

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 05 июня 2025 г. № 9

О присуждении Ворожейкиной Алесе Витальевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и использование в катализе амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола» по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения **принята к защите** 02 апреля 2025 г. (протокол № 6) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Ворожейкина Алеся Витальевна, 30 июля 1996 года рождения, окончила в 2020 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», получив квалификацию «Магистр».

В период подготовки и выполнения работы Ворожейкина А.В. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова с 2020 по 2024 г., в настоящее время работает в лаборатории физической химии полимеров в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа «Синтез и использование в катализе амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола»

выполнена Ворожейкиной Алесей Витальевной в лаборатории физической химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

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 – **Барабанова Анна Ивановна**.

Официальные оппоненты:

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

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, г. Москва,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», г. Тверь, в своем положительном отзыве, подписанном врио ректора, доктором юридических наук, доцентом С.Н. Смирновым, (заключение составлено Пахомовым П.М., доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой физической химии) указала, что диссертационная работа Ворожейкиной А.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения кинетических закономерностей свободнорадикальной сополимеризации N-винилкапролактама и N-винилимидазола в массе, поскольку указанный метод синтеза 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 предложенным методом сополимеры N-винилкапролактама и N-винилимидазола способны направленно и обратимо изменять свои свойства в селективных растворителях под влиянием внешних воздействий, а медные комплексы на их основе перспективны для использования в качестве рециклизируемых катализаторов органических реакций.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Ворожейкина Алеся Витальевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Результаты работы Ворожейкиной А.В., содержащие данные о новом способе синтеза амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола путем свободнорадикальной сополимеризации в массе, об исследовании их термочувствительных свойств, а также данные о получении рециклизируемых медьсодержащих катализаторов для реакций азид-алкинового циклоприсоединения и реакции Чана-Лэма рекомендованы к ознакомлению и использованию 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 др.

Соискатель имеет **15** опубликованных работ, из них 4 статьи и 11 тезисов докладов, в том числе по теме диссертации опубликовано 14 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, опубликовано 3 статьи.

Работы по теме диссертации включают 2 статьи в журналах первого квартиля и 1 статью в журнале третьего квартиля. Диссертационное исследование представлено в 11 тезисах докладов на конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

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. – 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.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

1) От Волкова В.В., д.х.н., главного научного сотрудника ФГБУ «Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова». Отзыв содержит два замечания, а именно:

1. В качестве первого положения на защиту указан "Синтез". Наверное, лучше было бы сказать, что защищается метод синтеза.

2. На схеме 1 не даны названия компонентов реакции, поэтому в подписи к рисунку аббревиатуры ВКЛ и ВИ надо поменять местами, чтобы их порядок соответствовал порядку структур на рисунке.

2) От Штильмана М.И., д.х.н., профессора кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева. Отзыв содержит одно замечание, а именно:

1. В качестве рекомендаций, которые могли бы украсить диссертацию, следует отметить, что было бы не лишним установить детали строения синтезированных макромолекулярных комплексов меди, а также оценить их константы нестойкости (устойчивости).

3) От Грицковой И.А., д.х.н., профессора кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет и от Зубова В.П., д.х.н., профессора кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет. Отзыв содержит одно замечание, а именно:

1. Обнаружив интереснейший факт независимости состава сополимера от конверсии при сополимеризации N-винилкапролактама (ВКЛ) с N-винилимидазолом (ВИ), у которых $r_{\text{ВКЛ}} = 0,19$, а $r_{\text{ВИ}} = 5,2$, авторы связывают этот факт с ассоциативным поведением амфифильных 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.

4) От Косивцова Ю.Ю., д.т.н., профессора, декана химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет». Отзыв не содержит замечаний.

5) От Солдатовой А.Е., к.х.н., руководителя лаборатории высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Отзыв содержит одно замечание, а именно:

1. В целом работа производит хорошее впечатление, но по тексту автореферата есть следующие замечание. На странице 5 приведен метод исследования гель проникающая хроматография без указания используемого детектора, а также без упоминания по каким стандартам были рассчитаны молекулярные массы. Соответственно, на странице 9-10, где приведены и описаны данные ГПХ также не указаны детектор и какие стандарты были использованы при расчёте молекулярных масс.

