

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВОРОЖЕЙКИНА АЛЕСЯ ВИТАЛЬЕВНА

**СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАТАЛИЗЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И  
N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории физической химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

**Научный руководитель:**

**Барабанова Анна Ивановна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Ярославов Александр Анатольевич**

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

**Зезин Алексей Александрович**

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории радиационного модифицирования полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

Защита диссертации состоится «05» июня 2025 года в 14 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.02

кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Сополимеризация мономеров, сильно различающихся по полярности, как правило, протекает в условиях самоассоциации, а также избирательной сольватации растущих сополимерных радикалов, при этом локальная концентрация сомономеров в активной зоне реакции отличается от их концентрации в объеме реакционной смеси. Теоретические и экспериментальные работы, доказывающие влияние избирательной сольватации, когда макрорадикалы находятся в конформации клубка, уже выполнены для целого ряда сомономерных пар, таких как стирол-метилметакрилат, стирол-акрилат натрия, винилацетат-N-винилпирролидон и пр. Вместе с тем, сополимеризация неполярного N-винилкапролактама (ВКЛ) и полярного N-винилимидазола (ВИ) в массе может протекать в условиях, при которых растущие макрорадикалы, достигая определенной длины, находятся в конформации глобулы или самоорганизуются из глобул в глобулярные агрегаты (мезоглобулы), выполняющие роль нанореакторов, неодинаково проницаемых для мономеров. Концентрация мономеров в таких нанореакторах будет определяться условиями термодинамического равновесия, в то время как рост полимерной цепи — контролироваться кинетическими факторами. Изучение сополимеризации ВКЛ и ВИ позволит получить дополнительную информацию, необходимую для понимания механизма свободнорадикальной сополимеризации мономеров с разной полярностью.

Амфифильные сополимеры ВКЛ и ВИ, обладающие хорошей биосовместимостью с тканями живых организмов и низкой токсичностью, способные направленно и обратимо изменять свои свойства под влиянием внешних воздействий, таких как температура, ионная сила и рН, находят применение в качестве биоразлагаемых ингибиторов гидратообразования, регуляторов активности ферментов, экстрагентов и катализаторов различных биохимических реакций. Термочувствительность сополимеров обеспечивается звеньями ВКЛ. Для поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) нижняя критическая температура растворения (НКТР) лежит в области физиологических значений (32-34 °С). Введение в полимерные цепи полярных ВИ-звеньев повышает НКТР, придает сополимерам слабые основные свойства, а также способность координироваться с ионами металлов, что превращает их в синтетические аналоги ферментов (карбоангидраза и тирозиназа), проявляющих регулируемую каталитическую активность в реакциях Хека, Сузуки и цианирования арилгалогенидов, поэтому изучение процессов синтеза сополимеров ВКЛ и ВИ является актуальной задачей не только с теоретической, но и с практической точек зрения.

**Степень разработанности темы исследования.** Синтез сополимеров ВКЛ и ВИ проводят в основном радикальной сополимеризацией в растворах, однако до сих пор не были

изучены закономерности получения этих сополимеров в отсутствие растворителя. Вместе с тем, полимеризация в массе, во-первых, широко используется в промышленности, поскольку позволяет получать продукты с высокой степенью чистоты. Во-вторых, такой подход соответствует принципам «зеленой» химии и является целесообразным с экономической точки зрения, поскольку не требует использования и последующей утилизации растворителя. Однако сополимеризация мономеров, значительно отличающихся по полярности, может отклоняться от закономерностей, описываемых существующими теориями классической радикальной сополимеризации, из-за возникающих неоднородностей и избирательной сорбции растущих полимерных радикалов сомономерами, что оказывает влияние на кинетику процесса и приводит к созданию сополимеров, строение которых отличается от строения сополимеров, полученных, например, растворной сополимеризацией.

**Цель работы** заключалась в исследовании свободнорадикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе, а также в определении каталитической эффективности и стабильности медьсодержащих комплексов ВКЛ-ВИ в органических реакциях.

**Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:**

1. Изучить кинетические закономерности сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе вплоть до глубоких конверсий.
2. Изучить термочувствительное поведение сополимеров ВКЛ и ВИ различного состава в разбавленных водных растворах.
3. Изучить комплексообразование сополимеров ВКЛ-ВИ с ионами меди.
4. Изучить каталитическую активность медьсодержащих комплексов и их способность к многократному использованию в реакциях [3+2]-циклоприсоединения азидов к алкинам и кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами (реакция Чана-Лэма) в зависимости от состава сополимеров ВКЛ-ВИ.

**Научная новизна.** Впервые исследована кинетика свободнорадикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе и определены относительные активности мономеров  $g_{\text{ВКЛ}} = 0.19 \pm 0.01$  и  $g_{\text{ВИ}} = 5.21 \pm 0.50$ . Свободнорадикальная сополимеризация ВКЛ и ВИ в массе соответствует случаю идеальной виниловой сополимеризации ( $g_{\text{ВКЛ}} \times g_{\text{ВИ}} \sim 1$ ), при которой не происходит изменения реакционной способности мономеров в результате их взаимодействия с компонентами системы. Установлено, 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. Выявленные кинетические закономерности обусловлены постоянством соотношения концентраций сомономеров в активной зоне реакции, что вызвано ассоциативным поведением

образующихся амфифильных сополимеров ВКЛ и ВИ. Определены условия получения рециклизируемых катализаторов на основе комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ с ионами меди, которые обеспечивают практически количественный выход в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения, а также в реакции Чана-Лэма.

**Теоретическая значимость** настоящей работы заключается в 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** работы состоит в возможности применения комплексов сополимеров ВКЛ и ВИ с ионами меди в качестве катализаторов в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения, а также в реакциях кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Серия сополимеров ВКЛ-ВИ различного состава получена свободнорадикальной сополимеризацией в массе. Все синтезированные соединения охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа, включая  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопию, элементный анализ, гель-проникающую хроматографию (ГПХ). Методами динамического (ДРС), статического (СРС), электрофоретического (ЭРС) рассеяния света, высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовано термочувствительное поведение сополимеров в растворах. Для исследования структуры и морфологии медьсодержащих комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ использовали ИК-, УФ-, сканирующую электронную (СЭМ-ЭДС), рентгеновскую абсорбционную (XANES, EXAFS) спектроскопию, а также масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Синтез сополимеров ВКЛ-ВИ различного состава и различными молекулярно-массовыми характеристиками свободнорадикальной сополимеризацией в массе.
2. Кинетические закономерности сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе вплоть до глубоких конверсий.
3. Результаты исследования термочувствительного поведения сополимеров ВКЛ и ВИ в разбавленных водных растворах.
4. Результаты исследования комплексообразования сополимеров ВКЛ-ВИ с ионами меди.
5. Результаты исследования влияния состава сополимеров ВКЛ-ВИ на каталитическую активность их медьсодержащих комплексов в органических реакциях.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – в планировании и выполнении экспериментов, а также в обсуждении результатов, их анализе, оформлении публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивалась использованием совокупности современных физико-химических методов установления состава, строения и исследования свойств полученных соединений и экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

**Благодарности.** Автор выражает особую благодарность научному руководителю к.х.н. Барабановой А.И., заведующему лабораторией физической химии полимеров №311 академику РАН Хохлову А.Р., всему коллективу ИНЭОС РАН, в частности, д.х.н. Перегудову А.С., д.х.н. Благодатских И.В., к.х.н. Ильину М.М., к.ф.-м.н. Вышиванной О.В., д.х.н. Гринбергу В.Я., Гринберг Н.В., к.ф.-м.н. Буровой Т.В., к.х.н. Дубовику А.С., д.ф.-м.н. Комарову П.В., к.ф.-м.н. Глаголеву М.К., а также сотрудникам МГУ им. М.В. Ломоносова – академику РАН Белецкой И.П. и к.х.н. Митрофанову А.Ю.

**Апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в международных научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 11 тезисов докладов. Основные результаты данной работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях: I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, Россия, 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» и «Ломоносов 2020» (Москва, Россия, 2019 и 2020), The 7th Congress of Federation of Asian Polymer Societies FAPS 2021 (Vladivostok, Russia, 2021), IX Международная конференция-конкурс «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Воронеж, Россия, 2021), Школа-конференция для молодых ученых «Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние» (Москва, Россия, 2022, 2 доклада), III и IV Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров», Москва, Россия, 2023 и 2024), IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024», (Москва, Россия, 2024), Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, Россия 2024).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа общим объемом 117 страниц состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной

части и выводов и содержит 8 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 175 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы. В первой главе **литературного обзора** проведен анализ работ, в которых описываются известные способы синтеза сополимеров ВКЛ-ВИ, термочувствительное поведение полученных сополимеров и их практическое применение. Вторая глава обзора посвящена изучению поведения металлосодержащих комплексов сополимеров на основе ВИ в межфазном катализе. **Обсуждение результатов** состоит из трёх разделов. В первом разделе представлены результаты исследования сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе. Во втором разделе приведены результаты исследования термочувствительного поведения полученных сополимеров. В третьем разделе представлены данные изучения комплексообразования сополимеров ВКЛ и ВИ с ионами меди и данные исследования их каталитического действия в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и кросс-сочетания арилбороновых кислот с азолами, а также данные по исследованию медьсодержащих комплексов.

### Исследование сополимеризации ВКЛ-ВИ в массе

Реакцию сополимеризации проводили в массе в присутствии динитрила азобисизомаасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора (Схема 1).

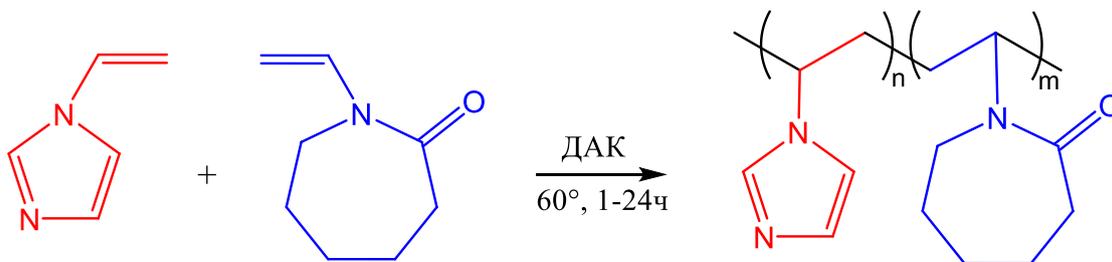
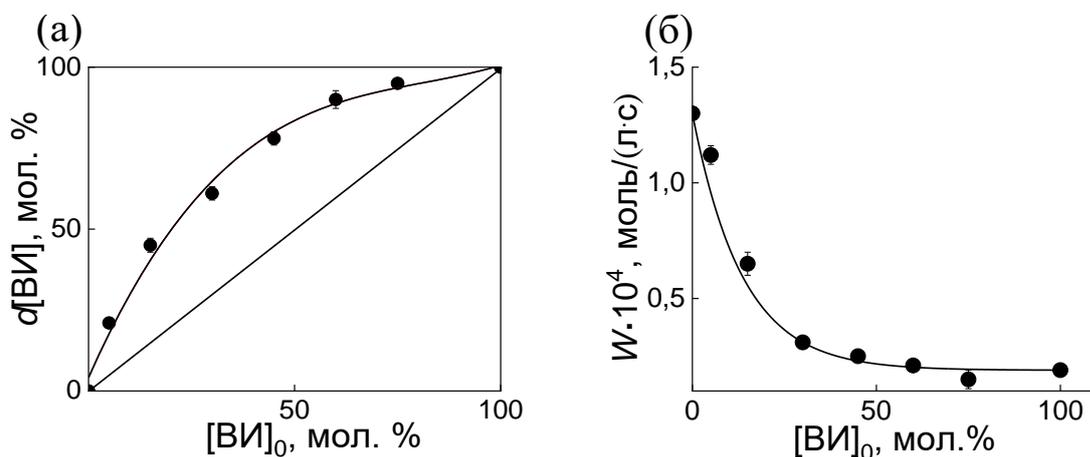


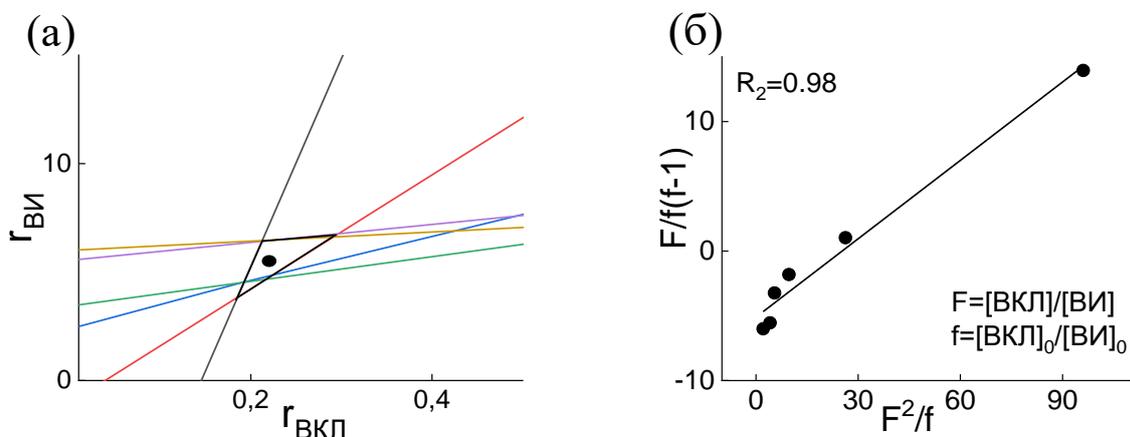
Схема 1. Схема сополимеризации ВКЛ и ВИ

Установлено, что при низких конверсиях (не превышающих 10%) сополимер во всей области составов обогащен звеньями ВИ в сравнении с составом исходной мономерной смеси (Рисунок 1а). В то же время, с увеличением концентрации ВИ в мономерной смеси, общая скорость реакции уменьшается (Рисунок 1б). Состав сополимеров оценивали при помощи спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР, конверсию определяли гравиметрически.



**Рисунок 1.** Зависимости содержания звеньев ВИ в сополимере ( $d[ВИ]$ ) (а) и общей скорости реакции ( $W$ ) (б) от концентрации ВИ ( $[ВИ]_0$ ) в исходной смеси. Кривая, приведенная на Рисунке (б) – расчет по уравнению А.Д. Абкина

Константы сополимеризации ( $r_{ВКЛ}$  и  $r_{ВИ}$ ), характеризующие активность каждого из мономеров, вступающих в реакцию, определены из экспериментальных данных аналитическим нелинейным методом наименьших квадратов, а также двумя графическими методами: пересечений Майо-Льюиса (Рисунок 2а) и наклонной прямой Файнмана-Росса (Рисунок 2б).

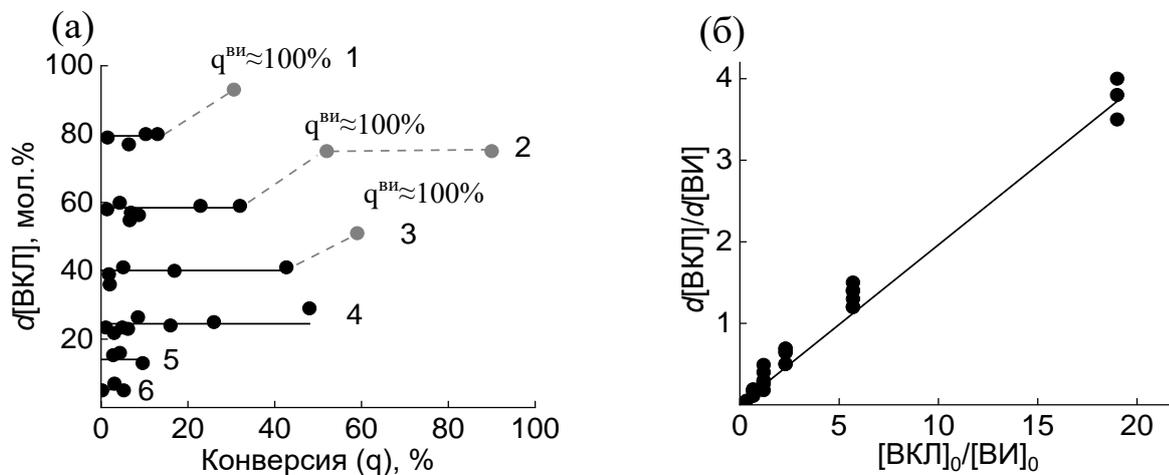


**Рисунок 2.** Определение относительных активностей мономеров (констант сополимеризации)  $r_{ВКЛ}$  и  $r_{ВИ}$  методом пересечений Майо-Льюиса (а) и методом наклонной прямой Файнмана-Росса (б)

Константа сополимеризации ВИ  $r_{ВИ} = 5.21 \pm 0.50$  в данных условиях значительно превышает константу сополимеризации ВКЛ  $r_{ВКЛ} = 0.19 \pm 0.01$ . При этом произведение констант  $r_{ВКЛ} \times r_{ВИ} \sim 1$ , что указывает на случай идеальной виниловой полимеризации, при которой не учитывается изменение реакционной способности мономеров в ходе реакции.

