

На правах рукописи



Лагунова Ольга Владимировна

**Синтез новых сшитых поли(*N*-изопропилакриламидных) и
полиакрилатных гидрогелей с автоколебательными свойствами**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Калининград

2025 г.

Работа выполнена в Центре прикладной нелинейной динамики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

Научный руководитель: Чупахин Евгений Геннадьевич
к.х.н., научный сотрудник ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

Официальные оппоненты
Хаширова Светлана Юрьевна
член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, проректор по научно-исследовательской работе, главный научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова»

Казанцев Олег Анатольевич
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится **«11» февраля 2026 г.** в 13.00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1605> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в одном экземпляре по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5, к. 148, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан «20» декабря 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор химических наук, доцент

 О.Г. Замышляева

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Развитие в области наук о функциональных "умных" материалах на основе высокомолекулярных соединений связано с созданием систем, способных к автономному и программируемому отклику на внешние химические стимулы. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка хемомеханических гидрогелей, преобразующих энергию химической реакции в периодическую механическую деформацию полимерной сетки (для упрощения данные системы будем называть автоколебательными гелями). Такие материалы перспективны для создания актуаторов (искусственных мышц), автономных сенсоров и элементов информационных устройств, использующих химические волны в качестве периодического сигнала для развития автоколебаний полимерного гидрогеля.

Ключевой проблемой, сдерживающей практическое применение автоколебательных гелей, является ограниченный арсенал эффективных реакционных химических систем, взаимодействующих с полимерной матрицей. Нас заинтересовали системы автоколебательных (осцилирующих) химических реакций между бромат анионом, малоновой кислотой и комплексом металла с изменяющейся степенью окисления. Существующие материалы на основе комплексов рутения обладают высокой стоимостью и низкой фотостабильностью в системе. Альтернативные нерутениевые аналоги демонстрируют недостаточную амплитуду механического отклика (как правило, не более 0.5-5%) автоколебательного гидрогеля. Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью решения фундаментальных задач химии высокомолекулярных соединений, таких как: (а) синтез спицовых гидрогелей, обладающих автоколебательной функциональностью, на основе доступных и эффективных каталитических систем, иммобилизуемых в полимерную сетку; (б) установление "структура-свойство" взаимосвязей между химическим строением катализатора, архитектурой поперечно-спицовой полимерной сетки и функциональными характеристиками материала (амплитудой и периодичностью колебаний, механической прочностью); (в) создание многофункциональных полимерных систем, сочетающих хемомеханические свойства с другими практически значимыми функциями, такими как способность к самовосстановлению.

Цель диссертационной работы: синтез и комплексное исследование гелей с управляемыми функциональными свойствами, проявляющими хемомеханический отклик в автоколебательных химических системах. Исходя из цели, были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработать стратегию синтеза новых поперечно-сшитых гидрогелей на основе поли(*N*-изопропилакриламида) (ПНИПАМ-гидрогели), модифицированных иммобилизованными железосодержащими катализическими центрами.
2. Исследовать автоколебательные свойства полученных гидрогелей в колебательной окислительно-восстановительной среде и установить корреляцию между строением лиганда в катализаторе и амплитудой хемомеханического отклика.
3. Изучить возможность использования ионов лантаноидов в качестве катализически активных центров автоколебательной реакции в геле и охарактеризовать морфологические, механические и автоколебательные свойства полученной системы.
4. На основе разработанных подходов получить многофункциональный полимерный гель, сочетающий автоколебательные свойства, индуцируемые колебательной реакцией, со способностью к самовосстановлению.

Научная новизна.

1. Впервые предложена и экспериментально подтверждена гипотеза, согласно которой амплитуда хемомеханических колебаний в ПНИПАМ-гелях, катализируемых комплексами железа, определяется гидрофобно-гидрофильным балансом лиганда в составе иммобилизованного катализатора.
2. Разработана методика синтеза нового класса автоколебательных материалов на основе координационных соединений железа с функционализированными лигандами, обеспечивающими их иммобилизацию в трехмерную полимерную сетку ПНИПАМ.
3. Впервые синтезирован и охарактеризован нерутениевый автоколебательный гель на основе комплекса железа с батоферантролином, демонстрирующий рекордную для данного класса материалов амплитуду механических колебаний.
4. Впервые показана принципиальная возможность создания автоколебательного геля, обладающего уникальной многофункциональностью полученной системы, сочетающей хемомеханический отклик со способностью к самовосстановлению.
5. Разработаны новые методики исследования автоколебательных гелей: метод сканирующей электронной микроскопии без стадии лиофильной сушки для анализа нативной морфологии и программное обеспечение для мониторинга кинетики реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ реакции).

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость заключается в углублении фундаментальных знаний в области химии высокомолекулярных соединений. Работа вносит вклад в понимание

механизмов хемомеханического преобразования энергии в поперечно-сшитых полимерных сетках, содержащих каталитические центры. Установленные закономерности "строение катализатора – структура сетки – функциональное свойство" имеют общенаучное значение для дизайна полимерных материалов с заданными автоколебательными характеристиками. Практическая значимость состоит в разработке новых стратегий синтеза функциональных полимерных материалов. Синтезированные хемомеханические гели представляют собой перспективные "умные" материалы для создания мягких автономных актуаторов и микророботов, не требующих внешних источников электрического тока, хемочувствительных сенсоров и элементов устройств обработки информации, работающих на основе распространения химических волн, а также самовосстанавливающихся функциональных систем, что критически важно для повышения их долговечности и надежности.

Методы исследования. Синтез гидрогелей проводили методами радикальной сополимеризации в растворе в микро- и полумикромасштабе. Методы элементоорганического синтеза использовали для получения функционализированных металлокомплексных мономеров.

Идентификация и характеристика свойств синтезированных соединений выполнена с применением спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, элементного анализа, спектроскопии в УФ и видимой области, спектроскопии комбинационного рассеяния света, СЭМ/ЭДС, потенциометрии, оптической микроскопии, ВЭЖХ, оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых металлокомплексных акриловых мономеров с различными фенантролиновыми и бипиридиновыми лигандами (их молекулярно-массовые, спектральные характеристики).
2. Поперечно-сшитые поли(*N*-изопропилакриламидные) гидрогели, содержащие иммобилизованные железосодержащие каталитические центры, проявляющие хемомеханический отклик в автоколебательной системе.
3. Взаимосвязь между химическим строением лиганда в иммобилизованном металлокомплексном катализаторе и амплитудой периодических хемомеханических деформаций в сшитых поли(*N*-изопропилакриламидных) гидрогелях.
4. Методика одностадийного синтеза многофункционального гидрогеля на основе полиакриловой кислоты и церия(IV), сочетающего свойства

хемомеханического актуатора, способного к автономным циклическим деформациям, со способностью к самовосстановлению.

Высокая степень достоверности представленных результатов определяется использованием современных физико-химических методов.

Апробация результатов исследования осуществлена в публикациях, докладах и выступлениях на следующих конференциях: The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”, 26–30 сентября 2022, Москва; школа-конференция для молодых ученых «Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние», 10-11 ноября 2022, Москва; XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», 3-8 июля 2023, Эльбрус; XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», 4-10 июля 2024, Эльбрус; 26th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (26th ICPOC, 2024), 18-22 августа 2024, Пекин, Китай; VI Всероссийская конференция по органической химии, 23-27 сентября 2024, Москва, 50th World Chemistry Congress (IUPAC 2025) 14-19 июля 2025, Куала-Лумпур, Малайзия.

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 12 печатных работ в научных журналах и в сборниках конференций, из них 4 статьи входят в перечень рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК, в том числе обзорных статей - 2. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Основные результаты исследования вошли составной частью в работы, поддержанные грантами РНФ проект № 22-71-00099, РНФ проект №24-23-00603, из средств Российской федеральной программы академического лидерства «Приоритет 2030» в БФУ имени И. Канта, проект номер 124021400010-7.