В отзывах на автореферат указывается, что тема диссертационной работы является актуальной и направлена на исследование кинетики свободнорадикальной сополимеризации N-винилкапролактама и N-винилимидазола в массе, а также на определение каталитической эффективности и стабильности медьсодержащих комплексов полученных сополимеров в органических реакциях. Диссертационная работа Ворожейкиной А.В. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что чл.-корр., д.х.н. Ярославов А.А. – специалист в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений, в том числе полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов; д.х.н. Зезин А.А. – специалист в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений, в том числе полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет» – одно из ведущих многопрофильных высших учебных заведений, в котором проводятся исследования в области химии высокомолекулярных соединений, включая исследования по изучению морфологии и самоорганизации макромолекул в различных средах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

разработан новый метод синтеза сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола путем свободнорадикальной сополимеризации в массе, который не требует использования и последующей утилизации растворителя и позволяет получать сополимеры с заданным составом и регулируемыми молекулярными массами;

показано, что полученные амфифильные сополимеры являются термочувствительными и вблизи нейтральных pH в разбавленных водных растворах претерпевают конформационный переход с образованием мезоглобул.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

впервые изучена кинетика сополимеризации N-винилкапролактама и N-винилимидазола в массе и определены относительные активности указанных мономеров. **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 N-винилимидазола в реакционной смеси. Причиной неклассического поведения значительно отличающихся по полярности мономеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола, является ассоциативное поведение образующихся макромолекул в реакционной системе;

расширены области применения сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола, за счет выявленного в работе конформационного перехода в состояние мезоглобул в области pH, близких к физиологическим значениям.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что в работе определены условия получения рециклизируемых медьсодержащих катализаторов на основе сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции азид-алкинового циклоприсоединения и в реакции Чана-Лэма.

Оценка достоверности 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 работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Личный вклад 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1., Эффект избирательной сорбции, т.е. сольватации, хорошо известен, но о том, чтобы соотношение компонентов вокруг растущего центра было постоянным, я слышу впервые. Какие физические процессы заставляют сохранять постоянство соотношения компонентов вокруг растущего центра?

2. Строение комплексов на слайде 11 является гипотетическим? Какие экспериментальные исследования подтверждают это? Снимали ли вы УФ-спектры комплексов, определяли ли константы устойчивости подобных комплексов?

3. Можно ли полученные сополимеры использовать для экстракции катионов металлов и планируются ли такие исследования в дальнейшем?

4. Вопрос по поводу использования комплекса меди в реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Вы сравнили комплексы между собой, а если просто сравнить с CuI при таком же содержании? Здесь (на слайде) написано 1 мол. %, а в выводах написано 0.025 мол. %.

5. Эти два мономера наверняка были исследованы как гомополимеры, потому что трудно найти какой-либо мономер винильного ряда, который не был бы заподимеризован радикальным способом. В чем состояла идея сополимеризации этих двух мономеров?

6. Вы в исходной системе меняли соотношение мономеров. Что из себя представляют эти смеси в зависимости от соотношения мономеров до добавления инициатора?

7. В докладе вы сказали, что ПЭМ-изображение (на 14 слайде) – это просвечивающая электронная микроскопия раствора. Как можно сделать просвечивающее микроскопическое исследование для водного раствора? Вы явно наблюдаете структуру высушенного препарата.

8. Влияет ли состав сополимера на его растворимость в воде?

9. Какая молекулярная масса ваших полимеров? Сополимеры с высокой молекулярной массой растворимы в воде?

10. Как определяли молекулярную массу сополимеров?

11. Вы использовали только один инициатор в вашей радикальной реакции. Поменяются ли установленные вами закономерности, если изменить инициатор? Вы проводили реакцию при 60°C. Поменяются ли установленные закономерности, если изменить температуру реакции?

Соискатель Ворожейкина А.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Действительно, эффект избирательной сольватации очень хорошо известен и есть несколько признаков по которым определяют, система подчиняется ему или нет. Например, это зависимость состава сополимера от его молекулярной массы, и мы такие исследования проводили. Во-первых, в самой диссертации показано, что с увеличением конверсии, и как следствие, с увеличением молекулярной массы сополимеров, их состав остается постоянным, т.е. от молекулярной массы он не зависит. Также были проведены отдельные исследования, в которых варьировали молекулярные массы путем изменения концентрации инициатора в реакционных системах. Установили, что варьирование концентрации ДАК в достаточно широких пределах не оказывает никакого влияния на состав сополимеров, что является противоречием теории избирательной сольватации. Есть второй признак, по которому можно отнести эти системы, к системам, для которых наблюдается эффект – по нечувствительности микроструктуры сополимера к действию растворителя. Например, для системы стирол – метилметакрилат, для которой доказан «бутстрэп» эффект, не меняется микроструктура сополимеров в зависимости от того, в каком растворителе их получают: в массе, бензоле, хлорбензоле. А в нашем случае, если сравнить

константы сополимеризации, например, при получении в массе, с литературными данными о константах сополимеризации винилкапролактама и винилимидазола в ДМФА, то они не совпадают. Потому что у нас другой эффект. Например, в эмульсионной сополимеризации, когда сополимеризация протекает в капле эмульсии, один из мономеров как бы «подтягивается» в зону реакции. Возможно, термодинамическое качество растворителя поддерживается таким образом, что мономеру «комфортно» там быть.