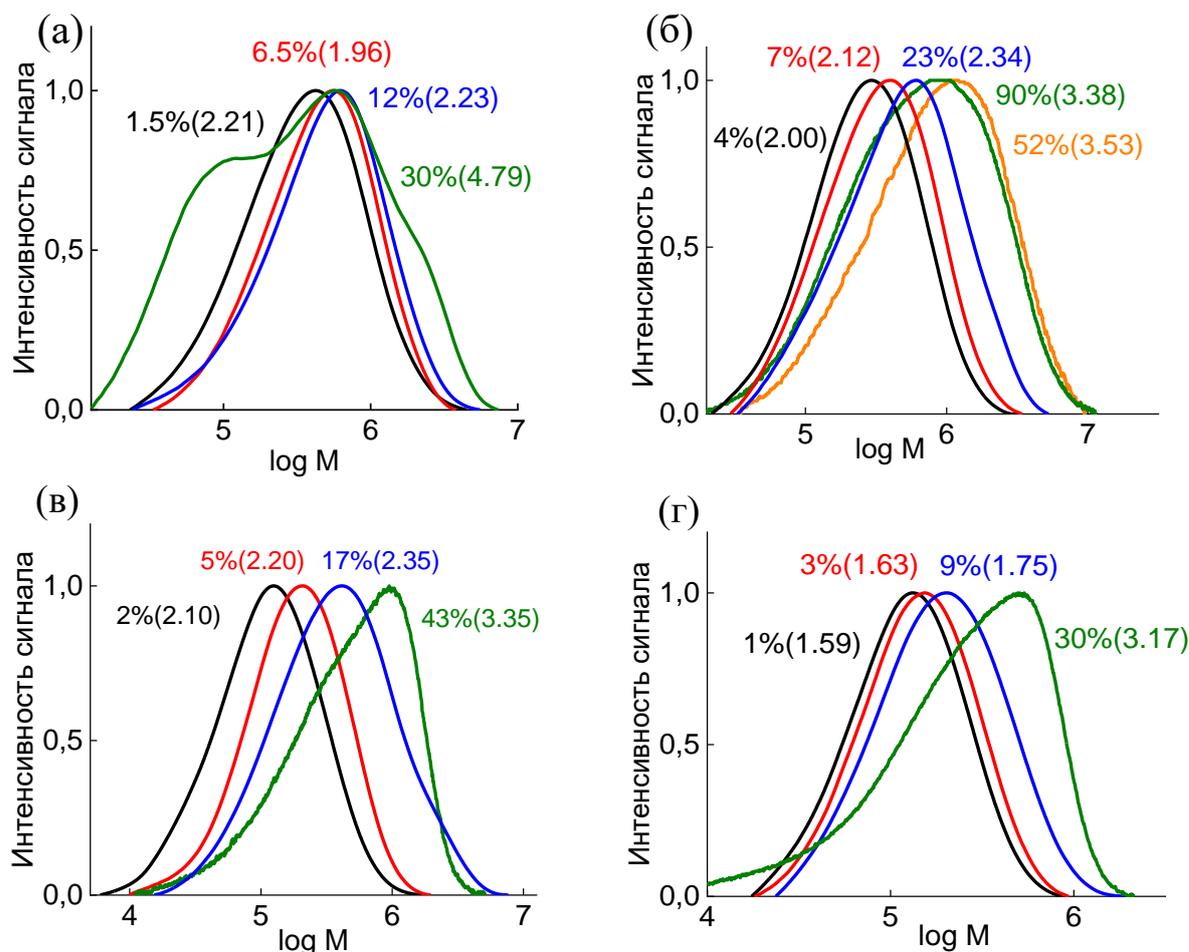
Установлено, что состав сополимеров не изменяется с конверсией вплоть до практически полного исчерпания более активного ВИ в реакционной смеси (до конверсии ВИ

$q^{VI} \approx 100\%$ ) (Рисунок 3а). Причем, как следует из приведенных на Рисунке 3б данных, отношение количества звеньев ВКЛ и ВИ в сополимере ( $d[ВКЛ]/d[ВИ]$ ) при всех составах мономерных смесей в  $\sim 5$  раз меньше, чем в исходной смеси ( $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0$ ).



**Рисунок 3.** Зависимость содержания звеньев ВКЛ ( $d[ВКЛ]$ ) в сополимерах, полученных из мономерных смесей  $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0 = 95/5$  (1),  $85/15$  (2),  $70/30$  (3),  $55/45$  (4),  $40/60$  (5),  $25/75$  мол. % (6) от общей конверсии (а). Зависимость отношения  $d[ВКЛ]/d[ВИ]$  в сополимерах от состава мономерной смеси  $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0$  (б)

На Рисунке 4 представлены кривые молекулярно-массового распределения (ММР) сополимеров, полученных из реакционных смесей различного состава  $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0 = 95/5$ ,  $85/15$ ,  $70/30$ ,  $55/45$  мол. %. Рядом с кривыми указаны значения конверсии и параметры полидисперсности (в скобках). Средневесовая молекулярная масса  $M_w$  полученных сополимеров лежит в интервале от  $1.3$  до  $14 \times 10^5$  г/моль. На кривой ММР сополимера, полученного из смеси  $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0 = 95/5$  мол. % и выделенного при  $q = 30\%$ , наблюдается низкомолекулярная мода (Рисунок 4а), появление которой обусловлено формированием гомополимера ВКЛ (ПВКЛ) вследствие высокой концентрации ВКЛ в мономерной смеси. Для всех остальных сополимеров характерны симметричные унимодальные кривые ММР, которые с ростом конверсии смещаются в область более высоких ММ, что указывает на отсутствие в выбранных условиях гомополимеризации ВКЛ.



**Рисунок 4.** Нормированные кривые ММР для сополимеров ВКЛ-ВИ, полученных из мономерных смесей  $[ВКЛ]_0/[ВИ]_0 = 95/5$  (а),  $85/15$  (б),  $70/30$  (в),  $55/45$  мол. % (г), выделенных при разных конверсиях

Таким образом, состав сополимеров остается постоянным вплоть до практически полного исчерпания ВИ, причем отношение количества звеньев ВКЛ и ВИ в сополимере при всех составах мономерных смесей в  $\sim 5$  раз меньше, чем в исходной смеси. После исчерпания ВИ полимерные цепи начинают обогащаться звеньями оставшегося в смеси неполярного ВКЛ.

В соответствии с уравнением Майо-Льюиса на ранней стадии реакции состав сополимера определяется составом мономерной смеси и константами сополимеризации:

$$\frac{d[ВКЛ]}{d[ВИ]} = \frac{[ВКЛ]}{[ВИ]} \cdot \frac{(r_{ВКЛ}[ВКЛ]+[ВИ])}{(r_{ВИ}[ВИ]+[ВКЛ])} \quad (1)$$

где,  $d[ВКЛ]$ ,  $d[ВИ]$  – содержание звеньев ВКЛ и ВИ в сополимере;  $[ВКЛ]$ ,  $[ВИ]$  – концентрации мономеров ВКЛ и ВИ в реакционной смеси;  $r_{ВКЛ}$ ,  $r_{ВИ}$  – константы сополимеризации.

Если обозначить  $[ВКЛ]/[ВИ] = X$ , то уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{d[ВКЛ]}{d[ВИ]} = X \cdot \frac{r_{ВКЛ} \cdot X + 1}{r_{ВИ} + X} \quad (2)$$

Для изученной системы (Рисунок 3б) соотношение между мономерными звеньями в сополимере  $d[\text{ВКЛ}]/d[\text{ВИ}]$  во всех случаях в  $\sim 5$  раз меньше, чем отношение между мономерами ( $[\text{ВКЛ}]_0/[\text{ВИ}]_0$ ) в исходной смеси  $X_0$ , т.е.

$$\frac{d[\text{ВКЛ}]}{d[\text{ВИ}]} = \frac{X_0}{5} \quad (3)$$

После подстановки уравнения (3) в уравнение (2) оно принимает вид:

$$\frac{X_0}{X} = 5 r_{\text{ВКЛ}} + 5 \cdot \frac{1-r_{\text{ВКЛ}} \cdot r_{\text{ВИ}}}{X+r_{\text{ВИ}}} \quad (4)$$

Уравнение (4) справедливо при всех значениях  $X$  и  $X_0$  в том случае, когда  $r_{\text{ВКЛ}} \times r_{\text{ВИ}} = 1$ .

