

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертационную работу Ощепковой Маргариты Владимировны
«Новые оптические сенсорные полимерные пленочные и гелевые материалы»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Ощепковой Маргариты Владимировны посвящена получению новых гелевых материалов на основе сополимеров N,N-диметилакриламида (ДМА) и производных 1,8-нафталимида, изучению условий образования сшитых сеток, а также разработке методики создания хемосенсорного композиционного материала на основе поливинилхлорида (ПВХ) и краун-содержащего органического красителя и оценка применимости полученных материалов в качестве оптических сенсоров.

Актуальность темы определяется, с одной стороны, постоянно стоящими на повестке дня задачами анализа химического состава окружающей среды и, в особенности, питьевой воды, а, с другой стороны, высокой чувствительностью и скоростью отклика компонентов, выбранных для разработки новых сенсоров и их невосприимчивостью к электрическим помехам.

Необходимо отметить, что использование для создания чувствительных элементов сенсоров полимерных криогелей, обладающих особыми осмотическими свойствами, химической и механической устойчивостью, является одним из интересных и перспективных направлений исследований в этой области. Причём, несмотря на имеющиеся работы по синтезу и спектральным свойствам люминофорсодержащих полимеров, люминесцирующие полимерные криогели ранее не синтезировались.

Перспективными представляются и исследования, направленные на получение новых полимерных сенсорных материалов путём введения сенсорной молекулы в состав готовой полимерной матрицы без образования химических связей между компонентами. Такой подход позволяет существенно расширить ассортимент используемых органических лигандов и значительно упрощает технологию получения материала, однако требует высокой степени совместимости выбираемых компонентов, а также оптимизации методики их смешения.

Несомненным достоинством работы является тот факт, что автором не только разрабатывались материалы, пригодные для создания чувствительных элементов аналитических устройств, но и оценивался их прикладной потенциал.

Выбор аза- и тиа-краунсодержащих производных стироловых красителей и флуоресцентных производных 1,8-нафталимида в качестве «генераторов отклика» сенсорной системы на присутствие аналита обусловлено тем, что эти соединения хорошо известны как высоко эффективные молекулярные сенсоры на катионы металлов для органических и водных сред.

Научная новизна полученных автором результатов определяется, в первую очередь, тем, что в работе синтезированы новые флуоресцирующие сополимерные криогели на основе ДМА и аллил-производных 1,8-нафталимида и определены условия, позволяющие получать криогели с максимальным выходом гель-фракции и минимальной степенью набухания сополимерного криогеля. Установлено, что флуоресценция

сополимерных криогелей зависит не только от концентрации аллил-производных 1,8-нафталимида, так и от исходной концентрации раствора ДМА. Автором впервые получены сенсорные полимерные гели с краун-эфирным ионофорным фрагментом и флуоресцентным сигналом отклика. Разработана методика получения на основе ПВХ и краун-содержащего стирилового красителя хемосенсорного композиционного материала для определения катионов металлов в водных средах.

Продемонстрирована возможность эффективного использования, получаемого таким образом хемосенсорного композиционного материала для количественного определения катионов свинца и меди (II) в водных средах в экологически значимом диапазоне концентраций, что и определяет **практическую значимость** обсуждаемой диссертационной работы.

Структура диссертационной работы является общепринятой: работа состоит из введения, обзора литературы, главы обсуждения результатов, содержащий 3 раздела, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Во **введении** автором сформулированы актуальность, практическая значимость и научная новизна задач, поставленных в диссертации. Литературный обзор, который предшествует рассмотрению результатов экспериментальных исследований, проведённых автором диссертационной работы, позволяет выявить проблемы, существующие в области разработки эффективных биосенсорных элементов на основе ультратонких пленок, а также в области дизайна новых материалов, способных к ингибированию процессов тромбообразования.

В **первом разделе литературного обзора** описаны флуоресцентные и ионофорные свойства производных 1,8-нафталимида, обоснован выбор соединений этого ряда в качестве основного ион-чувствительного компонента в сенсорных полимерных материалах. Рассмотрены возможности применения флуоресцентных чувствительных пленок, содержащих производные нафталимида, в самых различных областях: для создания сенсоров на катионы различных металлов, для скрининга антибактериальных препаратов и установления процессов, происходящих с клеткой, сенсоров на анион F^- , в качестве флуоресцентных меток для отслеживания содержания ингибиторов солеотложения и т.п.

Второй раздел обзора литературы посвящён рассмотрению основных принципов работы оптических хемосенсоров на основе ПВХ и органических рецепторных молекул, особое внимание уделено методам их введения в состав полимерной матрицы и принципам оптимизации составов композиций и условий их формирования.