Личный вклад автора. Все исследования, проведенные в данной работе, а также участие в научных мероприятиях, выполнялись автором лично, либо при его непосредственном участии. Обработка и обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций проводились совместно с соавторами статей.

Объем и структура диссертации: диссертация состоит из введения; трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем диссертации 129 страниц, включая 10 таблиц, 62 рисунка. Список использованной литературы содержит 138 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности: диссертационная работа по своим целям и задачам, научной новизне,

актуальности исследований, содержанию и методам исследования соответствует пунктам 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и 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» паспорта специальности 1.4.7. -Высокомолекулярные соединения.

Основное содержание работы

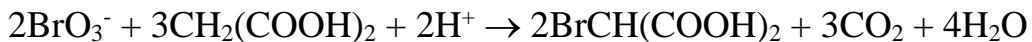
Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения о публикациях и апробации работы.

В Главе 1 **Аналитический обзор литературы: высокомолекулярные системы с автоколебательной функциональностью, индуцируемой колебательными химическими реакциями** представлен комплексный анализ современных научных достижений в области создания и исследования функциональных полимерных материалов, способных к автономным колебательным процессам. Систематизированы и обобщены данные, касающиеся механизмов колебательных редокс-реакций (в частности реакции Белоусова–Жаботинского) и их сопряжения с процессами набухания/сжатия в поперечно-сшитых полимерах. Особое внимание уделено физико-химическим основам хемомеханического преобразования энергии в высокомолекулярных системах, а также стратегиям иммобилизации каталитических центров в полимерную матрицу.

На основе критического анализа литературных данных выявлены ключевые нерешённые проблемы в области разработки нерутениевых систем с автономной автоколебательной функциональностью, что позволило сформулировать цель, задачи, определить объект и предмет настоящего диссертационного исследования в области химии и физики высокомолекулярных соединений.

Под реакцией Белоусова–Жаботинского понимают комплекс химических автокаталитических превращений, содержащий более 80 элементарных реакций. Следует отметить, что поскольку механизм БЖ

реакции до сих пор до конца не изучен, то и механизм работы хемомеханического геля в условиях протекания колебательной окислительно-восстановительной реакции находится в стадии активной разработки. Широко распространенным механизмом БЖ реакции является механизм Филда-Кереша-Нойеса (ФКН), который включает в себя 12 реакций, где HBrO_2 является активатором, а Br^- ингибитором автокатализа. Максимально обобщенно БЖ реакцию можно представить как окисление малоновой кислоты броматом в кислой среде:



В автоколебательной системе полимерный гель - раствор химические волны представляют собой пространственно-временную организацию процесса, при которой периодическое изменение окислительно-восстановительного состояния иммобилизованных в полимерной сетке катализитических центров (например, комплексов железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ или церия $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) распространяется в виде макроскопической области набухания/сжатия и изменения цвета (см. Рисунок 1). В отличие от диффузионных процессов, которые постепенно замедляются, эти волны способны перемещаться на значительные расстояния или существовать продолжительное время, сохраняя постоянную скорость распространения.

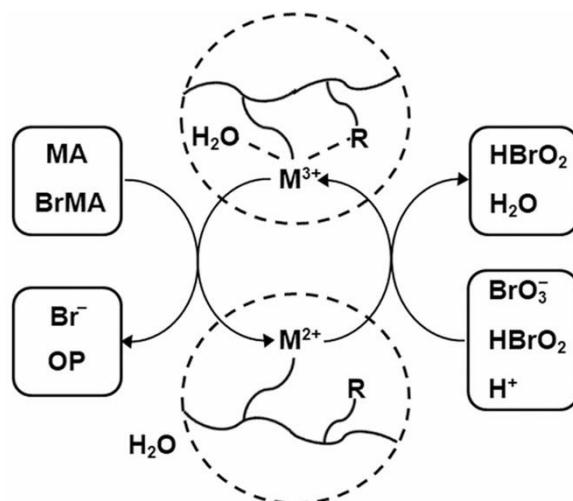


Рисунок 1 – Механизм Филда – Кереша – Нойеса применительно к гелю. Пунктирная линия — это условные границы геля в растворе. М — катализатор, R — фрагмент полимерной цепи, MA — малоновая кислота, BrMA — броммалоновая кислота, OP — другие продукты.

В механизме связи химии и механики необходимо отметить роль двух ключевых процессов – осмотического давления и упругой деформации цепи. Окисление иммобилизованного катализатора увеличивает сродство полимера к растворителю (воде), что повышает осмотическое давление и вызывает набухание (Рисунок 2).

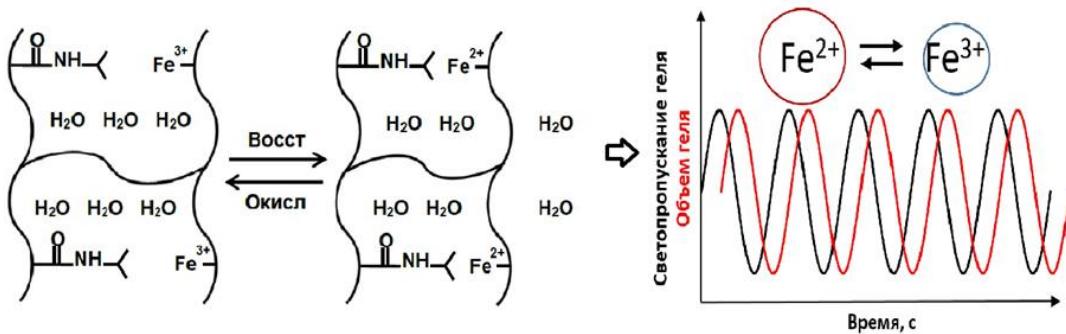


Рисунок 2 – Схематичное изображение процессов, происходящих в хемомеханическом геле на основе поли(*N*-изопропилакриламида) и ферроиновых комплексов железа

Существует также обратная связь между химическими изменениями и механическими. Периодическое изменение равновесной степени набухания полимерной сетки геля изменяет диффузию реагентов внутри сетки, что влияет на координацию химических колебаний через перенос реагентов, осуществление связи химии и механики через перераспределение растворителя, а также участие в генерации направленного движения за счёт асимметричных потоков.

Глава 2 Синтез и исследование свойств сшитых поли(*N*-изопропилакриламидных) гидрогелей, модифицированных железосодержащими катализическими центрами посвящена целенаправленному синтезу и комплексному исследованию нового класса функциональных полимерных материалов - сшитых сополимерных гидрогелей на основе *N*-изопропилакриламида, содержащих ковалентно иммобилизованные координационные соединения железа с производными 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина.

В отличие от предыдущих исследований, в которых для увеличения амплитуды хемомеханического отклика в условиях автоколебательного процесса в основном уделяется внимание составу полимерной матрицы и ее изменению, было решено модифицировать лиганд в катализаторе для возможного увеличения амплитуды хемомеханических колебаний. Модель Флори-Ренера предсказывает, что амплитуда набухания зависит от изменения параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ полимера с растворителем:

$\Delta Q = (\chi_{\text{восст}} - \chi_{\text{окисл}})$, где $\chi_{\text{окисл}}$ (окисленная форма, M^{3+}) влияет на гидрофильность, увеличивая ее, следовательно χ уменьшается; $\chi_{\text{восст}}$ (восстановленная форма, M^{2+}) гидрофобность увеличивается, следовательно χ увеличивается, соответственно гидрофобные лиганды усиливают разницу $\chi_{\text{восст}} - \chi_{\text{окисл}}$, что повышает ΔQ . Кроме того, более гидрофобные лиганды могут стабилизировать свернутые конформации цепи за счет ван-дер-

ваальсовых взаимодействий. В связи с вышесказанным, для решения задачи выявления путей максимизации амплитуды хемомеханического отклика гелей, обладающих автономной автоколебательной функциональностью, была выдвинута гипотеза: изменяя природу лиганда, а именно увеличивая гидрофобность комплекса металла, можно увеличить хемомеханический отклик.

