

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ворожейкиной Алеси Витальевны «Синтез и использование в катализе амфи菲尔ных сополимеров N-винилкапролактама и N-ванилимидазола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Ворожейкиной А.В. посвящена изучению кинетики свободнорадикальной сополимеризации N-винилкапролактама и N-ванилимидазола в массе, исследованию структуры комплексов синтезированных сополимеров с ионами меди, а также использованию последних в качестве катализаторов реакций азид-алкинового циклоприсоединения и реакции Чана-Лэма. **Научная новизна** работы не вызывает сомнений. Автором впервые определены относительные активности N-винилкапролактама и N-ванилимидазола при сополимеризации в массе во всем интервале конверсии мономеров. Установлено, что состав сополимеров не изменяется с конверсией вплоть до практически полного израсходования более активного N-ванилимидазола в реакционной смеси. Наблюдаемые закономерности Ворожейкина А.В. объясняет постоянством соотношения между концентрациями сомономеров в активной зоне реакции вследствие избирательной сольватации мономерами и ассоциативного поведения растущих макрорадикалов. Предположение о квазистационарности относительных концентраций мономерных звеньев вблизи активного центра подтверждается данными компьютерного моделирования. Самоассоциация сополимеров в модельных реакционных системах экспериментально подтверждена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии.

Развитие подходов к получению сополимеров методом свободнорадикальной сополимеризации в массе является **актуальным** в связи с тем, что такой способ активно применяется в промышленности и соответствует концепции «зеленой» химии, поскольку не требует использования и последующей утилизации растворителя. Нахождение реализуемых в промышленности условий получения сополимеров N-

винилкапролактама и N-венилимидазола требуемого состава позволит внедрить в производство полимеры, перспективные для использования в межфазном катализе и направленной доставке гидрофобных лекарственных препаратов.

Практическая значимость настоящей работы заключается в применении медьсодержащих полимерных комплексов в качестве катализаторов для реакции азид-алкинового циклоприсоединения, а также в реакции кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами (реакция Чана-Лэма). Ворожейкина А.В. показала, что медный комплекс на основе сopolимера, содержащего 25 мол.% звеньев N-венилимидазола, обеспечивает количественные выходы целевых продуктов в обеих реакциях и может быть использован не менее пяти раз без потери каталитической активности. Кроме того, проведение реакции в присутствии предложенного катализатора исключает необходимость дополнительной стадии очистки целевого продукта от ионов меди.

Автореферат логично построен и аккуратно оформлен. По теме работы опубликовано 3 статьи, а материалы работы представлены в виде 11 тезисов докладов, что указывает на многократную апробацию работы. Достоверность результатов несомненна и обеспечена использованием совокупности физико-химических методов, включая ^1H ЯМР-спектроскопию, элементный анализ, гель-проникающую хроматографию. Методами динамического, статического, электрофоретического рассеяния света, высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии исследовано термочувствительное поведение сopolимеров в растворах. Для исследования химического состава и морфологии медьсодержащих полимерных комплексов автор использовал ИК-, УФ-, сканирующую электронную, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию, а также масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой.

Как следует из автореферата, диссертационная работа Ворожейкиной А.В. заслуживает самой высокой оценки по своему научному уровню и комплексному подходу к решению поставленных задач.

По работе можно сделать лишь одно замечание, которое носит характер пожелания.

Обнаружив интереснейший факт независимости состава сополимера от конверсии при сополимеризации N-винилкапролактама (ВКЛ) с N-ванилимидацолом (ВИ), у которых $r_{\text{VKL}}=0,19$, а $r_{\text{VI}}=5,2$, авторы связывают этот факт с ассоциативным поведением амфи菲尔ных сополимеров ВКЛ-ВИ в мономерных смесях.

На наш взгляд это эквивалентно известному эффекту избирательной сорбции мономеров растущими макрорадикалами. Одним из следствий такого явления должна, например, быть зависимость состава сополимера от молекулярной массы получаемых полимеров. На наш взгляд, работу бы украсило наличие обсуждения этого вопроса.

Автореферат и опубликованные научные труды соответствуют основному содержанию работы.

Тематика диссертационной работы, ее цели и задачи, научная новизна и практическая значимость, используемые методы и ее общая направленность на разработку условий синтеза полимеров подтверждают соответствие работы содержанию научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Ворожейкиной А.В. представляет собой законченное исследование и соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции, а её автор, Ворожейкина Алексия Витальевна,

безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук (1.4.7. Высокомолекулярные соединения)

Профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева. Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет

Грицкова Инесса Александровна

Грицкова

19.05.25

Телефон рабочий: 8(926)0942522

Email: inessagritskova@gmail.com

Доктор химических наук (1.4.7. Высокомолекулярные соединения)

Профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева. Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет

Зубов Виталий Павлович

Зубов

19.05.25

Телефон рабочий: 8(903)2524792

Email: vitaly.zubov37@gmail.com

119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86

Подписи Грицковой И.А. и Зубова В.П. удостоверяю

Начальник отдела

учета профессорско-преподавательского состава РУ МИРЭА Сазикова В.В.



Сазикова

20.05.2025