

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. ректора

Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

д.х.н., профессор РАН

Мажуга А.Г.

2018 г



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) на диссертационную работу 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

В современной химии высокомолекулярных соединений большое внимание уделяется проблеме создания водорастворимых биологически активных полимерных металлокомплексов. При наличии довольно обширного литературного материала по способам модификации природных и синтетических полимеров ионами металлов практически отсутствуют сведения о получении таких комплексов в процессе радикальной полимеризации в водных растворах солей металлов. Малоизучены в качестве полимерных носителей биологически активных соединений и акрилатные производные полигуанидинов, а также композиты на их основе. В целом исследование закономерностей процессов синтеза и свойств полимерных металлокомплексов полиакрилат и полиметакрилат гуанидинов и в первую очередь их антимикробной активности, является актуальной задачей в теоретической и прикладном отношении. В этом отношении диссертационная работа Исуповой З.Ю., имеющая основной целью получение, исследование строения, закономерностей формирования надмолекулярных структур и выявление свойств полимерных комплексов акрилатных производных гуанидина и целлюлозных композитов на их основе с ионами железа и магния, является безусловно актуальной.

Диссертационная работа Исуповой З.Ю. логично выстроена в соответствии с обозначенной целью, использованный комплекс экспериментальных методов адекватен поставленным задачам.

Диссертационная работа построена традиционна и изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков и 10 таблиц. Список литературы охватывает 182 источника.

Во введении автор описывает актуальность темы исследования, формулирует цель работы, производит выбор объектов исследования, ставит конкретные задачи работы, обозначает научную новизну и практическую значимость работы, выдвигает выносимые на защиту положения.

Приведенный **в первой главе** обзор литературы содержит всесторонний анализ современного состояния исследований в области синтеза и изучения гуанидиновых полиэлектролитов, а также включает детальное описание модифицированных форм целлюлозы и подходов к ее модификации. Рассмотрены особенности синтеза композиционных материалов на основе природных полисахаридов и полигуанидинов, причем отдельное внимание уделено металлополимерным соединениям, их структуре и свойствам. Безусловно, подробный и емкий обзор литературы выполненный автором способствовал формулировке цели работы, ее задач, а также построению корректного плана проведения экспериментальной работы.

Экспериментальная часть (вторая глава) диссертационной работы включает в себя подробное описание методик синтеза, выделения и очистки исходных мономеров, синтезированных металлокомплексных полимеров и их композитов. Описаны методы исследования физико-химических характеристик синтезированных металлокомплексных полимеров, методика оценки бактерицидной активности. Также подробно описаны характеристики использованных реагентов.

В обсуждение результатов (третья глава) проведена интерпретация экспериментальных данных по синтезу и исследованию металлокомплексов железа и магния с полиакрилатами производных гуанидина и композиционных материалов на их основе.

Раздел 1 третьей главы посвящен описанию условий получения металлополимерных комплексов.

Разделы 2 и 3 третьей главы посвящены результатам исследования строения и состава синтезированных металлокомплексных полиэлектролитов. Особое внимание уделено глубокому, всестороннему анализу ИК-спектров и данных рентгенофазового анализа, подтвердившему структуру всех объектов исследования.

Установлено, что полимерные металлокомплексные соединения, получен-

ные в процессе радикальной полимеризации, образуются за счет внутримолекулярной координации ионов металлов с атомами кислорода карбоксилат-иона, азота аминогруппы гуанидинового фрагмента, а для композиционных материалов также с гидроксильными группами диальдегидцеллюлозы. Показано, что в комплексах, полученных при смешении, ионы металлов связываются с макролигандами посредством как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействий.

В четвертом разделе третьей главы, автором найдены условия комплексообразования полиакрилата и полиметакрилата гуанидина и композитов на их основе с ионами железа и магния. Определена оптимальная концентрация металла для получения полимерных металлокомплексных соединений с высокой растворимостью в водных растворах.

В пятом разделе третьей главы приведены результаты по содержанию и распределению ионов металлов в полученных материалах. Методами рентгенофлуорисцентного, рентгено-дифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии автор доказал наличие в структурах синтезированных полимеров ионов металлов. Также автором показано, что при радикальной полимеризации образуются частицы сферической формы, внутри которых сконцентрированы ионы металлов. У полимеров, полученных методом смешения, подобных структур не обнаружено.

В следующем разделе (раздел 6 главы третьей) представлены результаты исследований химического состояния атомов железа в полученных материалах. Оказалось, что степень окисления ионов железа зависит от условий синтеза, причем при радикальной полимеризации в присутствии диальдегидцеллюлозы содержание Fe^{2+} ионов превышает 90%.

Раздел 7 главы третьей, посвящен исследованию термических свойства металлополимерных комплексов, причем, установлено, что введение ионов металлов в структуру гуанидинсодержащих полимеров и композитов способствует увеличению их термостойкости.