Был синтезирован новый металлокомплексный акриловый мономер, катализирующий колебательную реакцию (выход 80%) (5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(батофенантролин) железа (II) сульфата (Комплекс 4), способный ковалентно встраиваться в полимерную сетку. На его основе получен ряд сшитых гидрогелей, обладающих автоколебательной функциональностью (Рисунок 3). Анализ водопоглощения показал коэффициент набухания до 3500%.

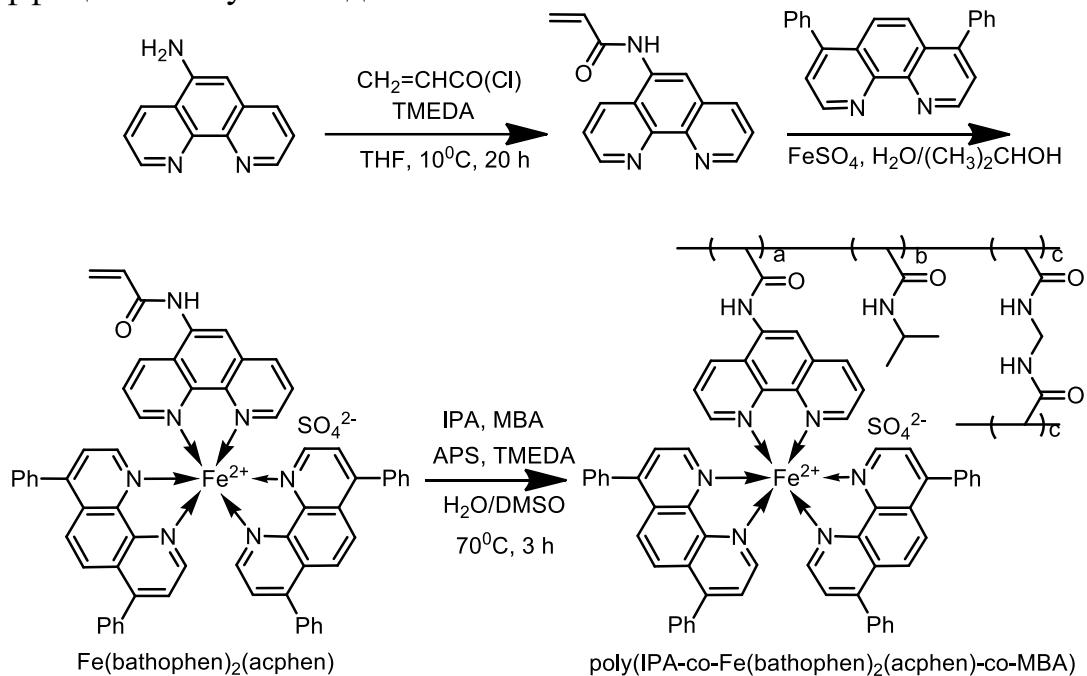


Рисунок 3 – Схема синтеза гидрогеля поли[*N*-изопропилакриламид-со-(5-акриламидо-1,10-фенантролин)бис(батофенантролин) железа (II) сульфат-со-*N,N'*-метиленбисакриламид]. Реагенты и условия: TMEDA – тетраметилендиамин, THF – тетрагидрофуран, DMSO – диметилсульфоксид, IPA – *N*-изопропилакриламид, MBA – *N,N'*-метиленбисакриламид, APS – персульфат аммония

Кинетику хемомеханического отклика измеряли для образцов Геля 1 (Рисунок 4) погруженных в реакционную смесь, содержащую $c(MK) = 0,063$ моль/дм³, $c(NaBrO_3) = 0,084$ моль/дм³, $c(H_2SO_4) = 0,25$ моль/дм³. Концентрации реагентов в растворе были взяты из литературы и оптимизированы экспериментально, для проявления максимального хемомеханического отклика. Образцы демонстрировали автоколебательное

поведение, становясь светлее (темнее) в окисленном (восстановленном) состоянии иммобилизованного металлокомплекса. Длина образца увеличивалась, когда каталитические центры находились в окисленном состоянии, и уменьшалась при их восстановлении; механические колебания геля коррелируют с химическими. Наибольшая амплитуда колебаний (изменения линейного размера геля) наблюдается у геля с содержанием катализатора около 0,7 мольн. % относительно *N*-изопропилакриламида (IPA), что составило 10% (среднее $7\pm3\%$), что существенно выше, чем у полученных ранее сшитых гидрогелей на основе комплексов железа, проявляющих автоколебательный хемомеханический отклик.

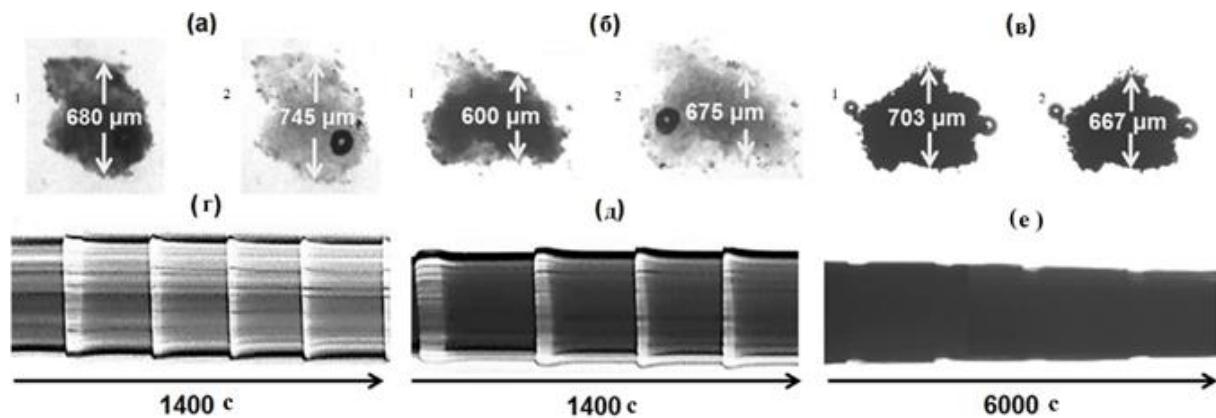


Рисунок 4 – Обратимые макроскопические деформации (набухание/сжатие) образцов гелей в реакционной смеси со следующими концентрациями: $c(\text{МК}) = 0,063 \text{ моль/дм}^3$, $c(\text{NaBrO}_3) = 0,084 \text{ моль/дм}^3$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ моль/дм}^3$. (а) - (в) фотографии и (г) - (е) пространственно-временные графики изменений размеров образцов (а), (г) неподвижно зафиксированных и (б), (д) частично зафиксированных образцов Геля 1, а также (в), (е) частично зафиксированного Геля 4 с каталитическими центрами в (1) восстановленном и (2) окисленном состоянии. Пространственно-временные графики были получены вдоль линий, обозначенных белыми стрелками на снимках, при длине волны 525 нм, вблизи максимума поглощения Комплекса 4. Средний период колебаний составил (г) ~ 290 , (д) ~ 330 и (е) ~ 1500 с. Вертикальные светлые (темные) полосы на пространственно-временных графиках соответствуют окисленному (восстановленному) состоянию каталитических центров

Для исследования нативной надмолекулярной структуры гидрогелей был разработан метод подготовки образцов для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исключающий стадию лиофильной сушки. Ключевым элементом методики является однокамерный протокол, предусматривающий криофиксацию образцов в жидким азоте с последующей их сублимационной сушкой и проведением СЭМ-анализа *in situ*, без промежуточного контрастирования и переноса между установками. Разработанный подход позволил минимизировать артефакты, связанные с

коллапсом поровой структуры, и получить репрезентативные данные о морфологии полимерной сетки в состоянии, близком к равновесному.

