

УТВЕРЖДАЮ

Врио ректора Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Тверской
государственный университет»

доктор юридических наук, доцент



С.Н. Смирнов

«29» 04 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Тверской государственный
университет» на диссертационную работу Ворожейкиной Алеси
Витальевны

«СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАТАЛИЗЕ АМФИФИЛЬНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа А. В. Ворожейкиной посвящена
экспериментальному исследованию кинетических закономерностей
протекания свободнорадикальной сополимеризации N-винилкапролактама

(ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ) и изучению каталитической активности синтезированных сополимеров в зависимости от их состава.

Как известно, сополимеризация так называемых частично несовместимых мономеров, сильно различающихся по полярности, как правило, протекает в условиях избирательной сольватации растущих сополимерных радикалов. При этом локальная концентрация сомономеров в активной зоне реакции отличается от их концентрации в объеме реакционной смеси, что оказывает сильное влияние на кинетику процесса. В случае выбранных в диссертационном исследовании мономеров (неполярного ВКЛ и полярного ВИ) реакция их сополимеризации в массе может протекать в условиях, при которых растущие макрорадикалы, достигая определенной длины, переходят в конформацию глобулы или способны самопроизвольно самоорганизовываться из глобул в мезоглобулы. Последние могут выполнять роль нанореакторов с неодинаковой проницаемостью для мономеров разного типа. Это может приводить к тому, что концентрация мономеров в зоне протекания реакции определяется условиями термодинамического равновесия, а рост полимерных цепей контролируется кинетическими факторами. Поэтому изучение особенностей реакции сополимеризации в массе ВКЛ и ВИ позволяет получить дополнительную информацию, необходимую как для понимания механизмов, управляющих протеканием свободнорадикальной сополимеризации мономеров с разной полярностью в массе, так и для выбора условий реализации реакции для получения сополимеров с заданной структурой и свойствами. Последнее может быть полезным для практических целей.

Таким образом, можно заключить, что изучение процессов синтеза сополимеров ВКЛ и ВИ является **актуальной** задачей не только с теоретической, но и с практической точки зрения.

Структура диссертационной работы и ее содержание.

Диссертационная работа общим объемом 117 страниц состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, содержит 8 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 175 наименований.

Во **Введении** автором обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, личный вклад автора и приведены сведения об апробации работы.

В первой главе литературного обзора проведен анализ работ, в которых описываются известные на сегодняшний день способы синтеза сополимеров ВКЛ-ВИ, их термочувствительное поведение и практическое применение полученных сополимеров. Вторая глава обзора посвящена изучению поведения медьсодержащих комплексов сополимеров на основе ВИ в межфазном катализе.

В **экспериментальной части** работы приведена подробная информация об использованных мономерах, способах их очистки, методиках синтеза сополимеров, а также об использованных в работе методах исследования сополимеров и их комплексов с ионами меди. Материал этой главы наглядно демонстрирует грамотное взаимодополняющее использование современных методов физико-химического анализа для изучения полученных сополимеров, включая ^1H -ЯМР-спектроскопию, элементный анализ и гель-проникающую хроматографию.

Для исследования термочувствительного поведения сополимеров ВКЛ-ВИ в растворах А. В. Ворожейкиной были использованы методы: динамического, статического, электрофоретического рассеяния света, высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии. В свою очередь, для изучения

химического состава и морфологии медьсодержащих комплексов ВКЛ-ВИ-сополимеров были использованы методы: ИК-, УФ-, сканирующей электронной, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, а также масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Раздел **обсуждения результатов** состоит из трёх глав. В первой главе представлены результаты исследования кинетики сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе вплоть до высоких степеней конверсии. Автором установлено, что активность ВИ в данных условиях ($r_{\text{ВИ}} = 5,21 \pm 0,50$) значительно превышает активность ВКЛ ($r_{\text{ВКЛ}} = 0,19 \pm 0,01$), а состав сополимеров остается постоянным с ростом конверсии вплоть до практически полного исчерпания более активного ВИ в реакционной смеси. Неизменность состава сополимеров при разных степенях конверсии объясняется, как проявление постоянства соотношения концентраций мономеров в активной зоне реакции, вызванного, по мнению автора, ассоциативным поведением растущих макрорадикалов и сополимеров в реализующихся условиях реакции. Это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии и математического моделирования. Во второй главе приведены результаты исследования термочувствительного поведения синтезированных сополимеров. Методами светорассеяния установлено, что сополимеры ВКЛ-ВИ, полученные радикальной сополимеризацией в массе, способны претерпевать в разбавленных водных растворах конформационные переходы клубок-глобула с образованием мицеллоподобных агрегатов, имеющих поверхностный заряд. Существование мицеллоподобных структур с плотным гидрофобным ядром из ВКЛ и полярной оболочкой, состоящей преимущественно из звеньев ВИ, подтверждают также данные, полученные с помощью компьютерного моделирования конформационного поведения виртуально синтезированных цепей ВКЛ-ВИ в селективном растворителе кинетическим методом Монте-Карло в сочетании с методом Ланжевеновской динамики в приближении бесконечно разбавленного

