



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И.Лобачевского»

М.Ю.Грязнов

«26» мая 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Акамовой Елены Владимировны "Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе карбо- и гетероцепных азолсодержащих полимеров", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. – органическая химия и 1.4.7. – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Акамовой Е.В. посвящена актуальной тематике, связанной с синтезом и исследованием свойств новых сетчатых полимеров на основе карбоцепных и гетероцепных азолсодержащих полимеров. В настоящее время сетчатые полимерные структур находят весьма широкое применение в процессах жизнедеятельности человека, в том числе при производстве материалов медико-биологического назначения, сорбентов, средств гигиены и т.п. При этом особое внимание уделяется созданию так называемых «умных» сетчатых полимерных материалов, способных направленно изменять свойства и характеристики при незначительных изменениях окружающей среды. В этой связи, несомненно, что разработка новых подходов и оригинальных синтетических методов конструирования полимерных сеток, используемых для создания стимул-чувствительных гидрогелей, является весьма **актуальной проблемой современной химии высокомолекулярных соединений и органической химии.**

В качестве объектов исследования для получения макромолекулярных сетчатых структур диссертантом выбраны полярные азотсодержащие мономеры, в частности в работе представлены различные варианты получения макромолекулярных сеток на основе гомополимера 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола, а также карбоцепных и гетероцепных тетразолсодержащих высокомолекулярных соединений, включая процессы формирования сетчатых парных полимеров.

Диссертация Акамовой Е.В. имеет классическое строение. Она изложена на 152 страницах, содержит 51 рисунок и 14 таблиц, и включает в себя введение, раскрывающее актуальность и новизну проведенного исследования; обзор литературы, посвященный анализу имеющихся сведений в области химии азолсодержащих полимеров и сетчатых структур, экспериментальную часть, в которой описаны методики синтеза и методы исследования синтезированных полимеров; раздел, связанный с обсуждением результатов

эксперимента, а также заключение в виде выводов и список литературы, включающий 227 библиографических источников.

В литературном обзоре обобщены и проанализированы сведения о современных методах и подходах к синтезу стимул-чувствительных гидрогелей, в том числе на основе полисахаридов как природных полимеров, а также рассмотрены основные свойства и характеристики стимул-чувствительных гидрогелей, их отношение к температурным условиям, значению рН-среды, световому воздействию и т.п.. Оценены перспективы практического применения подобного рода полимерных систем. Всесторонний критический анализ известных литературных данных позволил диссертанту сформулировать цель и задачи исследований, которые были успешно решены в ходе выполнения запланированных экспериментов.

При выполнении диссертационной работы Акамовой Е.В. был получен **ряд новых оригинальных научных результатов**, находящихся на стыке синтетической органической химии и химии высокомолекулярных соединений.

В частности, диссертантом синтезированы новые искусственные полимеры – тетразолсодержащие полисахариды, проявляющие свойства полиэлектролитов кислотной природы, которые фактически являются прекурсорами для конструирования стимулчувствительных гидрогелевых систем. С использованием цепочки синтетических превращений, включая реакции нуклеофильного присоединения с участием гидроксильных и аминогрупп с последующей реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения, диссертант разработал оригинальные методики получения тетразолэтиловых эфиров хитозана, крахмала, декстрана и целлюлозы. Разработанные методики позволяют получать целевые продукты с выходом до 95%, причем предложенный метод, по мнению автора, можно рассматривать как универсальный подход для синтеза тетразолсодержащих производных полисахаридов и их аналогов. Наличие в структуре полисахаридов полярных тетразольных циклов позволило диссертанту получить на их основе сетчатые полимерные структуры, способные к набуханию в водных средах с образованием полиэлектролитных гидрогелей.