Для определения влияния природы лиганда на хемомеханические свойства гелей на основе производных ферроина, способных ковалентно связываться с полимерной сеткой, были синтезированы катализитически активные в колебательной реакции гетеролептические Комплексы 1-4: бис(2,2'-бипиридин)(5-акриламидо-1,10-фенантролин) железа(II) сульфат [= Fe(бипи)₂(акфен)] (Комплекс 1, выход 46%), бис(1,10-фенантролин)(5-акриламидо-1,10-фенантролин) железа(II) сульфат [= Fe(фен)₂(акфен)] (Комплекс 2, выход 81%), бис(4,4'-диметил-2,2'-бипиридин)(5-акриламидо-1,10-фенантролин) железа(II) сульфат [= Fe(дмбипи)₂(акфен)] (Комплекс 3, выход 76%), бис(батофенандролин)(5-акриламидо-1,10-фенантролин) железа(II) сульфат [= Fe(батофен)₂(акфен)] (Комплекс 4, выход 80%) (Рисунок 5). Идентификация полученных соединений проводилась с помощью ПМР и масс-спектрометрии.

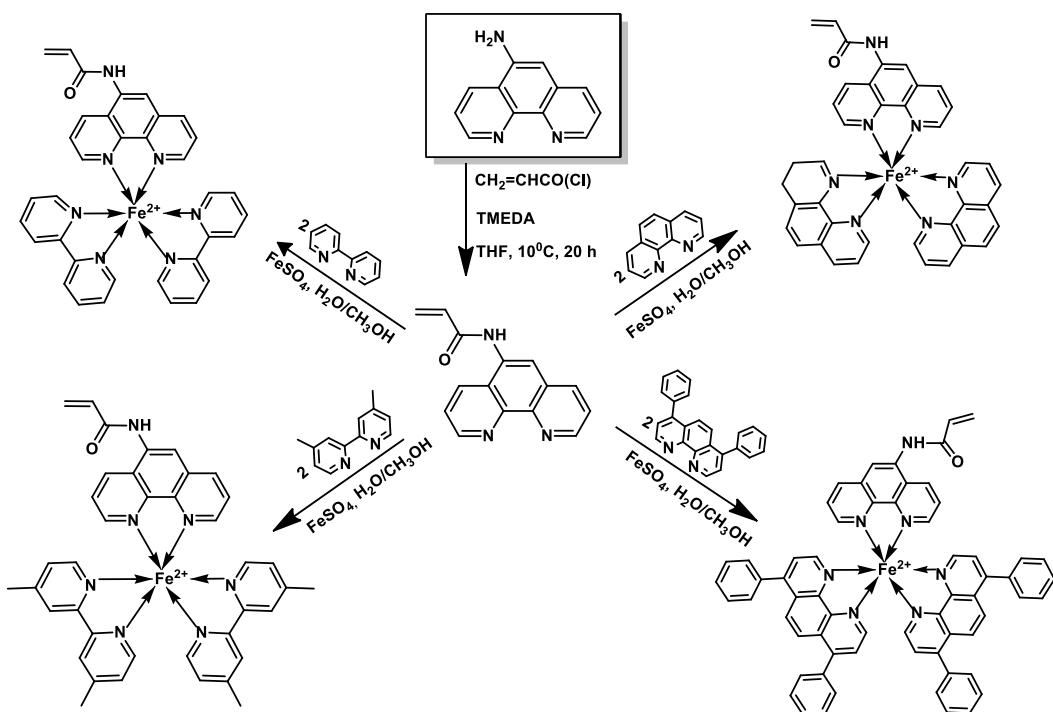


Рисунок 5 – Схема синтеза катализитически активных в колебательных окислительно-восстановительных реакциях комплексных соединений. Реагенты и условия: TMEDA – тетраметиленэтилендиамин, THF – тетрагидрофуран

Далее были синтезированы Гели 3.1-3.4 (Рисунок 6), допированные полученными катализаторами. Гели исследовали также, как и гель на основе Комплекса 4. На Рисунок 7 показаны графики зависимости изменения площади образцов и интенсивности (что сопряжено с изменениями в электронных спектрах поглощения катализитического центра) во времени.

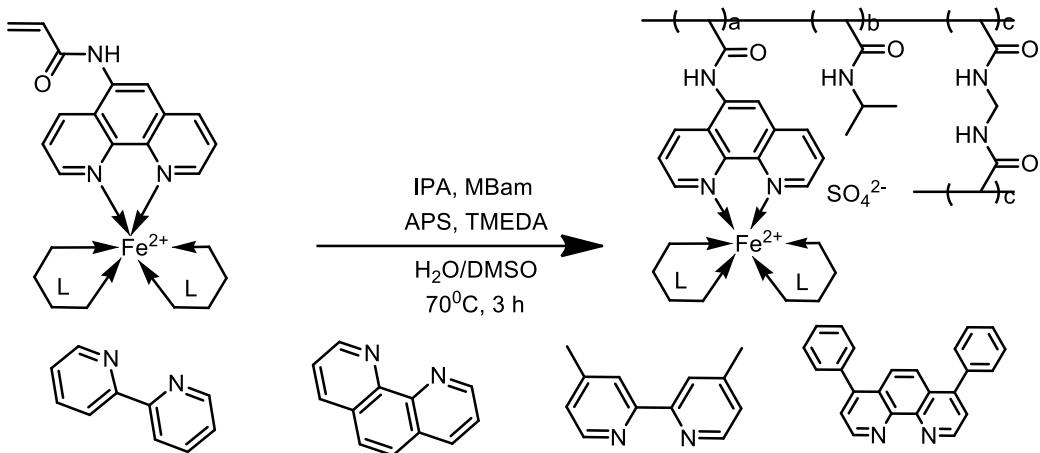


Рисунок 6 – Схема синтеза гелей на основе полученных катализически активных в колебательных окислительно-восстановительных реакциях комплексных соединений. Реагенты и условия: TMEDA – тетраметиленэтилендиамин, IPA – *N*-изопропилакриламид, MBam – *N,N'*-метиленбисакриламид, APS – аммония персульфат, DMSO – диметилсульфоксид

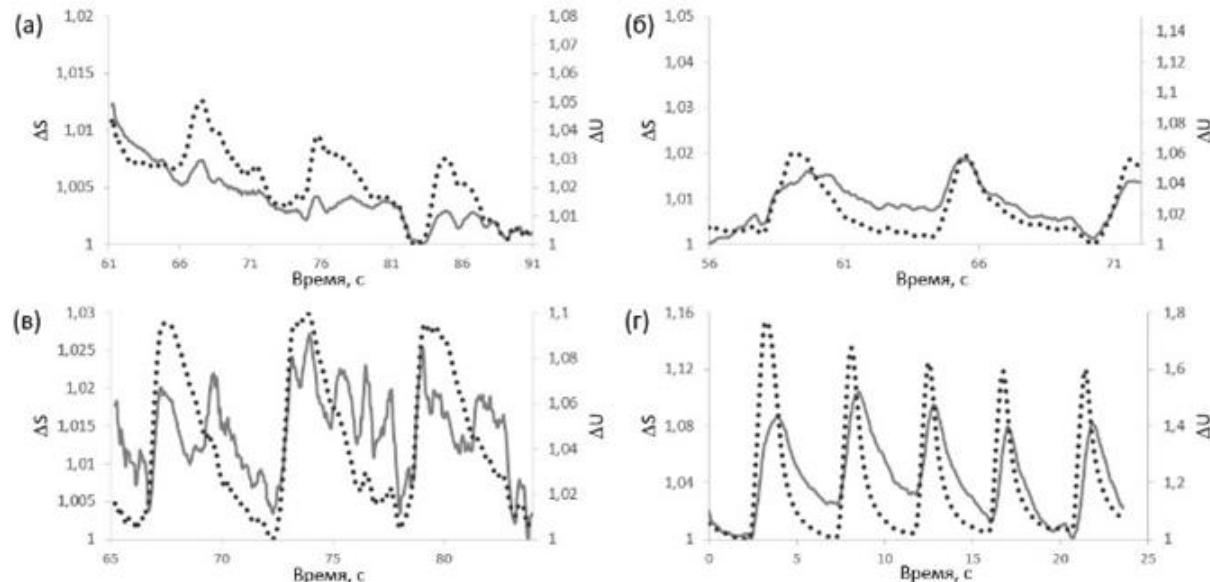


Рисунок 7 – Зависимость изменения площади образцов гидрогелей поли(*N*-изопропилакриламида) ΔS и интенсивности ΔU во времени для образцов: (а) Геля 3.1; (б) Геля 3.2; (в) Геля 3.3; (г) Геля 3.4. Реакционная смесь состава: $c(\text{МК}) = 0,063 \text{ моль/дм}^3$, $c(\text{NaBrO}_3) = 0,084 \text{ моль/дм}^3$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ моль/дм}^3$

