

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ивановой Анастасии Андреевны «Функциональные металлсодержащие нанокompозиты на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия и 1.4.7. - высокомолекулярные соединения

За всю историю полимерной химии усилиями исследователей-синтетиков в результате самых разнообразных химических превращений получено и описано огромное количество высокомолекулярных соединений, и их ассортимент с каждым годом неуклонно растет. Все они обладают широчайшим набором свойств, определяющих их использование в самых разнообразных областях и приложениях. Свойства полимеров можно значительно улучшить, расширить, изменить и т.п., получая наполненные композиционные материалы на их основе, где уже будут совместно проявляться свойства полимерной матрицы и наполнителя(ей). Именно эта часть современного полимерного материаловедения сегодня является одной из бурно развивающихся и многообещающих направлений. Вполне очевидно, что определяющим при этом является выбор полимерного связующего, вида и формы наполнителя, а также способа их совмещения, позволяющего максимально полно раскрыть потенциал создаваемой многокомпонентной системы.

Представленная диссертационная работа полностью отражает такую тенденцию: использован ранее полученный хорошо известный сополимер 1-винил-1,2,4-триазола и N-винилпирролидона с перспективными наноразмерными частицами золота, серебра и железа, особенности строения, которых приводят к сильному межмолекулярному взаимодействию. Последнее обстоятельство обеспечивает агрегационную стабильность нанопополнителей в полимерной матрице, с одной стороны, и, что важно, с другой стороны, большой яркий комплекс практически ценных свойств востребованных в медицинской химии и фармакологии получаемых композитов. В связи с этим актуальность диссертационной работа Ивановой А.А. не вызывает сомнений.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2, 3), экспериментальной части (глава 4), выводов и списка литературы. Объем текста составил 136 страниц и содержит 36 рисунков и 22 таблицы.

Во введении автор традиционно убедительно показал актуальность выбранной темы, сформулировал цель научного исследования и необходимые для ее достижения задачи.

В литературном обзоре довольно обстоятельно представлены наиболее значимые данные по гомополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола и N-винилпирролидона и их совместной полимеризации с различными сомономерами. Показано, что гомо- и сополимеры N-винилпирролидона широко используются в медицинской практике: на их основе разработаны и успешно применяются самые разнообразные препараты медицинского назначения. Также представлена информация о методах получения, свойствах и возможных областях применения золото, серебро, железо содержащих нанокompозитов на основе (со)поли1-винил-1,2,4-триазола и (со)полиN-винилпирролидона, которая позволяет создать адекватное понимание о известных наработках в области исследования диссертационной работы.

Вторая глава диссертации, посвященная обсуждению полученных результатов, начинается с описания синтеза полимерных матриц, полученных в результате радикальной сополимеризации различных мольных соотношений 1-винил-1,2,4-триазола и N-винилпирролидона в ДМФА при 60 °С. В результате были получены пять сополимеров, состав и строение которых были установлены методами элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Методом гель проникающей хроматографии были определены их молекулярные массы и полидисперсность. Установлено, что увеличение количества 1-винил-1,2,4-триазола в исходной реакционной смеси приводит к увеличению средневесовой молекулярной массы сополимера.

Далее для получения нанокompозитов смешивали водные растворы полученных сополимеров с водными растворами прекурсоров наночастиц и затем осуществляли химическое восстановление ионов металлов при перемешивании в течение нескольких часов. Так в качестве прекурсоров и восстановителей серебра, золота, железа в диссертационной работе использовали нитрат серебра/боргидрид натрия,  $\text{HAuCl}_4$ /гидразин гидрат и сульфат железа (II)/гидразин гидрат, соответственно. Диссертантом отмечено, что благодаря координационному взаимодействию ионов серебра с, судя по данным ИК-спектроскопии, триазольными и лактамными циклами, создается благоприятное микроокружение, которое способствует эффективной стабилизации наночастиц на ранних этапах формирования. Осуществление такого взаимодействия также подтверждается визуально по изменению цвета и увеличению вязкости раствора. Как следствие этого, диссертанту удалось получить хорошо стабильные водные растворы нанокompозитов с небольшими размерами и распределением по размерам частиц металлов: Ag 1–15 нм, Au 1–20 нм и Fe 1–14 нм. Отмечено, что увеличение содержания 1,2,4-триазольных звеньев в составе стабилизирующего полимера способствует формированию наночастиц с меньшими

размерами и более узкой полидисперсностью, а повышение содержания металла по отношению к сополимеру приводит к формированию наночастиц большего размера.

Далее в третьей главе представлены результаты изучения биологической активности сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном и разработанных нанокомпозитов на их основе. Для сополимера и серебросодержащего композита на его основе установлено, что величина LD<sub>50</sub> более 5000 мг/кг и характеризуется для белых мышей как малоопасная (4 класс по ГОСТ 12.1.007-76), а также установлена их высокая антимикробная активность в отношении патогенных штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Исследование иммуномодулирующих свойств композитов с наночастицами Ag и Au в условиях *in vitro* показало перспективность их использования для разработки новых препаратов противоопухолевой терапии.

Третья глава - экспериментальная часть содержит характеристики используемых веществ, методики синтеза (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола и N-винилпирролидона, а также получения нанокомпозитов и методы их анализа. Экспериментальная часть написана подробно и основывается на применении большого количества современных методов исследования.

Несмотря на хороший уровень проведенного исследования, возникли некоторые замечания и вопросы:

1. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные фразы.
2. Рационально п. 2 и п. 5 выводов объединить.
3. Будут ли использованные сополимеры эффективнее смеси соответствующих гомополимеров, взятых в количествах соответствующих составам сополимеров?
4. Изучалось ли влияние молекулярной массы одного сополимера на его способность стабилизировать наночастицы?
5. Каким образом влияет концентрация композита в растворе на распределение по размерам частиц и их стабильность?
6. В чем заключается каталитическое действие наночастиц, приводящее к понижению термостойкости композитов?
7. Каким образом были подобраны использованные в работе химические восстановители?

Перечисленные вопросы, безусловно, не ставят под сомнения ни научную новизну, ни достоверность полученных результатов и их обсуждение и, конечно, выводов. Важно отметить, что результаты работы прекрасно представлены в

высокорейтинговых профильных журналах, входящих в WOS Q1, Q2, Q4, (Известия Академии наук. Серия химическая, Journal of Organometallic Chemistry, Journal of Polymers and the Environment).

В целом работа интересная, целостная и является законченным самостоятельным научным исследованием, в котором решена серьезная задача по получению функциональных серебро-, золото-, железосодержащих нанокompозитов на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном, обладающих большим потенциалом практического применения.

Диссертационная работа Ивановой Анастасии Андреевны «Функциональные металлсодержащие нанокompозиты на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном» по актуальности, новизне результатов, их достоверности, научной и практической значимости диссертация полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор Иванова Анастасия Андреевна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия и 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Байкальского института  
природопользования СО РАН, главный научный  
сотрудник лаборатории химии полимеров,  
доктор химических наук (02.00.06 –  
высокомолекулярные соединения), доцент

Бурдуковский  
Виталий Федорович

Адрес места работы:

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Байкальский институт  
природопользования Сибирского отделения  
Российской академии наук (БИП СО РАН)  
тел.: (301-2) 433-423  
e-mail: burdvit@mail.ru

Подпись Бурдуковской В.Ф.  
УДОСТОВЕРЯЮ  
Ученый секретарь БИП СО РАН, к.х.н.  
А.И.Пинтаева Пинтаева Е.Ц.  
31 " мае 20 23 г.



«31» мая 2023 г.