



УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН

Д.ф.-м.н., Чертович А.В.

5 февраля 2025 г.

ВЫПИСКА

ИЗ ПРОТОКОЛА № 1

заседания расширенного семинара лаборатории жидкофазного окисления
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)
от 30 января 2025 г.

Председатель: главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления ФИЦ ХФ РАН, д.х.н., проф. Касаикина О.Т.

Секретарь: старший научный сотрудник лаборатории жидкофазного окисления ФИЦ ХФ РАН к.х.н. Смурова Л.А.

Присутствовали: д.х.н., проф. Касаикина О.Т., д.б.н Когарко И.Н., д.х.н. Иванов В.Б., к.х.н. Смурова Л.А., к.х.н. Русина И.Ф., к.х.н. ИONOва И.С., к.б.н. Грузнова О.А., к.х.н. Грузнов Д.В., к.х.н. Круговов Д.А., к.х.н. Менгеле Е.А., к.х.н. Овчинников В.А., Будник М.И., Кондратович В.Г., Егорова Ю.Н., Овчаренко Е.Н.

Повестка дня: обсуждение диссертационной работы Потаповой Натальи Владимировны на тему: «Супрамолекулярные катализаторы радикального распада пероксидов на основе четвертичных аммониевых соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. — физическая химия.

Слушали: доклад научного сотрудника лаборатории жидкофазного окисления ФИЦ ХФ РАН Потаповой Натальи Владимировны на тему: «Супрамолекулярные катализаторы радикального распада пероксидов на основе четвертичных аммониевых соединений».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Диссертация «Супрамолекулярные катализаторы радикального распада пероксидов на основе четвертичных аммониевых соединений» выполнена в лаборатории жидкофазного окисления Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

В 2016 году Потапова Н.В. окончила факультет «Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ» (ИМСЭН-ИФХ) ФГБОУ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева по специальности «Химическая технология высоких энергий и радиоз экологии» и поступила на работу в ФИЦ ХФ РАН на должность инженера-исследователя. С 2016 по 2020 год Потапова Н.В. прошла обучение в аспирантуре ФИЦ ХФ РАН по специальности 02.00.04 — физическая химия, по окончании которой продолжила работу в лаборатории жидкофазного окисления ФИЦ ХФ РАН в должности инженера-исследователя, затем младшего научного сотрудника и в настоящее время — научного сотрудника.

Научный руководитель — Касаикина Ольга Тарасовна, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления ФИЦ ХФ РАН.

После доклада состоялось обсуждение работы. В обсуждении работы участвовали:

д.б.н Когарко И.Н.

д.х.н. Иванов В.Б.

к.х.н. Смурова Л.А.

к.х.н. ИONOBA И.С.

к.б.н. Грузнова О.А.

к.х.н. Русина И.Ф.

к.б.н. Грузнов Д.В.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. Д.х.н. Иванов В.Б.: Получаемые константы скорости генерации радикалов являются эффективными? Учитываете ли вы, что с процессом выхода из мицеллы должен конкурировать процесс рекомбинации радикалов?
 2. Д.б.н Когарко И.Н.: Как вы получали пленки полиэфиров с ацетилхолином?
 3. К.х.н. Смурова Л.А.: Какого порядка реакция распада гидропероксида при участии катионных ПАВ?
 4. К.х.н. Ионова И.С.: В каких растворителях готовили производные холина? Как это учитывалось при расчете скоростей реакции?
 5. К.б.н. Грузнова О.А.: Как было доказано, что выходят из мицеллы именно пероксильные радикалы?
 6. К.б.н. Грузнова О.А.: Связь O-O в пероксидах гораздо слабее, чем O-H; почему утверждается, что при распаде ROOH образуются радикалы $\cdot RO_2$?
 7. К.х.н. Русина И.Ф.: Для измерения скорости инициирования радикалов использовались ингибиторы, находящиеся во внешнем растворе. При этом стадия выхода радикалов из мицеллы практически не рассматривается. Они не могут не вступать в реакции отрыва атомов водорода от метиленовых фрагментов органических катионов. Что при этом происходит со структурой мицеллы?
 8. К.х.н. Грузнов Д.В.: Какие параметры катион-пи взаимодействия рассматривают в литературе? Что об этом известно?
 9. К.х.н. Русина И.Ф.: Что известно о влиянии полярности среды на кинетику распада гидропероксидов? Как влияет локальное концентрирование?
 10. К.х.н. Грузнов Д.В.: С чем связано появление второго максимума на кривых зависимости приведенной скорости полимеризации?
- Докладчик подробно ответил на все заданные вопросы.

По итогам обсуждения рассмотренной диссертации принято следующее заключение:

Личное участие соискателя. Результаты, представленные в диссертации, получены при непосредственном участии автора, включая выбор направления исследований, обоснование выбранных методов исследования, проведение экспериментов и анализ полученных результатов, формулировку и обоснование полученных результатов и выводов. Соискатель непосредственно участвовал в подготовке статей и докладов на конференциях, которые представлял лично.