Далее были получены расчетные данные по гидрофобности LogP для лигандов с помощью ПО ChemDraw. После были смоделированы ClogP для Комплексов 1-3, показавшую корреляцию между увеличением гидрофобности лиганда и гидрофобности комплекса, включающего в себя 2 части данного лиганда и одну часть 5-акриламидо-1,10 – фенантролина. Для

достоверности были получены данные по моделированию гидрофобности $Consensus\ LogP_{o/w}$ полученных катализаторов с помощью программного обеспечения SwissAdme (Рисунок 8).

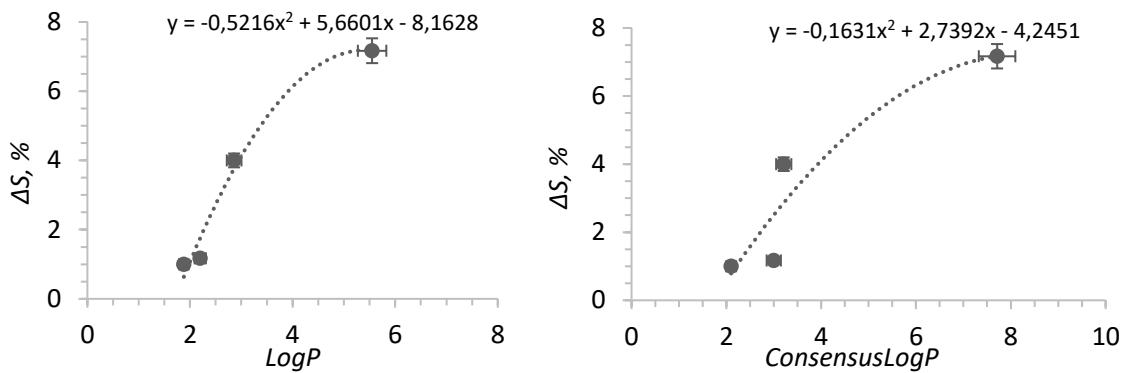


Рисунок 8 – Зависимость относительного изменения площади образца от гидрофобности лиганда в составе иммобилизованного катализатора (слева), от смоделированной гидрофобности иммобилизованного катализатора (справа). Маркеры показывают доверительный интервал

Исследуемые образцы были проанализированы с помощью уже описанного метода СЭМ (Рисунок 9). На основе анализа статистики распределения размеров пор были построены гистограммы распределения и диаграммы, отображающие среднее значение с доверительным интервалом 5–95 % (Рисунок 10). Для количественной характеристики механических свойств полученных гелей были проведены испытания на одноосное сжатие, по результатам которых определен модуль Юнга и рассчитана молекулярная масса между узлами сшивки в рамках фантомной модели. Все образцы при малых нагрузках демонстрировали линейную зависимость возникающего напряжения от деформации. Анализ степени набухания не выявил существенных различий в гидрогелях. Средние значения (E) со стандартными отклонениями (STD), а также средние значения коэффициента степени набухания (%) приведены в Таблице 1.

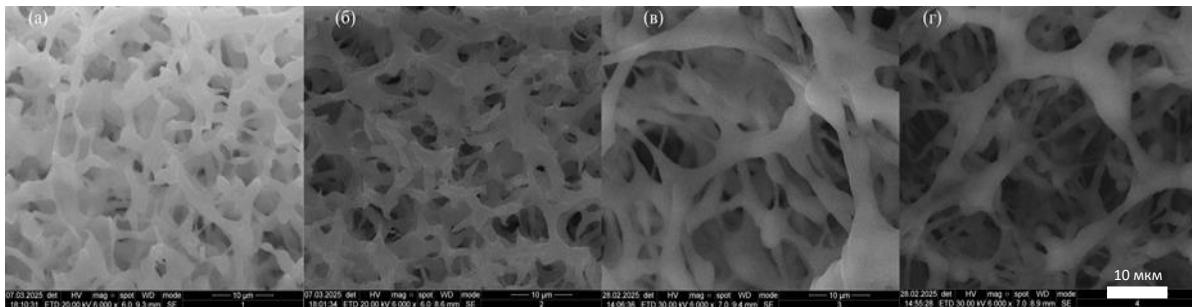


Рисунок 9 – СЭМ изображения гелей поли(Н-изопропилакриламида) на основе катализаторов (расположены слева направо в порядке увеличения гидрофобности): (а) Гель 3.1; (б) Гель 3.2; (в) Гель 3.3; (г) Гель 3.4

Таблица 1 – Модули упругости полученных гидрогелей (модули Юнга) (Па) и степень набухания по массе (%), молекулярная масса между узлами сшивки (phantomная модель, $f = 4$), процент пор, наблюдаемых на поверхности образцов гелей, толщина полимерных нитей

Параметр/Гель	Гель 3.1	Гель 3.2	Гель 3.3	Гель 3.4
E (Pa)	1937	1682	1135	668
STD	264	236	157	87
α (%)	3450 (3320-3580)	4020 (3630-4407)	3360 (3263-3454)	3160 (3343-2978)
M_c (кДа)	$15,8 \pm 2,2$	$14,9 \pm 2,6$	$27,9 \pm 3,9$	$46,2 \pm 0,7$
Поры (%)	44,9	40,3	>60	47,8
l (мкм)	0,36-5	0,32-3,5	0,52-8,5	0,2-1,3

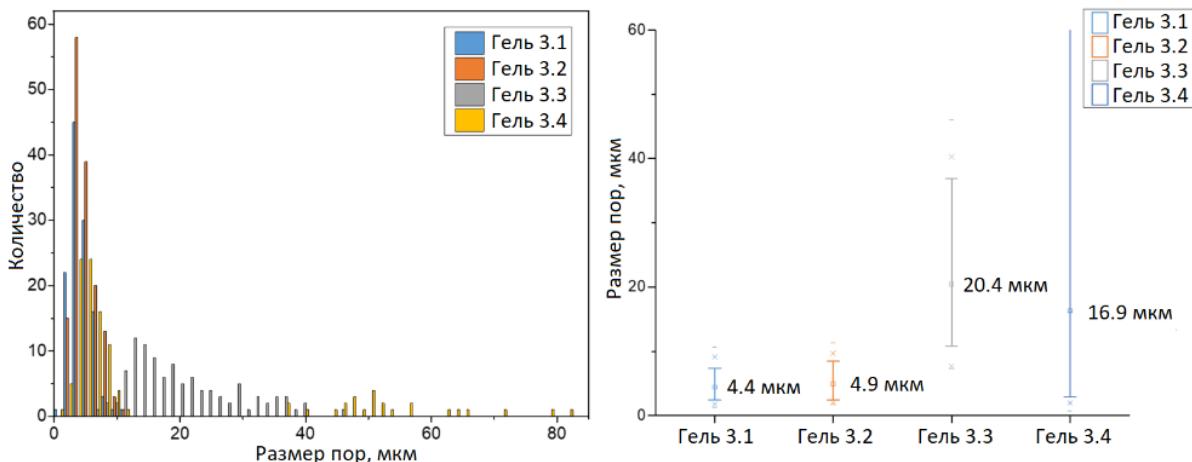


Рисунок 10 – Гистограмма распределения пор по размерам для образцов гелей (слева); Диаграмма, отображающая среднее значение размеров пор полученных гидрогелей (справа)

Среди образцов Гель 3.1 обладает наибольшими упругими свойствами и демонстрирует высокую эластичность, при этом образец Геля 3.4 обладает противоположными параметрами, что отражается в значении его модуля упругости. Как видно, гель с более высоким модулем упругости показал меньшую амплитуду химико-механических колебаний, что согласуется с ранее полученными результатами.

