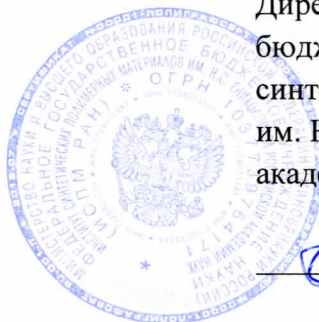


## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки институт  
синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской  
академии наук, д.х.н., член-корр. РАН



С. А. Пономаренко

"01" июня 2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации 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  
специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

### **Актуальность выполнения диссертационной работы**

Задачи создания функциональных полимерных материалов (компоненты оптических и каталитических систем, сенсоры и магнитные материалы) стимулируют получение нанокompозитов с заданной структурой. Развитие медико-биологических препаратов требует разработки методов синтеза нетоксичных и биосовместимых материалов. В этой связи работы по получению новых металлополимерных композитов привлекают возрастающий интерес. Гидрофильные поливинилтриазол и поливинилпирролидон могут эффективно стабилизировать наночастицы. Эти полимеры являются нетоксичными соединениями и широко применяются в фармацевтике. На основе винилтриазола и винилпирралидона получены сополимеры различного состава, которые могут быть использованы как основа для получения нанокompозитных материалов с варьируемыми свойствами.

В связи с этим диссертационная работа Ивановой Анастасии Андреевны, посвященная разработке методов получения композитных материалов на основе сополимеров винилтриазола и винилпирралидона с наночастицами золота, серебра и железа, исследованию их структуры и свойств (включая медико-биологические) несомненно является **актуальной**.

## **Основные научные результаты, их новизна, научная и практическая значимость**

Подготовленная Ивановой А. А. диссертация и публикации по теме исследования отражают успешное достижение поставленной цели. Диссертантом в ходе проведенных работ были получены значимые для органической химии и химии высокомолекулярных соединений оригинальные результаты по развитию методов синтеза металлополимерных нанокомпозитов и исследованию их свойств, поэтому исследование характеризуется несомненной **новизной**.

В работе получены систематические данные о влиянии состава сополимеров и содержании ионов металлов на структуру и свойства металлополимерных нанокомпозитов. Результаты работы показывают широкие возможности использования сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном для синтеза новых функциональных нанокомпозитов с наночастицами металлического серебра, золота и железосодержащих наночастиц контролируемого размера. Установлено, что водные растворы синтезированных нанокомпозитов с наночастицами серебра и золота обладают высокой агрегативной устойчивостью.

Значительное внимание в работе уделялось изучению биологической активности синтезированных полимеров и полученных нанокомпозитов. При исследовании токсичности образцов была установлена хорошая переносимость исследуемых препаратов животными. Исследование биоцидных свойств бактерий показали высокую антимикробную активность полученных препаратов.

## **Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов**

Представленные в диссертации эксперименты грамотно спланированы и корректно реализованы. **Обоснованность и достоверность результатов** настоящей работы обеспечивается использованием адекватных методов синтеза и изучением состава и строения синтезированных полимерных материалов с использованием современных взаимодополняющих методов, таких как как гель-проникающая хроматография, элементный и атомно-абсорбционный анализ, ИК, УФ и  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронный парамагнитный резонанс, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и динамическое светорассеяние.

Предлагаемые интерпретации в полной мере учитывают опыт и литературные данные предшествующих исследований. Высокое качество полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых российских и международных научных изданиях. Автор диссертации продемонстрировала не только владение синтетическими возможностями

полимерной химии, но и высокие аналитические навыки при рассмотрении полученных результатов, что свидетельствует о высоком уровне подготовки диссертанта. Таким образом, обоснованность и достоверность сформулированных в диссертации положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнения.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа Ивановой А. А. на 136 страницах текста и содержит 22 таблицы, 36 рисунков и 5 схем. Диссертация написана по классической схеме для посвященных синтезу работ и состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, изучение биологической активности и экспериментальной части), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 234 источника. Изложение материала написано на хорошем литературном языке и четко структурировано.

Во введении обоснована актуальность и значимость проведенного научного исследования, сформулирована цель и логично поставлены задачи для ее достижения. В этом разделе также представлена информация о научной новизне и практической значимости диссертационной работы, методах исследования, обоснованности результатов, личном вкладе автора, апробации работы и количестве публикаций.

В первой главе обсуждается широкий массив литературных данных по методам синтеза гомо- и сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола и N-винилпирролидона, исследованию их физико-химических свойств и практическому применению. Рассмотрены основные методы получения полимерных нанокомпозитов с наночастицами серебра, золота и железа, особенности их формирования, их физико-химические свойства и области практического использования. В целом, литературный обзор дает качественное представление о современном состоянии исследований в данной области, и завершается логичным обоснованием постановки цели работы.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов, касающихся синтеза сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном как прекурсоров для синтеза нанокомпозитов. В ней описаны результаты по получению композитных материалов на основе сополимеров с наночастицами серебра, золота и железа. Установлено, что размеры формирующихся наночастиц и свойства нанокомпозитов определяются составом сополимеров и соотношением функциональных групп макромолекул и ионов металлов. Обнаружена высокая стабилизирующая способность сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном). Синтезированные нанокомпозиты характеризуются статистическим распределением частиц изотропной формы. Как правило средние размеры наночастиц не превышают 5 нм, что говорит о высокой стабилизирующей способности матрицы.