раствора. Показано, что сополимерные цепи, построенные в условиях, когда в реакционной смеси: а) содержится ВИ (низкая степень конверсии), б) он полностью исчерпан (высокая степень конверсии), ведут себя по-разному в селективных растворителях. Так, например, сополимер, образованный при низкой конверсии из мономерной смеси $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0 = 55/45$ мол. %, в которой еще содержится ВИ, образует в плохом растворителе запутанную сетчатую структуру. В то же время сополимер ВКЛ-ВИ, полученный из той же реакционной смеси при глубоких степенях превращения (в условиях полного исчерпания более активного ВИ в мономерной смеси), при ухудшении термодинамического качества растворителя образует наноструктуры с хорошо выраженной мицеллообразной супрамолекулярной морфологией. В третьей главе представлены экспериментальные данные изучения координационного связывания сополимеров ВКЛ и ВИ с ионами меди, исследования каталитического действия медьсодержащих комплексов в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и в реакциях кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами (реакция Чана-Лэма). Установлено, что полимерный комплекс, содержащий 25 мол.% ВИ в своем составе (ВИ25), обладает повышенной каталитической активностью и может быть использован, как минимум, в пяти циклах без снижения эффективности.

Выводы работы содержат информацию об основных достижениях диссертационного исследования, являются обоснованными, базируются на достоверных результатах и полностью соответствуют целям исследования. В целом работа изложена ясным языком и хорошо оформлена.

Научная новизна работы не вызывает сомнений, так как А. В. Ворожейкиной впервые (что подтверждает выполненный поиск литературных данных) разработана методика синтеза сополимеров ВКЛ-ВИ без использования растворителя и определены закономерности получения серии сополимеров различного состава и различными молекулярно-

массовыми характеристиками. Диссертантом определены константы сополимеризации ВКЛ ($r_{\text{ВКЛ}} = 0,19 \pm 0,01$) и ВИ ($r_{\text{ВИ}} = 5,21 \pm 0,50$), характеризующие активность каждого из мономеров в реализованных условиях. Установлено, что кинетика реакции свободнорадикальной сополимеризации в массе отвечает случаю идеальной виниловой полимеризации, при которой не происходит изменения реакционной способности мономеров от степени конверсии. Показано, что в синтезированных сополимерах доля звеньев ВИ заметно выше, чем в исходной реакционной смеси. При этом состав сополимеров остается постоянным вплоть до практически полного исчерпания более активного ВИ в реакционной смеси. Установленные кинетические закономерности протекания реакции синтеза объяснены постоянством соотношения концентраций сомономеров в активной зоне реакции, что автор связывает с ассоциативным поведением сомономеров ВИ и ВКЛ в составе реакционной смеси и образующихся амфифильных сополимеров. В дополнение к основной цели работы определены условия получения рециклизуемых катализаторов на основе комплексов сополимеров с ионами меди в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и в реакциях кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами.

Теоретическая значимость работы заключается в методичном исследовании радикальной сополимеризации неполярного ВКЛ и полярного ВИ в массе, а также в установлении связи обнаруженных кинетических закономерностей и ассоциативного поведения синтезированных сополимеров.

Практическая значимость результатов обусловлена возможностью применения комплексов сополимеров ВКЛ и ВИ с ионами меди в качестве эффективных катализаторов, способных к многократному использованию и обеспечивающих количественные выходы в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и в реакциях Чана-Лэма.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку она обеспечивается использованием большого количества современных физико-химических методов анализа для установления состава и свойств полученных соединений. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения данной работы, и известными литературными данными отсутствуют. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в международных научных изданиях и 11 тезисов докладов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Выводы по результатам выполнения диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты исследования.