В Главе 3 Синтез и исследование многофункционального гидрогеля на основе полиакриловой кислоты и ионов церия(IV) представлены результаты синтеза и исследования геля полиакриловая кислота/Ce⁴⁺, сочетающего свойства автономного хемомеханического актуатора со способностью к самовосстановлению. Ранее уже поднималась актуальность задачи улучшения свойств хемомеханических материалов, таких как способность сохранять форму во времени. Способом решить данную задачу может быть создание самовосстанавливающихся материалов. В контексте будущего создания элементов нейроморфного устройства внимание было сосредоточено на разработке гидрогелей, обладающих сочетанием свойства автономного хемомеханического актуатора и свойств самовосстановления, что улучшает их способность сохранять форму и размер элемента в течение длительного периода времени. При решении этой задачи, необходимо было учитывать несколько аспектов. Во-первых, следовало выявить соединения лантаноидов, проявляющие каталитические свойства в колебательных системах. Во-вторых, важно было зафиксировать наличие или отсутствие автоколебательной реакции в различных субстратах. В-третьих, необходимо было выбрать основу полимерной матрицы гидрогеля, обеспечивающую способность материала к самовосстановлению. Наконец, требовалось иммобилизовать эффективной методикой катализатор в выбранную полимерную сетку.

В поисках возможности придания автоколебательным гелям утилитарных свойств, был проведен скрининг каталитической активности редкоземельных металлов и их комплексных соединений в колебательных реакциях. Исходя из результатов предыдущих исследований, решено было остановиться на щавелевой, малоновой и лимонной кислотах как легкодоступных субстратах. При проведении данного скрининга оптическую установку использовать было нецелесообразно, спектры поглощения ионов-лантаноидов заходят в область ИК излучения. Поэтому внимание было сосредоточено на потенциометрических методах исследования колебательных реакций. Разработана программа для ЭВМ, позволяющая регистрировать и записывать в удобном табличном виде данные разности потенциалов одновременно четырех электродов. Концентрации реагирующих веществ во всех случаях подбирались

экспериментально на основе литературных данных. В конце каждого эксперимента были добавлены ионы церия в виде сульфата церия (IV) и цериево-аммонийного нитрата (ЦАН) (Рисунок 11).

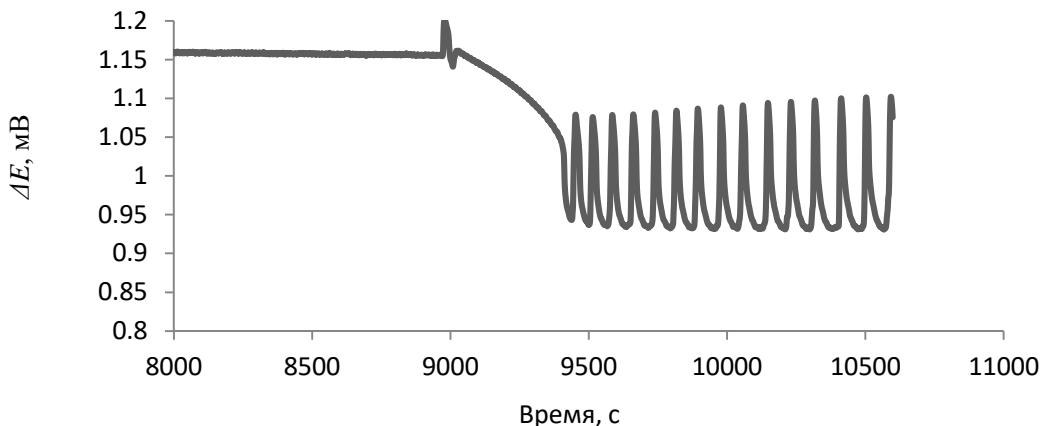


Рисунок 11 – Колебания окислительно-восстановительного потенциала раствора состава: $c(C_6H_8O_7) = 0,6$ моль/дм 3 , $(NaBrO_3) = 0,08$ моль/дм 3 , $(CeSO_4) = 0,001$ моль/дм 3 , $(H_2SO_4) = 1$ моль/дм 3 (субстрат лимонная кислота)

Катализическая активность в колебательной реакции не была обнаружена для проверенных ионов лантаноидов и их комплексных соединений, что согласуется с их неспособностью к обратимым окислительно-восстановительным переходам в условиях эксперимента. Исключением явились ионы церия (Ce^{3+}/Ce^{4+}), которые проявили выраженную катализическую активность и были выбраны для дальнейших исследований.

В качестве полимерной матрицы для создания хемомеханической системы был выбран полиэлектролит на основе поликариловой кислоты (ПАК), что обусловлено его выраженной чувствительностью к pH-среде и способностью к самовосстановлению за счет рекомбинации водородных и ионных связей. В ходе разработки метода синтеза было подтверждено, что введение ионов Ce^{4+} в форме сульфата ингибирует радикальную полимеризацию акриловой кислоты (Рисунок 12 б). Данная проблема была решена путем использования ЦАН, который, выступая в роли сильного одноэлектронного окислителя, не подавляет процесс формирования полимерной сетки. Методом радикальной сополимеризации в водной среде синтезирован гидрогель составом: акриловая кислота (2,5 моль/дм 3), сивающий агент N,N' -метиленбисакриламид (0,01 моль/дм 3) и соинициатор и одновременно источник катализически активных центров ЦАН (0,05 моль/дм 3). Оптимальные концентрации компонентов подобраны экспериментально с целью получения сшитого гидрогеля с заданным

комплексом свойств: высокой эластичностью, способностью к автономным циклическим деформациям и самовосстановлению.

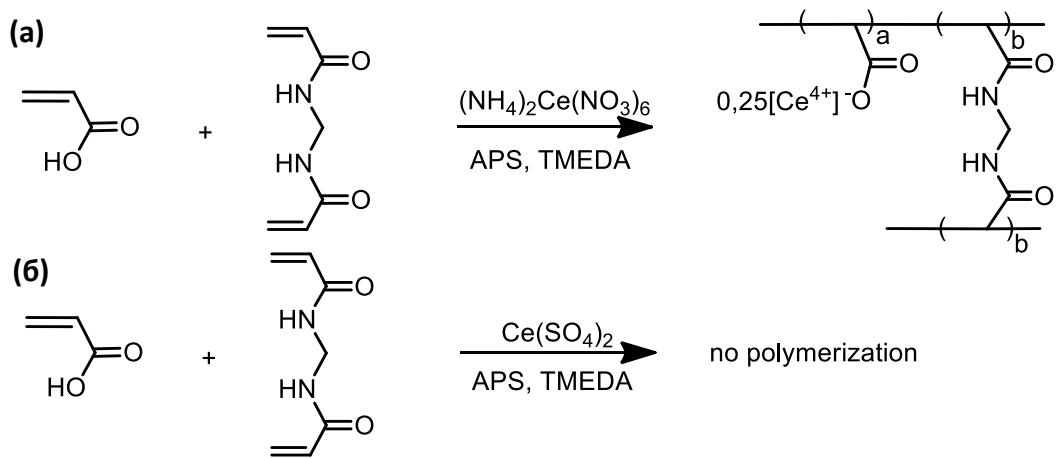


Рисунок 12 – (а) Ингибирование полимеризации акриловой кислоты в присутствии сульфата церия (IV); (б) Схема получения гидрогеля ПАК/Се⁴⁺. APS – аммония персульфат, TMEDA – *N,N,N',N'* - тетраметилэтилендиамин, H₂O, 40 °C, 1 ч, Ar

В результате одностадийной радикальной сополимеризации был получен спицкий гидрогель на основе полиакриловой кислоты, модифицированный ионами церия(IV) (ПАК/Се⁴⁺) (Рисунок 12а). Анализ морфологии методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Рисунок 13) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) подтвердил формирование гетерогенной структуры с включениями, обогащенными церием. Химическое строение и состав полученного полимерного материала охарактеризованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, ЯМР ¹H и ¹³C.