Повышение содержания металла по отношению к сополимеру приводит к формированию наночастиц большего размера. Показано, что при восстановлении ионов золота и серебра образуются металлические наночастицы. Наночастицы железа имеют, как правило оксидную природу. Однако использование метода ЭПР позволило предположить, что могут формироваться наночастицы железа, которые представляют из себя нуль-валентное железо, покрытое оксидной оболочкой.

Исследования стабильности полимерных серебро- и золотосодержащих нанокомпозитов с использованием оптической спектроскопии показали, что стабилизирующая полимерная матрица в ряде случаев обеспечивает агрегативную устойчивость наноразмерных частиц в водных растворах в течение более 6 месяцев.

Несомненным достоинством работы является проведение исследований биологической активности синтезированных сополимеров и нанокомпозитов, которым посвящена третья глава. Получены важные данные по токсичности синтезированных соединений на мышах. Установлено, что при однократном введении сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном и серебросодержащего нанокомпозита на его основе полудетальная доза составляет более 5000 мг/кг, что позволяет отнести эти соединения к малоопасным. Вместе с тем материалы с наночастицами серебра обладают высокой антимикробной активностью в отношении патогенных штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

В экспериментальной части (глава 4) представлены материалы, реагенты и оборудование. В этой части описан синтез полимеров и нанокомпозитов, содержится детали проведения экспериментов и методов исследования полученных соединений.

Завершают диссертационную работу выводы, которые в полной мере обоснованы и соответствуют поставленным целям и задачам. В конце работы приведен список используемой литературы.

**Диссертация прошла широкую апробацию**, ее результаты доложены и обсуждены на представительных всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 18 работ, включая 8 статей в изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ и библиографические базы данных Web of Science и Scopus

#### **Рекомендации по использованию выводов и результатов диссертации**

Результаты работы Ивановой А. А. могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, работающих в области синтеза

высокомолекулярных соединений и металлополимерных нанокомпозитов, в частности, в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте высокомолекулярных соединений РАН, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. НИЦ курчатовский

Достоинством работы является то, в рамках единого комплексного подхода были синтезированы сополимеры, получены нанокомпозиты на их основе и проведены систематические исследования биологической активности материалов. Это позволило сделать заключения о выборе оптимальных составов сополимеров и об условиях синтеза контролирующей структуру и свойства нанокомпозитных материалов.

К наиболее интересными и важным результатам работы относится:

Увеличение содержания 1,2,4-триазольных звеньев в составе стабилизирующего полимера способствует формированию наночастиц с меньшими размерами и более узкой полидисперсностью, что представляет интерес для разработки методов получения нанокомпозитов с контролируемой структурой.

Полученные нанокомпозиты с узким распределением наночастиц золота и серебра показали высокую стабильность несмотря на относительно малые размеры наночастиц.

Установлено, что полученные материалы с наночастицами серебра обладают высокой антимикробной активностью в отношении патогенных штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Однако при ознакомлении с диссертацией возникли некоторые **вопросы и замечания**:

1. В разделе 2.2.2 не дано пояснений конкретных причин увеличения размеров наночастиц серебра при увеличении доли лактамных звеньев в исходном сополимере.
2. В работе отсутствуют данные о стабильности наночастиц железа со структурой «ядро–оболочка», которые представляют нуль-валентное железо, покрытое оксидной оболочкой.
3. Следовало бы прокомментировать почему отличается положение полос плазмонных сигналов наночастиц серебра представленных на рисунке 10 и далее. Также следовало бы привести спектры исходных металлополимерных комплексов.
4. Следовало бы на спектрах ЭПР обозначить сигналы, g-факторы которых обсуждаются.
5. Неясно зачем приводить размеры наночастиц, рассчитанные по данным РСА ангстремах.

Сделанные замечания носят дискуссионный и редакционный характер или являются пожеланиями. Они не снижают общей оценки рецензируемой диссертационной работы. В

целом можно сделать заключение, что диссертация А.А. Ивановой полностью отвечает п. 9-14 положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в последней редакции), а ее автор, А.А. Иванова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа А.А. Ивановой и отзыв обсуждены на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 31. 05. 2023 2023 года (протокол заседания Ученого совета № 8 от 31. 05. 2023).

Заведующий лабораторией  
радиационно-химического модифицирования полимеров  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки институт синтетических  
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук,  
доктор химических наук  
тел. +7(495) 332-58-63  
e-mail: aazezin@yandex.ru  
01 июня 2023

Зезин Алексей Александрович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Профсоюзная улица, 70, Москва, 117393  
тел. +7(495) 332-58-27; +7 (495) 335-91-00  
e-mail: [getmanovaev@ispm.ru](mailto:getmanovaev@ispm.ru)



Подпись Зезина А.А.  
**ЗАВЕРЯЮ**  
Учёный секретарь ИСПМ РАН  
к.х.н. Е.В. Гетманова  
« 01 » июня 2023