Используя это соотношение, получим:

$$r_{\text{ВКЛ}} = \frac{X_0}{5X}, \quad r_{\text{ВИ}} = \frac{5X}{X_0} \quad (5)$$

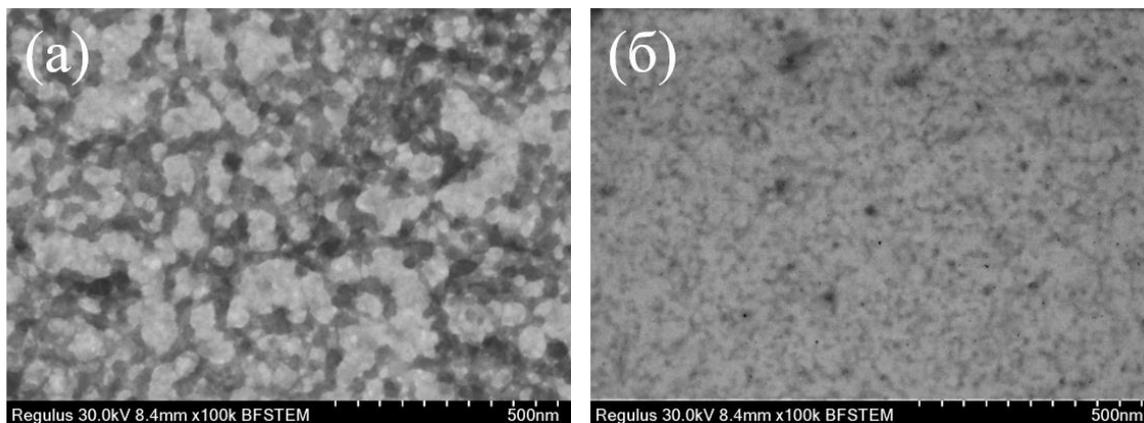
Поскольку образующиеся сополимеры обогащены одним из сомономеров по сравнению с составом мономерной смеси (Рисунок 3а), отношение  $X$  зависит от конверсии, и поэтому относительные активности мономеров, определяемые по уравнению (5), также должны зависеть от конверсии.

На начальной стадии процесса, когда  $X = X_0$ , константы сополимеризации ВКЛ и ВИ в соответствии с уравнением (5) составляют:  $r_{\text{ВКЛ}} = 0.2$ ,  $r_{\text{ВИ}} = 5$ . Константы сополимеризации, рассчитанные нами из экспериментальных данных на малых глубинах превращения до 10%, составляют  $r_{\text{ВКЛ}} = 0.19 \pm 0.01$  и  $r_{\text{ВИ}} = 5.21 \pm 0.50$ , что совпадает со значениями, рассчитанными по уравнению (5). По мере увеличения конверсии вследствие того, что образующийся полимер обогащен звеньями ВИ, оставшаяся мономерная смесь обогащается ВКЛ и величина  $X$  возрастает. В соответствии с уравнением (5), при полном израсходовании ВИ, величина  $r_{\text{ВКЛ}}$  должна стремиться к нулю, а  $r_{\text{ВИ}}$  — к бесконечности. Ориентировочная оценка констант сополимеризации для системы ВКЛ-ВИ при глубокой конверсии  $\sim 50\%$ , дает значения  $r_{\text{ВКЛ}} = 0.03$ ,  $r_{\text{ВИ}} = 38.2$ .

Соотношение  $r_{\text{ВКЛ}} \times r_{\text{ВИ}} \sim 1$  справедливо для случая идеальной виниловой полимеризации, при которой не учитывается изменение реакционной способности мономеров и макрорадикалов в результате их взаимодействия с компонентами системы. Наблюдаемые кинетические закономерности, по всей видимости, связаны не с изменением истинной реакционной способности мономеров, вступающих в реакцию, а обусловлены ассоциативными взаимодействиями в системе, которые приводят к тому, что состав мономерной смеси в активной зоне реакции остается постоянным в течение процесса.

Визуальным подтверждением предложенной гипотезы об ассоциативном поведении сополимеров ВКЛ и ВИ в мономерных смесях являются результаты, полученные при помощи

метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На Рисунке 5 представлены ПЭМ-изображения мономерно-полимерной смеси, содержащей 85 мол. % ВКЛ, моделирующей реакцию систему при синтезе сополимера  $d[\text{ВКЛ}]/d[\text{ВИ}] = 55/45$  мол. % в момент достижения конверсии 8.5 %.



**Рисунок 5.** ПЭМ-изображения мономерно-полимерной смеси  $[\text{ВКЛ}]_0/[\text{ВИ}]_0 = 85/15$  мол. % для сополимера  $d[\text{ВКЛ}]/d[\text{ВИ}] = 55/45$  мол. % при (а) 25 и (б) 60 °С

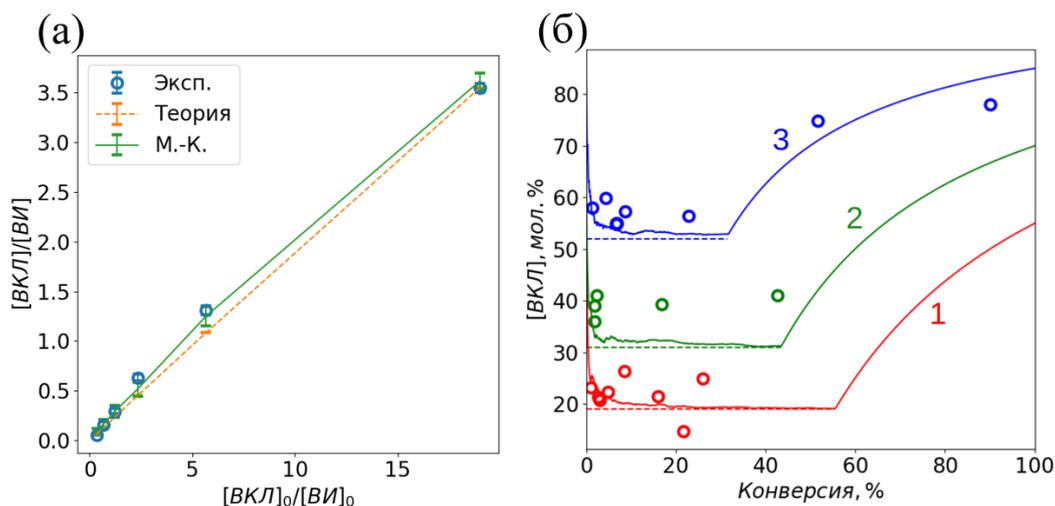
При комнатной температуре (25 °С) сополимеры в мономерной смеси находятся в ассоциированном состоянии и самоорганизуются в «ожерелоподобные» структуры. При нагревании наблюдается тенденция к уменьшению размеров ассоциатов, что, по всей видимости, обусловлено ухудшением термодинамического качества «растворителя» (мономерной смеси).

### **Компьютерное моделирование реакции сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе**

Проведен компьютерный эксперимент на основании кинетического метода Монте-Карло (М.-К.)<sup>1</sup> в предположении квазистационарности локальных концентраций мономеров в активной зоне реакции, которые не изменяются до исчерпания ВИ. На Рисунке ба, представлена зависимость отношения звеньев ВКЛ и ВИ в сополимере от их соотношения в исходной смеси, а также зависимость состава сополимера от конверсии (Рисунок бб). Точками отмечены экспериментально полученные значения, пунктирная линия показывает результаты решения дифференциального уравнения Майо-Льюиса, а сплошная линия — результаты расчетов по модели М.-К.

---

<sup>1</sup> Компьютерный эксперимент был проведен с использованием оборудования совместного исследовательского центра высокопроизводительных вычислительных ресурсов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. Комаровым П.В. и к.ф.-м.н. Глаголевым М.К.