По содержанию и оформлению диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Полученные сополимеры при высоких степенях конверсии обладают высоким значением индекса полидисперсности (PDI). Если рассматривать целевое использование полученных сополимеров для катализа, то было бы желательно научиться получать сополимеры с PDI, близкими к единице.
- 2) Для исследования применения синтезированных сополимеров в катализе использовались комплексы только с ионами меди, в то время как винилимидазол формирует комплексы и с другими металлами. Почему была выбрана именно медь, и какие могут быть сделаны прогнозы относительно получения каталитических систем, например, с родием и рутением и др.?
- 3) Согласно рис. 32 диссертации, следует, что наибольшим дзета-потенциалом (+35мВ, что находится на границе устойчивости системы) обладают агрегаты, формируемые сополимером с наименьшим процентным содержанием (ВИ25) комплексообразующих винилимидазольных групп, в то время как следовало бы ожидать рост дзета-потенциала с увеличением

содержания ВИ в сополимере. Чем можно объяснить этот факт? Связано ли это с тем, что в ВИ25, согласно теоретическим расчетам, звенья ВИ располагаются преимущественно на поверхности мезоглобул?

- 4) При исследовании каталитической активности синтезированных сополимеров установлено, что при отсутствии триэтиламина хорошо работает только сополимер ВИ25. Данный факт, к сожалению, никак не комментируется. Можно ли это связать с тем, что ВИ25 обладает наибольшим дзета-потенциалом?
- 5) В работе присутствует некоторое количество опечаток и некорректных выражений. Так, например, на с. 20 автореферата, на с. 37 и 38 диссертации допущено некорректное с точки зрения терминологии выражение: "... ионы меди координируются...". В координационной химии принято, что комплексообразователь, в данном случае медь, координирует донорный атом лиганда, а не наоборот. То есть правильная формулировка могла бы быть такой: ионы меди координируют атомы азота четырёх звеньев ВИ. К мелким недочетам можно отнести: не единообразное использование в автореферате и тексте диссертации точки с запятой в разделении целой и дробной части чисел; использование латинских сокращений единиц при построении некоторых рисунков (a.u., nm); «М.-К.-моделирование» обычно пишется без использования точек, т.е. «МК-моделирование»; при воспроизведении рисунков из обсуждаемых работ в литературном обзоре диссертации в подписях к соответствующим рисункам отсутствуют ссылки на источники; при описании уравнения (1) в диссертации допущена неточность, сказано, что это дифференциальное уравнение Майо-Льюиса, в то время как приведенная форма записи является приближением (для равенства

«мгновенных составов» сополимера и реакционной смеси), применяемым при малых степенях конверсии.

Все перечисленные выше замечания ни в коей мере не умаляют достоинств представленной работы и не влияют на общую высокую положительную оценку проведенного исследования, которое соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Результаты, полученные в работе, достоверны и имеют фундаментальное значение для химии полимеров.

Следует отдельно отметить, что предложенный А. В. Ворожейкиной способ синтеза сополимеров на основе ВКЛ и ВИ является перспективным для использования в промышленности, поскольку он приводит к получению продуктов с высокой степенью чистоты, соответствует принципам «зеленой» химии и является целесообразным с экономической точки зрения, так как не требует использования и последующей утилизации растворителя. Полученные амфифильные низкотоксичные ВКЛ-ВИ-сополимеры, способные направленно и обратимо изменять свои свойства под влиянием внешних воздействий, таких как температура, ионная сила и рН, могут найти применение в качестве биоразлагаемых ингибиторов гидратообразования, регуляторов активности ферментов, экстрагентов и катализаторов различных биохимических реакций.

Кроме этого, полученные в диссертационной работе результаты могут быть полезны для специалистов организаций, работающих в области химии высокомолекулярных соединений: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д. И.

Менделеева и других научно-исследовательских институтов и образовательных учреждений.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа А. В. Ворожейкиной «Синтез и использование в катализе амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований содержится **решение научной задачи** по разработке простого, эффективного и экологичного метода синтеза амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола, **установлены** кинетические закономерности сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе и **показана** возможность многократного использования медьсодержащих комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ в органических реакциях.

По своему содержанию рассмотренная диссертационная работа соответствует направлениям исследования паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники») и полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Ворожейкина Алеся Витальевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация работа А. В. Ворожейкиной «Синтез и использование в катализе амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-

винилимидазола», автореферат диссертации и отзыв на них обсуждены на расширенном заседании кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» (протокол № 9 от 9 апреля 2025 г.).

Заведующий кафедрой физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет»,

д.х.н., профессор



Пахомов Павел Михайлович

25.04.2025.

Отзыв подготовил:

заведующий кафедрой физической химии д.х.н. (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), проф. Пахомов П.М.

170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, Кафедра физической химии ТвГУ;
рабочий телефон: +7(4822) 58-05-22 (доб. 138); адрес электронной почты:
Pakhomov.PM@tversu.ru, physchem@tversu.ru, сайт организации:
<https://chemistry.tversu.ru/>