Ещё одним направлением исследований, в котором диссертант получил оригинальные результаты, является синтез парных сетчатых полимеров различного состава и строения, состоящих из цепочечных фрагментов, принадлежащих разнообразным макромолекулам. В результате проведения реакций смешения полимеров, содержащих «якорные» тетразольные и оксирановые структурные фрагменты, получены сетчатые парные полимеры полиэлектролитной и амфифильной природы.

Диссертантом оценено влияние природы растворителя на особенности синтеза парных сетчатых полимеров и установлено, что при смешении термодинамически не смешивающихся полимеров, например, полистирола с полиалкилметакрилатами, содержащими «якорные» тетразольные и оксирановые циклы, растворитель оказывает непосредственное влияние на структуру и свойства образующихся пространственных сеток.

Акамовой Е.В. подробно исследованы особенности реакционного смешения оксирансодержащих полимеров поли-N-винилпирролидона и поли-N-винилкапролактама с аминотриазолсодержащими и тетразолсодержащими полимерами различной природы: ионогенной, гидрофильной и гидрофобной. В результате ею были получены

водонабухающие сетчатые парные полимеры полиэлектролитной природы, гидрогели на основе которых характеризуются термочувствительностью. Причем, полученные результаты указывают на то, что переход гидрогелей из набухающего в сколлапсированное состояние может протекать в достаточно узком температурном диапазоне. Этот факт позволяет рассматривать данные полимерные системы как смарт-композиции.

Кроме того, важным достижением диссертанта следует считать применение метода реакционного смешения для синтеза гибридных полимерных сеток на основе ковалентно связанных макромолекул синтетических карбоцепных полимеров, в частности поливинилпирролидона или полиметилметакрилата и макромолекул гетероцепных полисахаридов, содержащих тетразольные фрагменты в своем составе. Установлено, что гидрогели, полученные на основе такого рода сетчатых парных полимеров, проявляют полиэлектролитный характер и характеризуются чувствительностью к значениям pH-среды. При этом следует отметить, что некоторые из гидрогелей на основе указанных парных полимеров, например, тетразолэтилового эфира хитозана, проявляют полиамфотерную природу.

Приведенный выше анализ представленного в диссертационной работе экспериментального материала свидетельствует о достаточно высокой научной квалификации Акамовой Е.В. как в области органического синтеза, так и высокомолекулярных соединений. В главе 3, посвященной описанию методик проведения экспериментов, достаточно подробно описаны синтетические методы и подходы органической химии и химии полимеров, которые были использованы автором при проведении исследований. Следует отметить, что, наряду с применением традиционных подходов синтетической органической химии и химии полимеров, диссертант активно использовал в работе современные физико-химические методы анализа, включая спектроскопию ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопию, электронную микроскопию, гель-проникающую хроматографию, вискозиметрию и потенциометрию, а также термогравиметрический и элементный анализ. Указанный факт, с одной стороны, характеризует автора диссертации как грамотного квалифицированного исследователя, а с другой стороны, однозначно подтверждает корректность и достоверность полученных результатов.

Таким образом, представленная диссертационная работа Акамовой Е.В. представляет собой законченное научное исследование, которое направлено на решение актуальных задач в области органической химии и химии высокомолекулярных соединений. По сформулированным целям и задачам, научной новизне, актуальности исследований, содержанию и методам проведения экспериментов представленная диссертация соответствует пунктам 3, 7, 9 паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия и пунктам 3, 4, 8, 9 паспорта специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

При внимательном прочтении диссертации и автореферата возникает ряд вопросов и замечаний к тексту рукописей, которые приведены ниже:

1. При проведении экспериментов по сшиванию тетразолсодержащих полисахаридов (ТПС) эпоксидной смолой (см., например, табл.7 на стр.64 диссертации или табл.2 на стр.9 автореферата) тетразолсодержащий полисахарид всегда берется в

достаточно большом избытке. Вместе с тем с точки зрения органической химии и полимераналогичных превращений, на ваш взгляд, было бы интересно проанализировать свойства и характеристики полученных сополимеров при соотношении [ТПС] : [эпоксидная смола], равном 1:1.