**Рисунок 6.** Зависимость  $[VKL]/[VI]$  в сополимере от  $[VKL]_0/[VI]_0$  в исходной смеси (а).

Зависимость  $[VKL]$  в сополимере от конверсии, полученная для реакционных смесей:

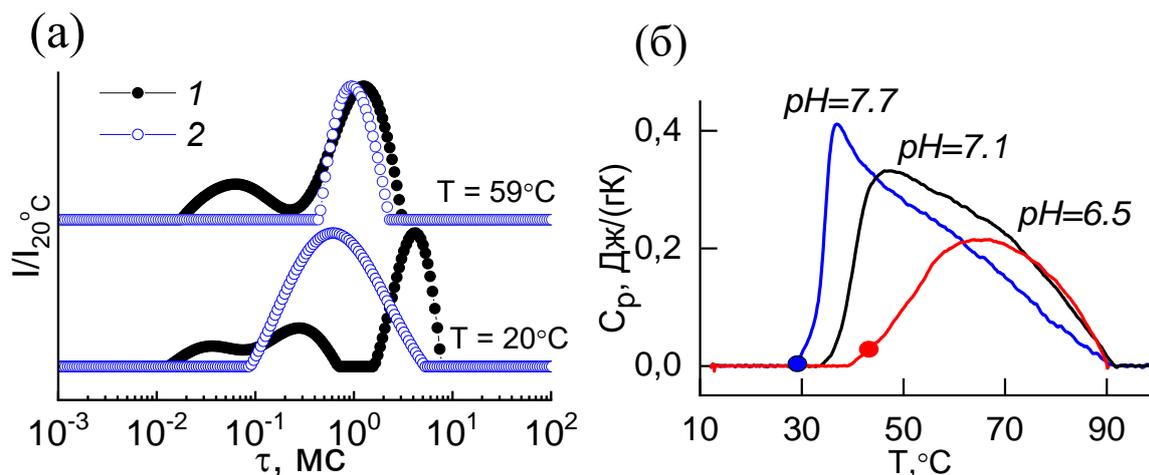
$$[VKL]_0/[VI]_0 = 55/45 \text{ (1)}, 70/30 \text{ (2)} \text{ и } 85/15 \text{ мол. \% (3) (б)}$$

Результаты М.-К.-моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по относительному содержанию мономерных звеньев в сополимере в зависимости от их доли в реакционной смеси как при низких, так и при высоких конверсиях, что обусловлено неизменностью соотношений концентраций ВКЛ и ВИ в активной зоне реакции вследствие ассоциативного поведения амфифильных сополимеров, избирательно сольбилизирующих мономеры.

### Ассоциативное поведение сополимеров ВКЛ-ВИ в водных средах

Термочувствительное поведение водных и водно-солевых растворов сополимеров ВКЛ-ВИ различного состава исследовано методами СРС, ДРС и ДСК в диапазоне рН от 4.5 до 9.8. Особый тип термоиндуцированного поведения, а именно, конформационный переход клубок-глобула проявляется для всех исследованных сополимеров вблизи  $pK_a \approx 6.95$  слабоосновных звеньев ВИ. В качестве примера на Рисунке 7а приведены распределения по времени релаксации при рН 6.7 разбавленных водных растворов сополимера, содержащего 60 мол. % ВИ в составе (ВИ60), при разных температурах. В бессолевом растворе как при 20, так и при 59 °С наблюдается бимодальное распределение, обусловленное полиэлектролитным эффектом. Добавление 20 мМ NaCl подавляет электростатическое взаимодействие между зарядами звеньев ВИ полимерной цепи, и характерная бимодальность распределения интенсивности по времени релаксации исчезает, что позволяет пересчитать его в распределение частиц по размерам. Среднее значение гидродинамического радиуса при 20 °С составляет  $R_h = 47 \pm 3$  нм, а фактор формы  $R_g/R_h$ , позволяющий судить о конформации

макромолекул, равен  $2.11 \pm 0.16$ , что характерно для полидисперсного клубка. Нагревание как бессолевого раствора, так и раствора, содержащего соль, сопровождается ростом интенсивности рассеянного света и увеличением гидродинамического радиуса до  $R_h = 129 \pm 1$  нм. Фактор формы при этом составляет  $R_g/R_h = 0.72 \pm 0.07$ , что близко к теоретическому значению  $R_g/R_h = 0.78$ , характерному для твердой сферы, и свидетельствует об агрегации макромолекул с одновременной компактизацией за счет коллапса сегментов цепи, содержащих звенья ВКЛ. Полученные размеры и фактор формы соответствуют мезоглобулам с заряженной оболочкой.



**Рисунок 7.** Распределение по времени релаксации частиц ( $\tau$ ) при 22 и 59  $^\circ\text{C}$  для водного раствора ВИ60 (0.5 мг/мл) (а) в отсутствие (1) и при добавлении (2) NaCl. Функции избыточной теплоемкости бессолевого водного раствора ВИ60 (5 мг/мл) при различных рН (б). Точками отмечены температуры конформационного перехода согласно СРС и ДРС

Результаты высокочувствительной ДСК подтверждают наличие конформационного перехода вблизи нейтральных рН для водных бессолевых растворов сополимера ВИ60 и согласуются с результатами СРС и ДРС (Рисунок 7б). Видно, что приведенные функции избыточной теплоемкости проходят через максимум, который сдвигается в область более высоких температур и уменьшается по интенсивности при понижении рН раствора. Все калориметрические пики несколько размыты, что свидетельствует о невысокой кооперативности переходов, обусловленной достаточно малой длиной термочувствительных микроблоков ВКЛ в сополимерах этого состава. Температуры конформационного перехода при рН 7.7 и 6.5, определенные по точке перегиба температурной зависимости интенсивности рассеянного света, соответствует началу пика теплоемкости.

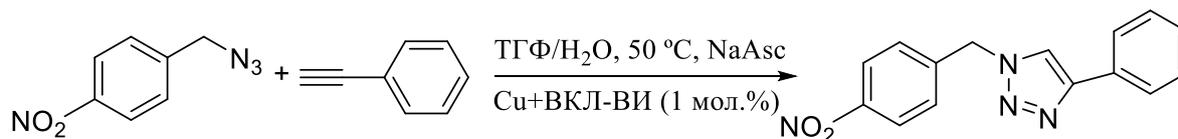
Формирование мезоглобул с заряженной оболочкой подтверждается результатами измерения дзета-потенциала ( $\zeta$ ) методом электрофоретического рассеяния света водных растворов сополимеров ВКЛ-ВИ. Положительное значение  $\zeta$ -потенциала увеличивается с

ростом содержания гидрофобных групп ВКЛ в сополимере, достигая максимума  $\zeta = 35$  мВ для сополимера, содержащего 25 мол. % ВИ (ВИ25), при 50 °С. Таким образом, повышение температуры, приводящее к ухудшению термодинамического качества растворителя, приводит к конформационному переходу клубок-глобула с образованием в водных средах устойчивых мезоглобул, ядро которых состоит из термочувствительных микроблоков ВКЛ, а оболочка сформирована звеньями полярного ВИ.

### Исследование каталитической активности сополимеров ВКЛ-ВИ

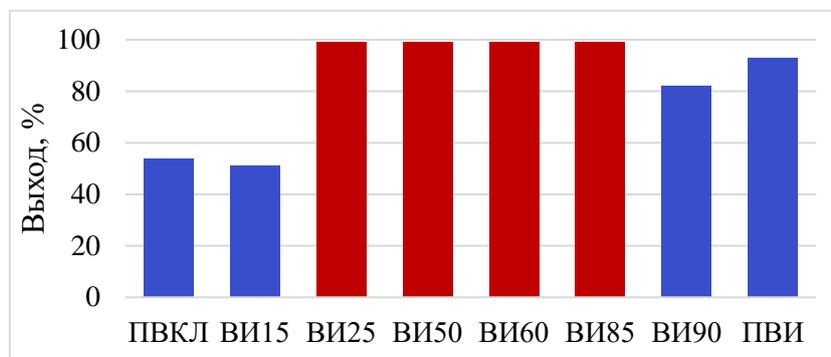
Возможность практического использования медьсодержащих комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ в качестве катализаторов была исследована в реакциях [3+2]-циклоприсоединения азидов к алкинам (Схема 2) и в реакции Чана-Лэма (Схема 3). Доказательство формирования комплексов приведено разделе «Изучение комплексообразования сополимера ВИ25 с ионами меди».

Реакцию *n*-нитробензилазида с фенилацетиленом изучали в водно-органической смеси вода-ТГФ (1/1) в присутствии триэтиламина (NEt<sub>3</sub>) и аскорбата натрия (NaAsc) в качестве восстановителя.



