не указано какие соли меди и какой чистоты были использованы. Отсутствуют описания приборов и процедуры получения данных для спектроскопии УФ-видимого диапазона, неясно какие образцы были использованы: растворы, дисперсии или пленки.

Раздел 3.2.1 Теоретическое изучение ассоциативного поведения сополимеров ВКЛ-ВИ в селективном растворителе

Следовало бы указать на подписях к рисункам цвет различных мономеров.

Рисунок 26. Непонятно имеют ли какое-то отношение «штрих коды» звеньев к сополимерам, полученным полимеризацией в массе в данной работе.

Раздел 3.2.2 Экспериментальное изучение ассоциативного поведения сополимеров ВКЛ-ВИ в водных средах

Стр. 74. В кислой среде при рН 4.5 (когда практически все звенья ВИ в сополимере заряжены) водный бессолевой раствор сополимера ВИ60 остается прозрачным даже при нагревании до 59 °С.

Неясно на основании каких данных предполагается, что в слабом полиэлектролите при рН 4.5 все звенья ВИ заряжены.

Стр. 78. Для описания систем в которых заряды локализованы не в глобулах, а в более «рыхлой» оболочке следует пользоваться не понятиями дзета потенциалов, а электрофоретической подвижности.

Раздел 3.3. Каталитическая активность

Стр. 79. Для обсуждения каталитической активности следовало бы представить и обсудить экспериментальные сравнительные данные о комплексовании ионов меди со звеньями сополимеров в присутствии и отсутствии триэтиламина и привести данные о каталитической активности комплексов меди с триэтиламином.

3.3.3 Изучение комплексообразования ВИ25/Cu

Стр. 89. Также в ИК–спектрах комплексов ВИ25/Cu можно наблюдать появление новой характерной полосы при 1038 см⁻¹, доказывающее образование связи между звеньями ВИ в сополимере и ионами меди [175].

Напротив, Рисунок 40 б показывает уменьшение интенсивности этой полосы в образцах с ионами меди.

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Работа представляет собой законченное в рамках поставленной задачи исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне.

Работа изложена ясно и последовательно хорошим литературным языком; оформлена в соответствии с правилами ВАК. Материалы диссертации отражены в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в 11 тезисах докладов на конференциях.

Диссертация Ворожейкиной А. В. на тему **«СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАТАЛИЗЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА»** является законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» (пункты 2, 4, 7, 9). Она отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013), а ее автор Ворожейкина Алеся Витальевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник ИСПМ РАН,
доктор химических наук (спец. 02.00.06)
Зезин Алексей Александрович


15.05.2025

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393, Российская Федерация, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70; тел: 8(495)332-58-63; e-mail: zezin@ispm.ru; сайт: www.ispm.ru

Подпись д.х.н. Зезина Алексей Александровича заверяю
Ученый секретарь ИСПМ РАН к. х. н.
Гетманова Елена Васильевна



15.05.2025



117393, Российская Федерация, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

тел.: +7 (495) 335-91-00; e-mail: getmanovaev@ispm.ru; сайт: www.ispm.ru