2. В диссертационной работе достаточно много внимания уделено вопросам смешения мономеров с целью образования сетчатых макромолекулярных структур, включая так называемые «умные» полимеры. На наш взгляд, работа, несомненно, выиграла бы, если бы автор рассмотрел и проанализировал термохимические аспекты и количественные закономерности изученных процессов с точки зрения химической термодинамики. К сожалению, в диссертации таких данных найти не удалось.

3. По ходу изложения полученных результатов диссертант неоднократно подчеркивает влияние рН-среды на свойства синтезированных полимерных композиций, однако нигде не анализирует (не объясняет) причины этого влияния.

4. Как следует из данных, приведенных на стр.117, «молекулярные массы полимеров оценивали по результатам гель-проникающей хроматографии». Однако диссертант не приводит данные молекулярно-массовых характеристик по всем составам синтезированных сополимеров, представленных в таблицах (например, табл.14 на стр.116 диссертации и др.). Вместе с тем, было бы интересно и значимо с практической точки зрения рассмотреть и проанализировать вопрос влияния молекулярно-массовых характеристик и состава синтезированных сополимеров на их свойства.

5. В экспериментальной части диссертации не указано, по каким стандартам (стандартам каких полимеров) осуществлялось определение молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров методом гельпроникающей хроматографии, а также по каким формулам проводился расчет значений молекулярных масс для тех нестандартных сополимеров, которые были синтезированы в работе.

6. Ряд графиков, например, приведенных стр. 71 и стр. 80 диссертации, а также стр. 12 и 13 автореферата и др., построены по трем точкам, что вряд ли следует считать корректным.

7. В разделе «Научная новизна работы» (стр. 7 диссертации и стр. 5 автореферата), а также в выводах приведена фраза: «Предложена методология универсального подхода формирования полимерных сеток...». Однако ни в тексте диссертации, ни в автореферате не удалось найти информации о том, в чем заключается эта методология и главное, в чем состоит универсальность предложенного подхода? В работе для синтеза сетчатых структур автор фактически использует известные химические реакции с участием функциональных групп.

8. В тексте автореферата на стр.6 ошибочно указано 237 источников цитируемой литературы. На самом деле в диссертации приведено 227 цитируемых литературных источников.

Указанные замечания не затрагивают выводы и основные положения, выносимые диссертантом на защиту. Некоторые из них, несомненно, носят дискуссионный характер.

Автореферат адекватно и достаточно полно отражает основное содержание диссертации. По результатам проведенных исследований соискателем опубликовано 18 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, включая 4

статьи в изданиях, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по объему выполненных исследований, личному вкладу соискателя и полноте опубликования полученных результатов диссертационная работа Акамовой Елены Владимировны: "Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе карбо- и гетероцепных азолсодержащих полимеров", представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. – органическая химия и 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Акамова Елена Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по указанным выше научным специальностям.

Отзыв ведущей организации обсужден на научном семинаре кафедры химии нефти и нефтехимического синтеза химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского (протокол № 8 от 25 мая 2023 г.).

Председатель семинара,
заведующий кафедрой химии нефти и
нефтехимического синтеза химического факультета
Национального исследовательского Нижегородского
государственного университета им.Н.И.Лобачевского,
доктор хим. наук, профессор, член-корреспондент РАН
(603022, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23, ННГУ,
т. 8 831 462 3550, e-mail: grishin@ichem.unn.ru)

Д.Ф.Гришин

Подпись руки Гришина Дмитрия Федоровича заверяю
Ученый секретарь совета Национального
исследовательского Нижегородского государственного
университета им.Н.И.Лобачевского, канд. соц. наук



Л.Ю.Черноморская

Сведения об организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. Телефон: 8 831 462 3003. E-mail: unn@unn.ru. Официальный сайт: <http://www.unn.ru>