**Схема 2.** Реакция циклоприсоединения *n*-нитробензилазида к фенилацетилену

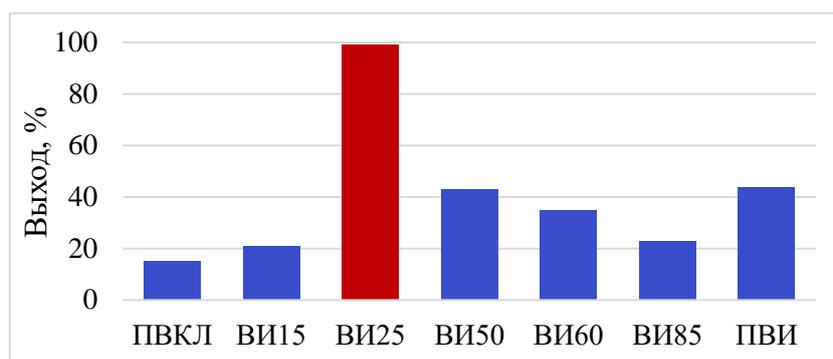
В качестве прекатализатора использовали смесь сульфата меди (1 мол. %) и сополимеров ВКЛ-ВИ при мольном соотношении ВИ/Cu = 4/1. Следует отметить, что комплексы на основе гомополимеров ВКЛ (ПВКЛ) и ВИ (ПВИ) тоже обладают каталитической активностью: выход целевого продукта в первом цикле реакции в присутствии ПВКЛ составляет 54% (Рисунок 8), а присутствие ПВИ обеспечивает 93%-ый выход триазола.



**Рисунок 8.** Влияние состава сополимера на выход реакции циклоприсоединения *n*-нитробензилазида к фенилацетилену в присутствии NEt<sub>3</sub>

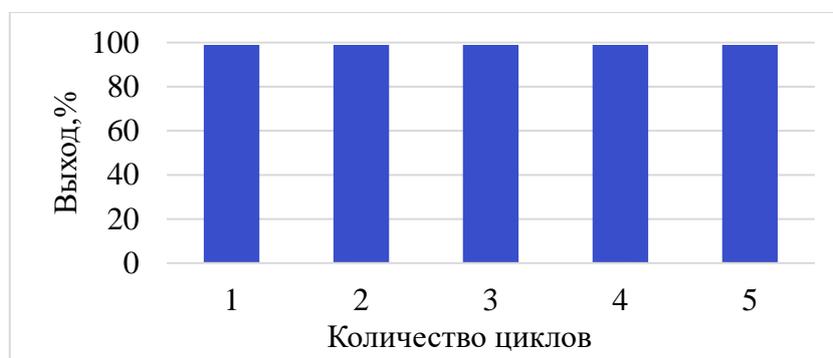
Введение 25-85% звеньев ВИ в ПВКЛ (сополимеры ВИ25, ВИ50, ВИ85) повышает выход триазола практически до 100% за час протекания реакции. Дальнейшее увеличение содержания звеньев ВИ до 90 мол. % (ВИ90) приводит к снижению выхода до 82%.

Исследована также возможность проведения реакции без  $\text{NEt}_3$ . Показано, что как в случае ПВКЛ и ПВИ, так и в случае сополимеров ВИ50, ВИ60 и ВИ85 происходит значительное снижение скорости образования триазола, в то время как комплекс, содержащий в составе ВИ25 ( $\text{ВИ25}/\text{Cu}$ ), сохраняет каталитическую активность (Рисунок 9).



**Рисунок 9.** Влияние состава сополимера на выход реакции циклоприсоединения п-нитробензилазида к фенилацетилену без  $\text{NEt}_3$

Комплексы не растворяются в реакционной среде, и могут быть отделены от продуктов с помощью фильтрации. Показано, что  $\text{ВИ25}/\text{Cu}$  сохраняет активность в течение, как минимум, пяти каталитических циклов (Рисунок 10). С помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) было установлено, что после отделения катализатора  $\text{ВИ25}/\text{Cu}$ , ионы меди в продуктах отсутствуют. Также был проведен эксперимент, в котором через час после начала реакции катализатор удаляли, а дальнейшие изменения отслеживали с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Показано, что в отсутствие  $\text{ВИ25}/\text{Cu}$  реакция останавливается.

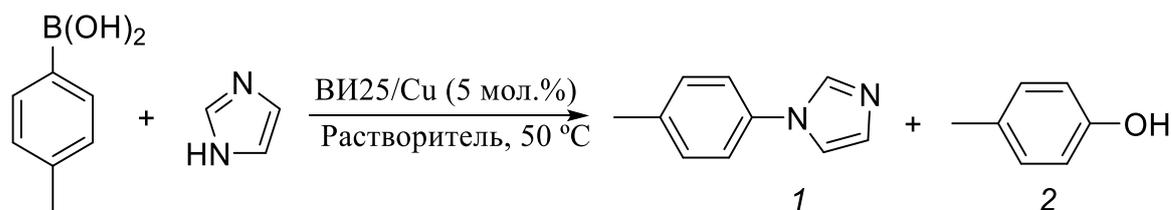


**Рисунок 10.** Рециклизация катализатора  $\text{ВИ25}/\text{Cu}$  в реакции азид-алкинового циклоприсоединения

Полимерные комплексы могут быть получены как отдельной стадией, так и сгенерированы *in situ* при последовательной загрузке компонентов реакции. Поскольку применение катализатора, приготовленного *in situ*, более удобно, то этот подход был выбран для дальнейшего исследования активности ВИ25/Cu.

Установлено, что при уменьшении загрузки катализатора ВИ25/Cu выход реакции остаётся количественным. Так, в присутствии всего 0.1 мол. % меди (в пересчете на ВИ25/Cu) реакция завершается через 6 ч, а при уменьшении концентрации до 0.025 мол. % – через 40 ч. Реакция [3+2]-циклоприсоединения исследована на примере азидов и алкинов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Во всех случаях в присутствии 0.25 мол. % ВИ25/Cu наблюдали количественные выходы продуктов.

Сополимер ВИ25 в присутствии 5 мол. % меди (в пересчете на ВИ25/Cu), проявивший наиболее высокую активность в реакции азид-алкинового циклоприсоединения, обеспечивает количественный выход и в реакции кросс-сочетания *n*-толилбороновой кислоты и имидазола (Схема 3).



**Схема 3.** Реакция кросс-сочетания *n*-толилбороновой кислоты с имидазолом

Однако проведение реакции в водно-органических средах сопровождается образованием побочного продукта - фенола (таблица 1, №1-3).

Таблица 1. Условия реакции кросс-сочетания *n*-толилбороновой кислоты с имидазолом в присутствии ВИ25/Cu

№	Растворитель	Время, ч	Выход 1, % <sup>[a]</sup>	Выход 2, % <sup>[a]</sup>
1	H <sub>2</sub> O/ТГФ = 1:1	6	49	21
2	H <sub>2</sub> O/ТГФ = 1:1	16	82	18
3	H <sub>2</sub> O/MeOH = 1:1	6	71	19
4	EtOH	4	57	2
5	MeOH	4	97	3
6 <sup>[б]</sup>	MeOH	4	99	0

<sup>[a]</sup>Определено с помощью <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии

<sup>[б]</sup>C добавлением молекулярных сит (3Å)