Степень достоверности полученных результатов достоверность результатов научных исследований, полученных в работе, подтверждается корректным выбором и использованием современных физико-химических методов исследований, планированием проводимых экспериментальных исследований, воспроизведением полученных результатов разными методами.

Научная новизна: (1) Установлена ключевая роль смешанных мицеллярных наноагрегатов ЧАС-ROOH в генерации радикалов при распаде ROOH. Эндогенные ЧАС холин и ацетилхолин, подобно катионным ПАВ, катализируют распад ROOH на радикалы в органических средах, в то время как L-карнитин (LCh) практически не влияет на скорость генерации радикалов. (2) Впервые выявлено влияние структурных факторов на генерацию радикалов в системах ЧАС-ROOH. Катион-пи взаимодействие катионов (R_4N^+) с ароматическими фрагментами в растворителе (хлорбензол) и гидропероксиде (ГПК) облегчает образование смешанных мицелл, но уменьшает скорость гомолитического распада ROOH, катализированного катионными ПАВ и ACh. (3) Впервые обнаружено разнонаправленное влияние холестерина (Chol) на скорость генерации радикалов в обращенных смешанных мицеллах катионных ПАВ и ACh с ROOH: в случае мицелл ROOH-ПАВ добавка Chol уменьшает скорость генерации радикалов, а мицеллы ROOH-ACh становятся компактнее, и скорость генерации радикалов увеличивается в присутствии Chol. (4) Впервые установлено, что ацетилхолин

взаимодействует с биосовместимыми полимерами (полилактид (ПЛА) полигидроксibuтират (ПГБ), поликапролактон (ПКЛ)) в хлороформном растворе. Индивидуальные ПЛА, ПКЛ, ПГБ и ACh ускоряют радикальный распад гидропероксидов, а в смеси полимеров с ACh наблюдается синергизм в генерации радикалов. (5) Впервые показано, что способность катионных ПАВ и эндогенных Ch и ACh катализировать гомолитический распад ROOH на радикалы в органических средах сохраняется при иммобилизации ЧАС на твердой поверхности (порошки целлюлозы и монтмориллонита, кремниевые пластинки, слюда, стекло).

Практическая значимость работы. Генерация радикалов при взаимодействии ЧАС с гидропероксидами и последующие радикальные реакции в условиях окислительного стресса и стимулирующие окислительный стресс являются одним из механизмов бактерицидного действия ЧАС. Использование эндогенных нетоксичных ЧАС холина и/или ацетилхолина в сочетании с гидропероксидами в качестве инициаторов радикальной полимеризации открывает пути к получению интересных полимерных композитов. Взаимодействие ACh с биосовместимыми ПЛА, ПГБ и ПКЛ открывает перспективы для создания биополимерных волокнистых материалов, включающих ACh, с новыми свойствами, которые могут использоваться в биомедицине.

Ценность научных работ соискателя подтверждена в ходе их представления и обсуждения на российских и международных конференциях: Материалы диссертации докладывались на ежегодных научных конференциях отдела динамики химических и биологических процессов ФИЦ ХФ РАН (г. Москва, Россия 2017–2023); Всероссийской с международным участием школе–конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (г. Химки, Россия 2016); Междисциплинарном Симпозиуме по Медицинской, Органической и Биологической Химии и Фармацевтике (г. Севастополь, Россия 2017; г. Новый Свет, Россия 2018); International Conference on Bio-antioxidants (г. София, Болгария 2017);

Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Черноголовка, Россия 2017, 2021); Euro Fed lipid (г. Уппсала, Швеция 2017); International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (г. Будапешт, Венгрия 2018); XI International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" (MCR–XI) (г. Сочи, Россия 2019); Catalysis engineering & technology (г. Валенсия, Испания 2019); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" (г. Санкт–Петербург, Россия 2021); XXXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия 2021); XXXIV Международная зимняя молодежная научная школа «Перспективные направления физико–химической биологии и биотехнологии» ИБХ РАН (г. Москва, Россия 2022); IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" (г. Москва, Россия 2022); X International Voevodsky Conference. Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (г. Новосибирск, Россия 2022), VI Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (г. Казань, Россия 2023).

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. — физическая химия.

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 16 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Материалы диссертации полностью изложены в опубликованных работах.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Она является научно-квалификационной работой, в которой существенно расширены и уточнены существующие представления о супрамолекулярных катализаторах

радикального распада пероксидов на основе четвертичных аммониевых соединений и применении этих катализаторов для создания биомедицинских материалов. Диссертация Потаповой Натальи Владимировны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. — физическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного семинара лаборатории жидкофазного окисления ФИЦ ХФ РАН. Присутствовало на заседании 15 человек. Результаты голосования:

«За» — 15,

«Против» — нет,

«Воздержался» — нет.

Председатель семинара

главный научный сотрудник лаборатории жидкофазного окисления
ФИЦ ХФ РАН,

д.х.н., проф.

О.Т. Касаикина

Секретарь семинара

старший научный сотрудник лаборатории жидкофазного окисления
ФИЦ ХФ РАН,

к.х.н.

Л.А. Смурова