

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Исуповой Залины Юрьевны

«Водорастворимые металлокомплексы акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Интерес к металлокомплексным полимерам, вызван широкими возможностями их практического применения, например, в медицине, фармации, биотехнологии и т.д. Существует значительное число работ, посвященных синтезу и изучению соединений полиэлектролитов с различными металлами. В то же время практически отсутствуют систематические исследования металлокомплексных полимеров акрилатных производных гуанидина и их композитов на основе диальдегидцеллюлозы с ионами железа и магния, что ограничивает понимание фундаментальных закономерностей их поведения и затрудняет определение перспектив их практического применения.

Диссертационная работа Исуповой З.Ю. «Водорастворимые металлокомплексы акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе» является фундаментальным исследованием, в котором представлены экспериментальные результаты исследования, полученные в ходе синтеза и изучения акрилатных производных гуанидина и их композитов на основе диальдегидцеллюлозы с двухзарядными ионами железа и магния. В связи с вышеизложенным **актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость** не вызывают сомнений. В работе аргументировано обосновывается целесообразность экспериментального исследования металлокомплексных полимеров акрилата и метакрилата гуанидина с ионами Fe^{2+} и Mg^{2+} , полученных методами радикальной полимеризации и смешения.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы (182 наименования). Работа изложена на 136 страницах, содержит 68 рисунков и 10 таблиц.

Во **введении** автор дает обоснование актуальности проблемы, формулирует цель и основные задачи исследования, научную новизну полученных результатов, а также возможные области их применения.

Первая глава представляет литературный обзор, в котором подробно освещены вопросы, связанные с имеющимися к настоящему времени литературными данными, посвященными синтезу и свойствам гуанидинсодержащих полиэлектролитов, целлюлозе и ее модификациям, композиционным материалам и металлополимерным соединениям. Последовательность в изложении, логичность и четкость в написании литературного обзора и формулировка задач исследования однозначно свидетельствует о понимании автором стоящих перед ним проблем в изучаемой области и его высоком творческом потенциале. Рассматриваемая глава имеет самостоятельную ценность и представляет несомненный интерес для исследователей, занимающихся изучением металлокомплексных полиэлектролитов. В конце литературного обзора сформулировано заключение, которое определило цель настоящей диссертационной работы.

Третья глава соответствует экспериментальной части, в которой приведены методики синтеза используемых в работе мономеров, полимерных акрилатных производных гуанидина и их композитов с ионами железа (II) и магния методами радикальной полимеризации и смешения. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных приборов и физико-химических методов анализа, среди которых дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая (растровая) микроскопия, рентгенофазовый и рентгено-флюоресцентный анализ, ИК-спектроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия.

Третья глава является основной в диссертации, в ней представлены результаты исследований и проведен их анализ.

В *первой* части третьей главы приведены механизмы и условия синтеза металлокомплексных полимеров ионов железа и магния с акрилатными полигуанидинами и целлюлозными композитами.

Вторая, третья и четвертая части третьей главы посвящены непосредственно исследованиям структуры металлокомплексных полимеров и их композитов и влиянию pH среды на процесс образования металлокомплексов. Подробно обсуждены данные ИК-спектроскопии полученных соединений. Доказано, что основной механизм образования металлокомплексных полимеров связан с внутри- и межмолекулярной координацией ионов металлов с атомами кислорода карбоксилат-иона и атомом азота гуанидинового фрагмента. В случае композитных металлокомплексков в образовании координационной связи участвует еще и ОН-группа диальдегидцеллюлозы. Для исследования содержания и распределения ионов металлов в металлокомплексных полимерах в *пятой* части главы автор приводит результаты различных физико-химических методов.

Поскольку ионы железа (+2) весьма нестабильны и легко окисляются в зависимости от условий среды, автором было закономерно исследовано химическое состояние атомов железа в полученных соединениях. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было изучено химическое состояние ионов железа в полученных продуктах. Так, в композитных соединениях синтезированных методом радикальной полимеризации железо преимущественно находится в степени окисления +2. Вероятно, это связано с наличием в системе альдегидных групп, которые препятствует окислению железа до степени окисления +3.

Особое внимание автор уделил термо- и теплофизическим исследованиям синтезированных полимеров. Для этого в работе используются методы термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, представленные в *седьмой* части главы. В результате анализа полученных результатов

автор приходит к заключению, что строение гуанидинового фрагмента влияет на степень стабилизации ионов металлов.

В *восьмой* части третьей главы проанализованы результаты исследования антимикробных свойств исходных полимеров и полученных металлокомплексов и установлено их перспективность для биомедицинского применения.

В *заключительной* части третьей главы автором исследована скорость высвобождения ионов железа из синтезированных металлокомплексов. Показано, что полнота высвобождения биогенного металла из полимерного носителя составила порядка 75%, что значительно выше, чем у известных препаратов для лечения железодефицитной анемии, биодоступность которых не превышает 40%.

При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний. Основные из них я считаю целесообразным отметить

1. К сожалению, в работе не представлены данные о молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению полученных полимеров и композитов на их основе. Представляет несомненный интерес влияние этих характеристик на свойства композитных материалов и получаемых металлокомплексов.

2. На снимках рентгеновского микроанализа (рис. 45, 46) показано наличие серы в полученных металлокомплексах, при этом в подробном описании ИК-спектров и схеме предполагаемой структуры (рис. 29) не представлено ее наличие.

3. На стр. 97 текста диссертации отмечается, что как и в случае с исходными акрилатными полигуанидинами ПАГ и ПМАГ, большее содержание металлической фазы наблюдается в композитах, полученных смешением в водном растворе. Вместе с тем, как следует из текста диссертации в случае получения композитов радикальной полимеризацией концентрация солей металлов не превышала 1%, а в случае получения композитов смешением соотношение составляло

1:1. Возможно ли, что увеличение доли содержания металлов в композитах полученных смешением обусловлено этим?

4. На рис. 67 по оси ординат следовало указать относительную потерю массы воды в результате дегидратации или же привести массу образца, подверженного нагреванию.

5. К сожалению, в работе не приводится обсуждение результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, которая дает информацию о температурах стеклования и плавления полученных автором полимеров.

Однако указанные замечания не снижают научную значимость полученных диссертантом результатов и не влияют на положительную оценку работы.

В целом диссертационная работа Исуповой Залины Юрьевны «Водорастворимые металлокомплексы акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе» представляет собой завершенное систематическое исследование, в котором изложены научно-обоснованные решения синтеза и исследования новых металлокомплексных полимеров акрилатных производных гуанидина и их композитов на основе диальдегидцеллюлозы. Полученные в работе результаты, несомненно, должны найти практическое приложение, так как являются перспективными для создания новых высокоэффективных макромолекулярных лекарственных препаратов нового поколения.

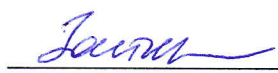
Результаты и выводы диссертации достоверны, научная новизна и практическая значимость очевидны, результаты работы опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК, и апробированы на конференциях различного уровня, автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Исуповой З.Ю. «Водорастворимые металлокомплексы акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе» по **актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической**

значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., с изменениями постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и положениям паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

 Зайцев Сергей Дмитриевич
25 октября 2018 г.

603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Телефон: (831) 4623235
E-mail: szay@inbox.ru