В разделах 8 и 9 третьей главы показано, что введение ионов металлов в состав акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе усиливает их антимикробную активность и расширяет спектр их бактерицидного действия. Выявлено, что полнота высвобождения биогенного металла из полимерного носителя при $\text{pH} = 5$ составляет 75 %.

Подробное рассмотрение содержания диссертации позволяет констатировать существенную научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

Научная новизна достаточно четко сформулирована автором и заключается, в основном, в следующем: синтезированы и охарактеризованы ранее

не описанные в литературе новые полимерные металлокомплексы акрилатных производных гуанидина и композиционные материалы на их основе, а также охарактеризовано их строение и структура. Установлен ряд важных закономерностей, определяющих свойства и растворимость в воде, синтезированных металлокомплексных полимеров, характер их изменения при варьировании pH среды и концентраций ионов металлов.

Практическая значимость работы очевидна и состоит, в следующем:

- показано, что введение ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} в структуру гуанидинсодержащих полимеров и композиционных материалов на их основе, способствует увеличению термостойкости;
- показано увеличение бактерицидной активности против грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов синтезированных материалов при образовании комплексов с ионами Fe^{2+} и Mg^{2+} , а также выявлена возможность создания форм с пролонгированным действием.

Выводы по диссертационной работе Исуповой З.Ю. внутренне непротиворечивы, корректны, адекватны полученным результатам и отражают высокий уровень новизны и практической значимости проведенных исследований.

Достоверность результатов и выводов, приведенных в диссертационной работе Исуповой З.Ю. не вызывает сомнений и подтверждается их взаимной согласованностью, а также использованием комплекса современных методов исследования и корректностью интерпретации полученных результатов.

Вместе с тем, по содержанию работы имеются **следующие замечания**:

1. в обзоре литературы на страницах 38 и 39 в схемах имеются опечатки, связанные с расстановкой зарядов на атомах;
2. в автореферате на стр. 7, напечатано: «Образование комплекса полиакрилата гуанидина с ионами железа (II) сопровождается расщеплением и расширением $\text{C}=\text{O}$ связей ПАГ в области 1250 см^{-1} ». Очевидно, что сигнал валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связей должен находиться в области более 1600 см^{-1} , а данный сигнал, по всей видимости, следует отнести к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$ гуанидина;
3. в разделе 2.1 указано, что использовался $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при этом в главе «Обсуждение результатов», например, на стр. 60 указано, что в процессе синтеза использовали $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
4. к сожалению, в диссертации нет данных о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении полученных полимеров;
5. не лишним было бы определение значений констант равновесия отвечающих связыванию ионов металлов с полученными полимерами. Также интерес представляло бы определение сдвига потенциала $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ для

макромолекулярных комплексов Fe^{2+} , описанных в работе.

Указанные замечания и рекомендации не снижают ценности диссертационной работы Исуповой З.Ю., которая выполнена на высоком уровне.

Заключение о соответствии диссертации требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней. Диссертационная работа Исуповой З.Ю. «Водорастворимые металлокомплексы акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, является законченной научно-квалификационной работой. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях различного уровня.

Материалы диссертации имеют важное научное значение, как с точки зрения фундаментальной науки, так и для возможных практических применений и полезны для исследователей, работающих в области химии и физико-химии полимеров, связанных с синтезом металлосодержащих полимеров и получением биологически активных препаратов на их основе. Результаты диссертационной работы Исуповой З.Ю. могут представлять интерес для таких организаций как РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, ИХФ РАН, ИБХФ РАН, ИБХ РАН, ИВС РАН, ИНХС РАН и других профильных учреждений.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения п. 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».

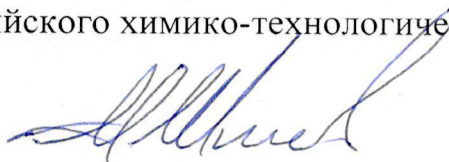
Диссертационная работа Исуповой Залины Юрьевны «Водорастворимые металлокомплексы акрилатных полигуанидинов и композитов на их основе» представляет собой законченную научно-квалификационную работу по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, соответствующую требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями и дополнениями), а ее автор, Исупова Залина Юрьевна, за-

служивает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа обсуждена на заседании кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (протокол № 5 от 01.10.2018).

Отзыв составили:

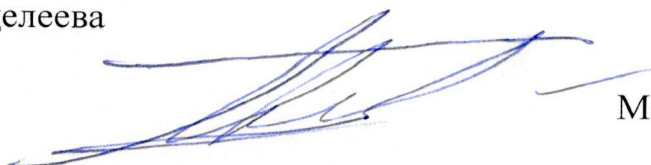
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева



Штильман Михаил Исаакович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Телефон: 8-910-409-04-36
e-mail: shtilmanm@yandex.ru

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева



Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Телефон: 8-926-549-69-85
e-mail: valsorja@mail.ru

Подпись доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева Михаила Исааковича Штильмана и доктора химических наук, доцента, профессора кафедры биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева Ярослава Олеговича Межуева

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н.



Н.К. Калинина