2. Константы устойчивости мы не определяли. УФ-спектроскопию мы использовали для того, чтобы доказать, что происходит изменение степени окисления меди под действием аскорбата натрия. Изобразили комплекс по результатам исследования методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Из этого метода следует, что в комплексе присутствуют четыре более коротких связи и две более длинных, что говорит об искаженно-октаэдрическом строении.

3. Я бы хотела провести такие исследования, чтобы сорбировать сополимерами не только медь, но и радиоактивные металлы. Считаю, что эта система перспективна для сорбции дорогих металлов, но это только в перспективах.

4. Мы варьировали содержание катализатора. Для всех остальных комплексов мы использовали концентрацию 1 мол. %, а для наиболее удачного катализатора, снижали её до минимальных значений (0.025 мол. %). По поводу сравнения с известными литературными данными по каталитической активности гомогенных систем, например, с наиболее распространенной - сульфат меди под действием аскорбата натрия и триэтиламина - мы доказали, что сополимеры (комплексы), полученные в работе, как источники меди работают не хуже, но при их использовании нет необходимости добавлять триэтиламин, потому что сами сополимеры выступают в качестве лигандов для ионов меди. Более того, при использовании полимерного катализатора, можно использовать его повторно и не очищать продукты реакции от ионов меди. Работает катализатор, как минимум, не хуже, чем известные системы, только еще при этом может быть использован многократно.

5. Идея состояла в том, чтобы иметь возможность регулировать температуры нижнего критического растворения, потому что

поливинилкапролакта́м является термочувствительным, а при введении в него полярных звеньев можно варьировать температуру, при которой он будет претерпевать температурный переход. Более того, наличие винилимидазольных звеньев в таких сополимерах позволяет им координироваться с ионами металлов, т.е. расширяется возможность использования сополимеров в сравнении с гомополимерами.

6. До тех пор, пока в реакционной системе используется до 85 мол. % винилкапролактама, все растворяется в винилимидазоле. Винилимидазол является хорошим растворителем для винилкапролактама. При нагревании эти растворы выглядят как идеальный гомогенный раствор.

7. Мы готовили водные растворы сополимера ВИ25 в присутствии сульфата меди и наносили его на сеточку, затем высушивали. Вы правы, на ПЭМ-изображении приведена структура высушенного препарата.

8. Вода для сополимеров является хорошим растворителем и все они растворяются в воде. При концентрации до 10 мг/мл все сополимеры растворяются в воде и образуют гомогенные растворы.

9. Молекулярная масса варьировалась в широких пределах, начиная от 100000 до 1000000 г/моль (M_w) в зависимости от продолжительности реакции и от состава. Я варьировала концентрацию инициатора и могу получать сополимеры практически с любой молекулярной массой в зависимости от концентрации инициатора в системе. И даже с такой высокой молекулярной массой они растворимы в воде.

10. Молекулярную массу определяли методом гель-проникающей хроматографии.

11. По поводу влияния температуры. Я проводила реакцию при 50 °С, и состав сополимера оставался таким же, как при 60 °С. Температура реакции должна быть выше температуры распада ДАК (выше 40 °С) и, насколько мне известно из литературы, до 80 °С можно вести процесс. Возможно, он будет идти быстрее, но состав, по крайней мере, при 50 °С не изменялся. По поводу других инициаторов. Есть работы по изучению избирательной сольватации. В них исследовали влияние многих инициаторов на эти процессы, и согласно этим данным сам инициатор не влияет на состав сополимеров. Но мы для этих систем таких исследований пока не проводили.

На заседании 05 июня 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку нового метода синтеза амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола путем свободнорадикальной сополимеризации в массе и получение рециклизируемого медьсодержащего катализатора на основе синтезированных сополимеров, проявляющего высокую каталитическую активность в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения и Чана-Лэма, присудить **Ворожейкиной Алесе Витальевне** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования, диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 13 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 20, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя диссертационного
совета 24.1.161.02, д.х.н., профессор

Серенко Ольга Анатольевна

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.

Беломойна Наталия Михайловна

05. 06. 2025 г.