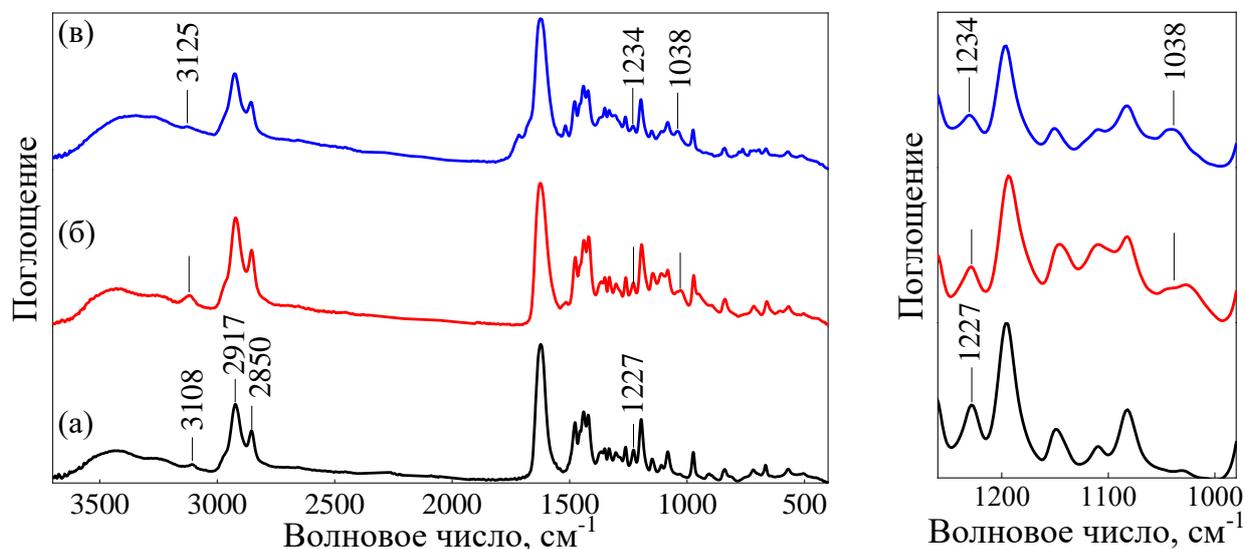
Использование метанола в качестве растворителя приводит к увеличению скорости реакции и подавлению образования фенола (таблица 1, №5), а добавление молекулярных сит ( $3 \text{ \AA}$ ) позволяет избежать его появления (таблица 1, №6). Катализатор ВИ25/Cu сохраняет эффективность после повторного использования, как минимум, в пяти циклах реакции.

Исследование кросс-сочетания различных арилбороновых кислот с имидазолом показало, что в случае электронодонорных заместителей реакция протекает значительно быстрее (4 ч), чем с акцепторными (16 ч). ВИ25/Cu способен катализировать реакцию Чана-Лэма с такими азолами как бензимидазол и пиразол, но для достижения количественного выхода потребовалось значительно больше времени (до 24 ч).

### Изучение комплексообразования сополимера ВИ25 с ионами меди

Структура медьсодержащего катализатора на основе сополимера ВИ25, проявившего наиболее высокую активность и способность к рециклизации, исследована детально методами ИК-спектроскопии, СЭМ-ЭДС, элементного анализа и рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES, EXAFS).

На Рисунке 11 показаны ИК-спектры сополимера ВИ25 и комплексов ВИ25/Cu, полученных до реакции азид-алкинового циклоприсоединения и после использования.

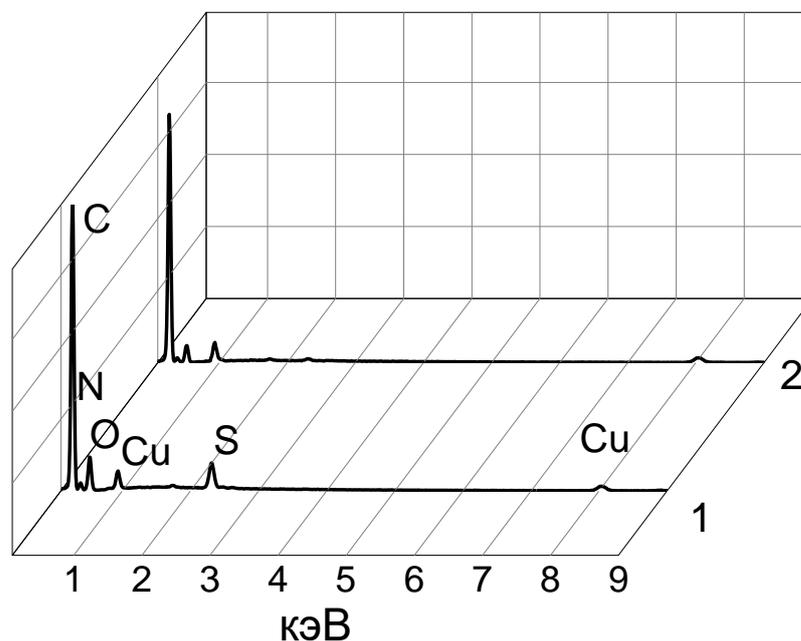


**Рисунок 11.** ИК-спектры ВИ25 (а) и ВИ25/Cu, полученных до реакции (б) и после пяти циклов реакции (в)

В ИК-спектре ВИ25 (Рисунок 11 а) сигнал при  $3108 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям С–Н группы имидазольного цикла, две полосы при  $2917$  и  $2850 \text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям С–Н групп основной цепи и капролактамового кольца. Интенсивная полоса поглощения при  $1620 \text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания

групп  $\text{-C=O}$  и  $\text{C=C}$  в капролактамовом кольце, сигналы при  $1483$  и  $1433\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\text{C=N}$  и  $\text{C-N}$  связей, а сигнал при  $1227\text{ см}^{-1}$  обусловлен связью  $\text{N-C-N}$ . Полосы поглощения при  $1260$  и  $1160\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{C-N}$  в ВКЛ. В спектрах комплекса ВИ25/Cu (Рисунок 11 б,в) наблюдается смещение характерных полос имидазольного кольца при  $3125\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C=C-N/N=C-N}$ ) и при  $1234\text{ см}^{-1}$  в сторону более высоких волновых чисел по сравнению с сополимером ВИ25 (Рисунок 11а). Это обусловлено увеличением жесткости имидазольного кольца в результате взаимодействия с ионами меди. Также в ИК-спектрах комплексов ВИ25/Cu можно наблюдать появление новой характерной полосы при  $1038\text{ см}^{-1}$ , которая доказывает образование связи между звеньями ВИ в сополимере и ионами меди.

Качественный анализ поверхности порошка катализатора ВИ25/Cu исследовали с помощью СЭМ-ЭДС (Рисунок 12). На Рисунке 12 показаны спектры катализатора ВИ25/Cu, записанные до проведения реакции и после использования в пяти циклах. Видно, что на поверхности комплекса как до (Рисунок 12, 1), так и после реакции (Рисунок 12, 2), присутствуют атомы углерода, азота, кислорода и меди. Также на поверхности комплекса обнаружено наличие атомов серы из  $\text{CuSO}_4$ .

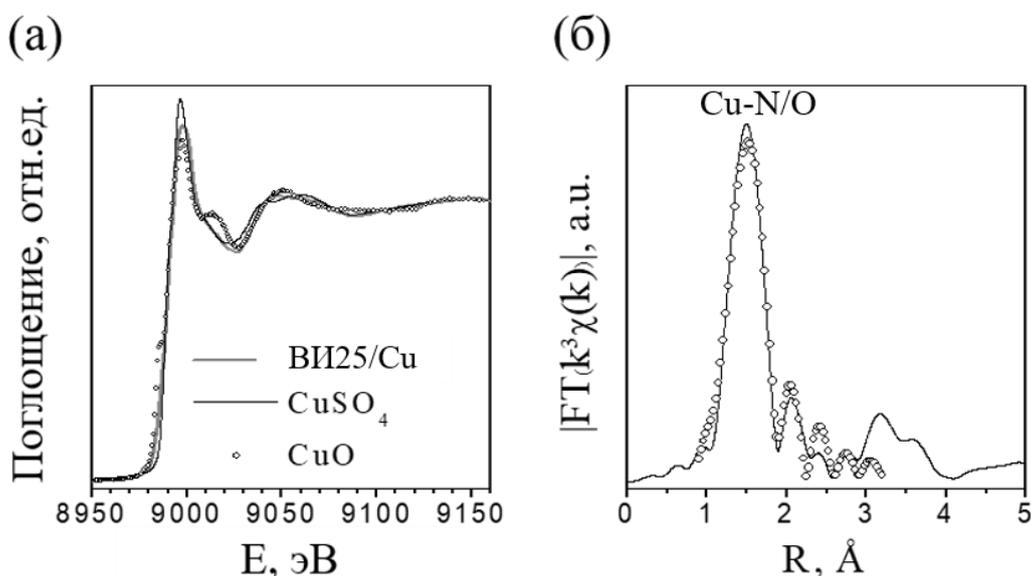


**Рисунок 12.** СЭМ-ЭДС спектр ВИ25/Cu, приготовленного до реакции (1) и полученного после пяти циклов реакции (2)

Количественная оценка содержания атомов углерода, водорода, азота и меди в комплексах ВИ25/Cu до использования и после пяти циклов реакции, выполнена методом элементного анализа. Для комплекса ВИ25/Cu, приготовленного до реакции, процентное

содержание элементов С, Н, N и Cu составляет 57.85, 8.11, 11.12 и 3.20%, а для ВИ25/Cu, после использования – 58.08, 7.79, 11.07 и 3.30% соответственно, что согласуется с теоретическими значениями, рассчитанными, исходя из предположения, что ионы меди координируются атомами азота четырех звеньев ВИ в сополимере ВИ25. Результаты элементного анализа показали, что стехиометрическое соотношение между имидазольными группами в ВИ и ионами меди равно четырем.