Функциональные характеристики гидрогеля исследованы в условиях колебательной окислительно-восстановительной системы. Образцы геля ($1,2 \times 0,7$ мм) помещали в реакционную среду, содержащую малоновую кислоту (0,065 моль/дм³), бромат натрия (0,084 моль/дм³) и серную кислоту (0,8 моль/дм³). Диффузия реагентов в объем полимерной сетки инициирует колебательный химический процесс, сопровождающийся периодическим изменением степени окисления иммобилизованных ионов церия Ce⁴⁺/Ce³⁺. Данные окислительно-восстановительные переходы вызывают циклическое протонирование/депротонирование карбоксильных групп полимерной матрицы и обратимое изменение плотности ионных сшивок, что в совокупности обуславливает автоколебательный хемомеханический отклик материала.

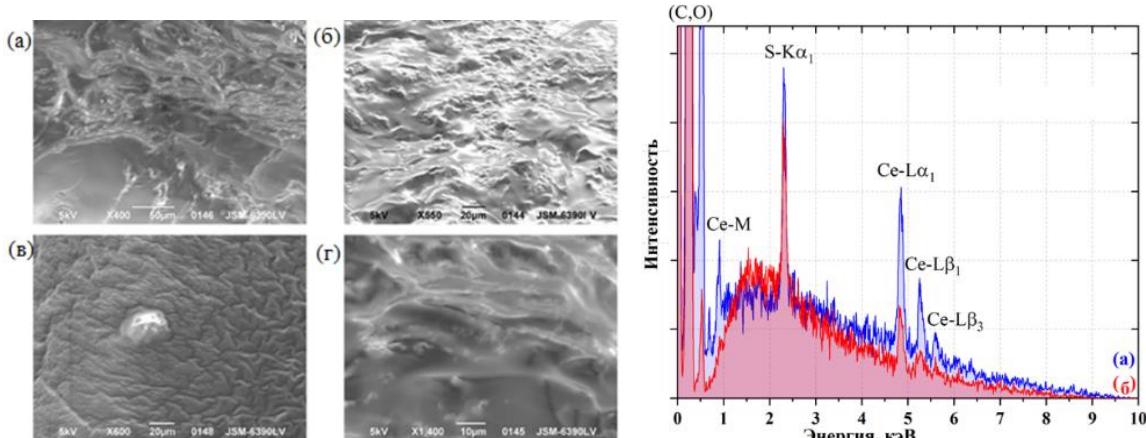


Рисунок 13 – Морфология гидрогелей (слева): (а) Нижняя часть; (б) Верхняя часть; (в) Гетерогенное включение крупным планом; (г) Включения, содержащие ионы церия. Энергодисперсионные спектры (справа). Синий цвет (а) – гетерогенное включение; красный (б) – основная часть образца

Наблюдения демонстрируют автоколебательный характер деформации образца, проявляющийся в периодическом плавном смещении с последующим резким возвратом в исходное положение (Рисунок 14). Установленная циклическая механическая отклика, сопряженная с химическими колебаниями, подтверждает перспективность использования данных материалов в качестве активных элементов систем химической передачи информации.

Полученные реологические данные согласуются с наблюдаемым поведением: после пяти циклов нагрузка-разгрузка при сжатии образцы сохраняют стабильный характер кривых "напряжение-деформация" (Рисунок 14, Таблица 3). Наблюданное незначительное отклонение механических характеристик обусловлено релаксационными процессами в полимерной сетке, связанными с перераспределением растворителя при циклическом деформировании.

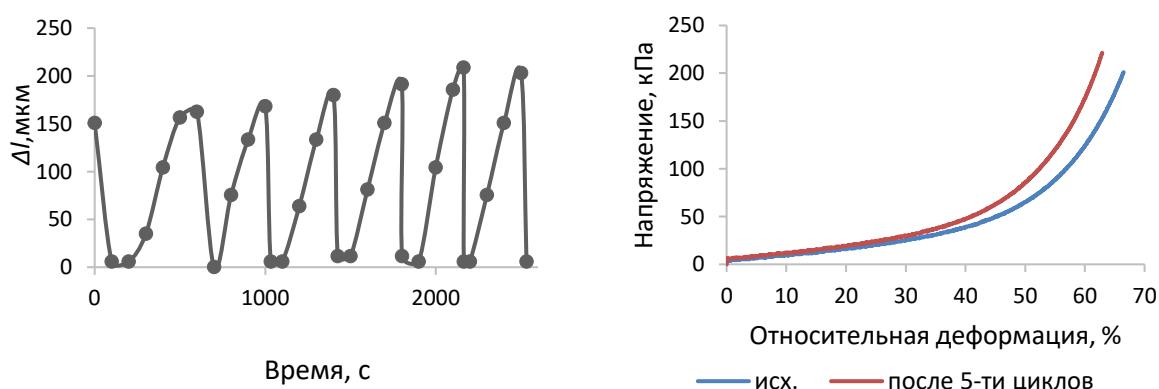


Рисунок 14 – Зависимость отклонения образца геля, функционирующего автономно, от начального положения во времени при протекании колебательной

окислительно-восстановительной реакции, средний период $T = 480$ с (слева). Кривые «напряжение/относительная деформация» для образцов гидрогеля: исходный образец и после пяти циклов сжатия (справа)

Таблица 2 – Результаты испытаний, рассчитанные с 95%-ой доверительной вероятностью

Тип образца	Напряжение при $\varepsilon = 40\%$, σ_{40} , кПа	Напряжение при сжатии, σ_{max} , кПа	Относительная деформация при сжатии, ε_{max} , %	Начальный модуль упругости, E_o , кПа
Исходный образец	39±4	202±22	67±6	97±7
После 5-ти циклов сжатия	47±5	221±25	63±5	103±9

Полученный гидрогель на основе полиакриловой кислоты демонстрирует сочетание автономного хемомеханического отклика со способностью к самовосстановлению, что характерно для полиэлектролитных систем с динамическими поперечными связями. Установлено, что иммобилизация ионов церия(IV) в полимерную матрицу в ходе синтеза не ингибирует процесс самовосстановления. Экспериментально подтверждено, что разделенный образец геля (3×1 см) полностью восстанавливает структурную целостность и механические свойства в течение 120 минут (Рисунок 15).