Описанные выше результаты согласуются с рентгеновской абсорбционной спектроскопией XANES и EXAFS (Рисунок 13). Из спектров XANES (Рисунок 13а) видно, что энергетическое положение К-края поглощения меди в комплексе совпадает с эталонными спектрами сульфата и оксида меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ ). Это означает, что ионы меди в комплексах находятся в степени окисления  $\text{Cu}^{2+}$ , что, вероятно, связано с окислением  $\text{Cu}^{1+}$  при выделении катализатора из реакционной смеси.



**Рисунок 13.** Экспериментальные спектры XANES К-края Cu комплекса ВИ25/Cu и эталонных образцов (а), Фурье-преобразование EXAFS-функции К-края Cu комплекса ВИ25/Cu (сплошная линия) и наилучшая теоретическая кривая (б)

Более подробную информацию о параметрах локальной микроструктуры можно получить из EXAFS спектра (Рисунок 13б), в котором преобладает один интенсивный пик, соответствующий связям Cu-N/O. Длины связей представлены четырьмя более короткими 1.97 Å и двумя более длинными расстояниями 2.26 Å, которые попадают в типичный диапазон октаэдрических комплексов  $\text{Cu(II)}$ . По всей видимости, координационный полиэдр  $\text{Cu(II)}$  представляет собой искаженный октаэдр (с эффектом Яна-Теллера), образованный атомами азота и кислорода.

Таким образом, медьсодержащий комплекс на основе сополимеров ВКЛ-ВИ, содержащий 25 мол. % имидазольных звеньев, проявляет высокую каталитическую активность и может быть многократно использован в реакциях [3+2]-циклоприсоединения азидов к алкинам и в кросс-сочетании арилбороновых кислот с азолами. Использование полимерных катализаторов исключает необходимость дополнительной стадии очистки целевого продукта от ионов меди. Повышенная каталитическая активность комплекса ВИ25/Cu обусловлена формированием прочных координационных связей имидазольных групп с ионами меди. Звенья ВИ располагаются преимущественно на поверхности мезоглобул, обеспечивая высокое значение дзета-потенциала  $\zeta = 35$  мВ вследствие ассоциативного поведения амфифильных сополимеров под действием температуры.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована кинетика радикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе. Определены константы сополимеризации  $k_{вкл} = 0.19 \pm 0.01$  и  $k_{ви} = 5.21 \pm 0.50$ . Установлено, что неизменность соотношения между концентрациями сомономеров вблизи активного центра определяет постоянство состава образующихся сополимеров с ростом конверсии, вплоть до практически полного исчерпания более активного ВИ в мономерной смеси.
2. Доказательством постоянства соотношения между концентрациями мономеров вблизи активного центра является совпадение состава сополимеров, полученных в лабораторных условиях, с составом виртуально синтезированных макромолекул на основе кинетического метода Монте-Карло в условиях квазистационарности локальных относительных концентраций мономеров в активной зоне реакции.
3. Постоянство локальных относительных концентраций мономеров в активной зоне реакции обусловлено ассоциативным поведением амфифильных сополимеров ВКЛ-ВИ в мономерных смесях. Самоассоциация полимеров в модельных реакционных системах экспериментально подтверждена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии.
4. Изучено термочувствительное поведение сополимеров ВКЛ и ВИ различного состава в разбавленных водных растворах. Установлено, что вблизи  $pK_a$  слабоосновных звеньев ВИ наблюдается конформационный переход с образованием мезоглобул.
5. Определены условия получения эффективных медьсодержащих катализаторов на основе сополимеров ВКЛ-ВИ, проявляющих высокую каталитическую активность и способных к рециклизации в реакции азид-алкинового циклоприсоединения (при содержании всего 0.025 мол. % меди) и в реакции Чана-Лэма.

**Перспективы дальнейшего развития темы** диссертации заключаются в расширении практического использования сополимеров ВКЛ-ВИ. Выявленный в работе конформационный переход в состояние мезоглобул в области pH, близких к физиологическим значениям, позволяет считать исследованные сополимеры, синтезированные достаточно простым способом, перспективными для создания различного рода биомолекулярных устройств. На их основе могут быть получены полупроницаемые мембраны, адсорбенты, кинетические ингибиторы, подложки для наносителей направленного действия, каталитические системы для биомедицинского применения.

## Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

### Публикации в журналах:

1. Mitrofanov A. Y., Muraskina A. V., Barabanova A. I., **Vorozheykina A. V.**, Zubavichus Y. V., Khokhlov A. R., Beletskaya I. P. Efficient recyclable Cu-catalysts for Click-reaction and Chan-Lam coupling based on copolymers of N-vinylimidazole with N-vinylcaprolactam // *Molecular Catalysis*. – 2023. – Vol. 541. – P. 112915.
2. Vyshivannaya O. V., Parkhomenko E. R., Barabanova A. I., **Vorozheykina A. V.**, Grinberg N. V., Burova T. V., Grinberg V. Ya., Blagodatskikh I. V. Thermo- and pH-sensitive behavior of copolymers of N-vinylcaprolactam with N-vinylimidazole // *Polymer Science, Series A*. – 2023. – Vol. 65. – № 3. – P. 235-245.
3. Barabanova A. I., **Vorozheykina A. V.**, Glagolev M. K., Komarov P. V., Khokhlov A. R. Synthesis and theoretical studies of the conformational behaviour of N-vinylcaprolactam/N-vinylimidazole copolymers in selective solvent // *Molecular Systems Design and Engineering*. – 2024. – Vol. 9. – P. 1017-1022.

### Тезисы конференций:

1. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И. Синтез сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола в массе и исследование свойств их комплексов с ионами меди ( $\text{Cu}^{+1}$ ) // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» секция «Химия», Москва, 8-12 апреля 2019, С. 134.
2. Барабанова А. И., **Ворожейкина А. В.**, Хохлов А. Р. Исследование кинетики полимеризации сополимеров N-винилимидазола и N-винилкапролактама в массе // Тезисы докладов I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18-20 февраля 2019, С. 74.
3. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И. Синтез и исследование сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» секция «Химия», Москва, 10-27 ноября 2020, С. 196.
4. **Vorozheykina A. V.**, Barabanova A. I., Khokhlov A. R. Free radical copolymerization of N-Vinylcaprolactam and N-vinylimidazole in bulk // The 7th Congress of Federation of Asian Polymer Societies FAPS2021, Vladivostok, 14-16 June 2021, P. 60.
5. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И., Благодатских И. В., Вышиванная О. В. Синтез и исследование ассоциативного поведения термочувствительных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола // Материалы IX международной конференции-конкурса «Инновации в области химии и технологии

высокомолекулярных соединений» «Polymer Material Contest – 2021», Воронеж, 14-15 сентября 2021 г, С. 19-21.

6. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И. Ассоциативное поведение стимул-чувствительных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола в катализе // Книга тезисов школы-конференции для молодых ученых - Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние, Москва, 10-11 ноября 2022 г, С. 92.

7. Пархоменко Е. Р., Барабанова А. И., **Ворожейкина А. В.**, Благодатских И. В., Вышиванная О. В. Конформационное поведение статистических сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола // Книга тезисов школы-конференции для молодых ученых - Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние, Москва, 10-11 ноября 2022, С. 65.

8. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И., Митрофанов А. Ю., Белецкая И. П., Хохлов А. Р. Применение комплексов сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола с  $\text{Cu}^+$  в катализе // III Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»: Сборник тезисов, Москва, 8-10 ноября 2023, С. 19.

9. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И., Митрофанов А. Ю., Белецкая И. П., Хохлов А. Р. Исследование амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола // Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024»: Сборник тезисов, Москва, 1-3 июля 2024, С. 93.

10. Глаголев М. К., Комаров П. В., **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И. Моделирование синтеза и глобулярных конформаций сополимеров на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола // «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием, Тверь, 13-17 мая 2024, С. 100-101.

11. **Ворожейкина А. В.**, Барабанова А. И., Хохлов А. Р. Влияние ассоциативного поведения амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола на их получение и свойства // IV Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»: Сборник тезисов, Москва, 6-8 ноября 2024, С. 22.