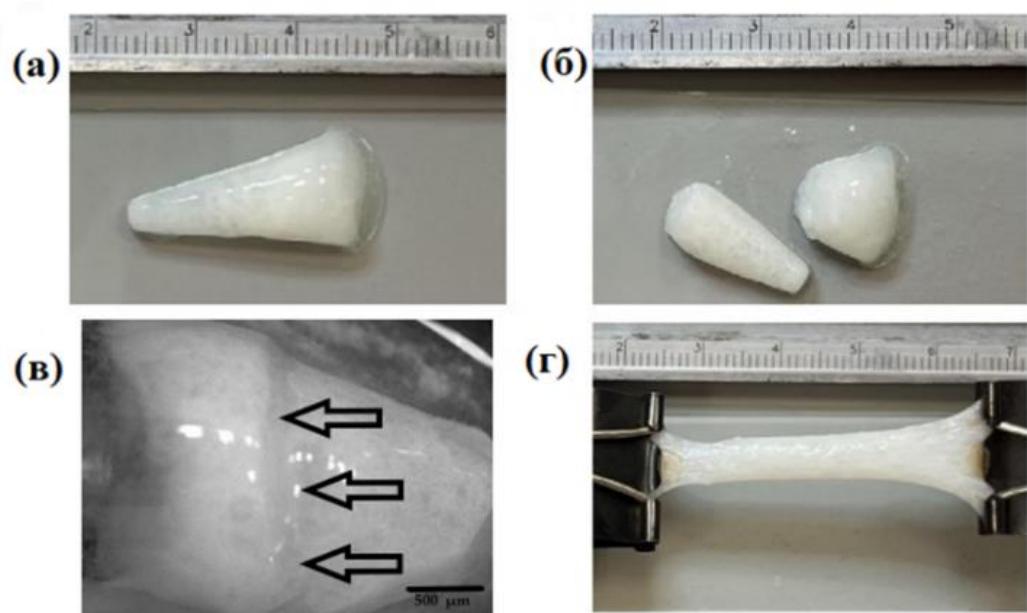


Рисунок 15 – Свойство самовосстановления гидрогеля полиакриловая кислота/ Ce^{4+} . (а) Целый образец; (б) Разрезанный образец; (в) Изображение места

надреза образца гидрогеля через 120 минут, полученное в оптическом микроскопе без увеличения; (г) Максимально растянутый (до разрыва) образец

Наблюдаемый эффект самовосстановления обусловлен динамическим характером координационных связей в полимерной сетке, обеспечивающим рекомбинацию разорванных участков. Таким образом, синтезированный многофункциональный гидрогель демонстрирует потенциал для создания долговечных автономных мягких актуаторов и сенсоров.

Выводы

1. Получен и охарактеризован ряд автоколебательных материалов на основе сшитых поли(*N*-изопропилакриламидных) гидрогелей, включающих иммобилизованные железосодержащие каталитические центры с лигандаами различной гидрофобности (батоферандролин, 1,10-ферандролин, 2,2'-бипиридин и его производные). Показано, что амплитуда периодических хемомеханических деформаций поли(*N*-изопропилакриламидных) сеток, вызываемых редокс-процессами, линейно возрастает с увеличением гидрофобности лиганда в иммобилизованном металлокомплексе. Этот эффект приводит к рекордному для нерутиневых систем значению амплитуды колебаний ~10% для комплекса железа с батоферандролином.
2. Предложена методика одностадийного синтеза многофункционального гидрогеля на основе полиакриловой кислоты и ионов Ce⁴⁺, сочетающего свойства хемомеханического актуатора, способного к автономным циклическим деформациям, со способностью к самовосстановлению.
3. Предложена новая методика подготовки образцов гидрогелей для сканирующей электронной микроскопии, исключающая стадию лиофильной сушки и позволяющая анализировать нативную морфологию гидрогелей. Разработано программное обеспечение для мониторинга кинетики автоколебательных химических процессов.

Список опубликованных работ:

Статьи в рецензируемых журналах (Scopus), рекомендованных ВАК:

1. Lagunova, O. V. Triple-crosslinked self-propelled hydrogel with self-healing properties: preparation and characteristics / O. V. Lagunova, G. O. Molokanov, O. A. Dikaia, P. V. Shvets, A. Yu. Goikhman, E. G. Chupakhin // Mendeleev Commun. – 2025. – № 35 (3). – С. 359-361.

2. **Lagunova, O. V.** Non-ruthenium catalysts based self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction / O. V. Lagunova, E. G. Chupakhin, I. L. Mallphanov // Pure Apple. Chem. – 2025. – С. 1-16.
3. Мальфанов И. Л. Автономные автоколебательные хемомеханические гели: последние достижения и перспективы развития / И. Л. Мальфанов, Е. Г. Чупахин, **О. В. Лагунова**, А. И. Лаврова // Успехи химии. – 2025. – Т. 94 (11). – С. 51-91.
4. **Lagunova, O. V.** Fe(bathophen)₂(phen)-based self-oscillating gel driven by the Belousov–Zhaborinsky reaction / O. V. Lagunova, V. K. Vanag, I. L. Mallphanov // Mendeleev Commun. – 2023. - №33 (5). - С. 686–688.

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2024665748. Регистрация каталитической активности по данным разности потенциалов электродов в процессе химической реакции, протекаемой в растворе / **О. Лагунова**, П. С. Смелов (RU); правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта». – № 2024664612 ; заявл. 25.06.2024 ; опубл. 05.07.2024. – 1 с.

Тезисы конференций

1. **Lagunova, O. V.** Synthesis and investigation of chemomechanical gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction: insights into ligand influence / O. V. Lagunova, P. S. Smelov, I. L. Mallphanov, A. V. Sychev, E. G. Chupakhin// 50th World Chemistry Congress (IUPAC2025). – 2025, Куала-Лумпур. – С. 84
2. **Lagunova, O.** Self-propelled properties of self-healing hydrogel based on polyacrylic acid/Ce⁴⁺ / O. Lagunova, E. Chupakhin // 26th IUPAC International Conference on physical organic chemistry. – 2024, Пекин. – С. 237
3. **Лагунова, О. В.** Нерутениевые автоколебательные гели, приводимые в действие реакцией Белоусова-Жаботинского / О. В. Лагунова, Е. Г. Чупахин// Сборник тезисов конференции VI Всероссийской конференции по органической химии. - 2024, Москва. – С. 130.
4. **Лагунова, О. В.** Новый метод синтеза полимера полиакриловая кислота/Ce⁴⁺, проявляющего самоходные свойства при протекании реакции Белоусова-Жаботинского / О. В. Лагунова, Е. Г. Чупахин// Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. – 2024, Нальчик. – 174 с.
5. Sychev, A. V. A new method for studying the structure of chemo-mechanical gels used as smart materials / A.V. Sychev, **O.V. Lagunova**, I.L. Mallphanov, A.I. Lavrova // IEEE 7th Scientific school dinamics of complex networks and their applications (DCNA). – 2023, Калининград. – С. 264-266.

6. **Лагунова, О. В.** Создание полимерных материалов для нейроморфных сетей микроосцилляторов, работающих на основе реакции Белоусова-Жаботинского / О. В. Лагунова, И. С. Прокуркин, И. Л. Мальфанов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции. – 2023, Нальчик. – 238 с.
7. **Лагунова, О. В.** Дизайн автоколебательных гелей на основе нового катализатора реакции Белоусова-Жаботинского / О. В. Лагунова, И. Л. Мальфанов, И. С. Прокуркин// Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние: Книга тезисов школы-конференции для молодых ученых. – 2022, Москва. – С. 36.
8. Mallphanov, I. L. Self-oscillating gel based on new catalyst for the Belousov-Zhabotinsky reaction / I. L. Mallphanov, V. K. Vanag, I. S. Proskurkin, **O. V. Lagunova** // Advances synthesis and complexing: сборник тезисов шестой Международной научной конференции. – 2022, Москва. – Р. 201.

Лагунова Ольга Владимировна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЩИТЫХ ПОЛИ(Н-
ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДНЫХ) И ПОЛИАКРИЛАТНЫХ
ГИДРОГЕЛЕЙ С АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 02.12.2025 г.
Формат 60×90 1/16. Усл. печ. л. 1,5
Тираж 100 экз. Заказ 131

Отпечатано в Полиграфическом центре
Балтийского федерального университета им. И. Канта
236001, г. Калининград, ул. Гайдара, 6