На основании анализа современных подходов к созданию оптических сенсоров на основе полимерных матриц и органических рецепторных молекул выделены два основных принципиально различающихся подхода: 1) ковалентное введение сенсорной молекулы на стадии синтеза полимера; 2) получение композиционного материала с использованием готового полимера. Каждый из этих подходов обладает, как преимуществами, так и недостатками, и их использование определяется конкретными задачами.

Во **второй главе** диссертационной работы изложены полученные автором экспериментальные результаты и проведен их анализ.

Раздел 2.1 посвящён флуоресцентным криогелям на основе сополимеров N,N-диметилакриламида и аллилпроизводных 1,8-нафталимида. Автором изучено влияние условий проведения полимеризации в таких системах на свойства образующихся в результате гелевых материалов. Подробно описаны подходы к оптимизации условий получения сенсорных материалов. В частности, исследована зависимость выхода гель-фракции и степени набухания полимерной фазы макропористых криогелей ДМА/М-1 от концентрации основного мономера – ДМА.

В результате проделанной автором работы синтезированы новые флуоресцирующие сополимерные криогели на основе ДМА и аллил-производных 1,8-нафталимида. Установлено, что полимеризация при минус 20°C позволяет получать криогели с высоким выходом гель-фракции и низкой степенью набухания сополимерного криогеля. Показано, что флуоресценция сополимерных криогелей зависит как от концентрации аллил-производных 1,8-нафталимида, так и от исходной концентрации ДМА, достигая наивысшего уровня при $[ДМА] = 1 \text{ М}$ и $[М-1] = 1 \times 10^{-5} \text{ М}$.

В разделе 2.2. описаны исследования материалов, получаемых путём сополимеризации N,N-диметилакриламида с аллильными производными 1,8-нафталимида в среде формамида. Использование формамида позволило сохранить близкие к водным системам условия синтеза, обеспечивая при этом более высокую растворимость аллильных производных 1,8-нафталимида (до 10^{-3} моль/л), что необходимо для повышения интенсивности флуоресценции получаемого сополимера.

Автором осуществлён выбор условий формирования флуоресцентных гелей, которые одновременно обеспечивают и достаточно высокую интенсивность флуоресценции, и высокий выход гель-фракции, и низкую степень набухания материала в воде и формамиде.

Для оценки влияния концентрации флуоресцентной добавки на процесс радикальной сополимеризации автором проведена серия опытов по получению растворимых линейных флуоресцентных сополимеров и измерению молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) полученных продуктов. Проведение таких экспериментов для ряда растворимых флуоресцентных сополимеров позволило обосновать выбор оптимального диапазона концентраций аллилнафталимида в исходной смеси.

В работе продемонстрирована возможность включения в сетку полимерного геля краун-содержащего флуоресцентного мономера. На основании исследования влияния природы и концентрации солей металлов на флуоресцентные характеристики получаемого геля показано, что такой гель проявляет селективное комплексообразование с катионами кальция и бария в среде ацетонитрила.

Раздел 2.3. посвящён получению и изучению оптических хемосенсорных полимерных материалов на основе поливинилхлорида и краунсодержащего стирилфенантролина. В данном случае получение хемосенсорных полимерных материалов проводилось путём нековалентного введения сенсорных молекул в состав готовой полимерной матрицы.

Компоненты такой системы выбраны автором на основании анализа литературных данных. В работе проведен целый ряд экспериментальных исследований, направленных

на оптимизацию условий получения пластифицированных поливинилхлоридных плёнок и соотношения компонентов в них. Отдельное исследование посвящено методам нанесения полимерной композиции на несущую оптически прозрачную подложку.

Изучение влияния рН среды на оптические свойства сенсорных ПВХ-мембран позволило автору выбрать кислотность среды для предварительной обработки сенсорных элементов, которая обеспечивает минимизацию погрешности измерений и повышает воспроизводимость результатов.

По результатам этой части работы автор делает обоснованный вывод о том, что проведённые исследования показали возможность использования разработанного композиционного материала для создания многоцветного чувствительного элемента сенсора для определения концентрации катионов меди (II) в водных растворах в интервале от $3 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ М. Причём в этот интервал концентраций попадает и экологически-важный показатель – ПДК.

Таким образом, актуальность темы, научная и практическая значимость полученных результатов не вызывают сомнений.

Работа представлена на 123 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 71 рисунок и 208 библиографических ссылок.

Диссертационная работа имеет логичную структуру, даёт полное представление о проделанной работе, информативна и **полностью соответствует специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения**. Автореферат диссертации полностью соответствует материалам, описанным в работе. Основные результаты работы изложены в 4 статьях (в т. ч. 2 в журналах, включенных в список ВАК), 2 патентах и 9 тезисах докладов, что, в свою очередь, подтверждает высокий уровень и достоверность результатов, полученных Ощепковой М. В.

Достоверность полученных результатов также подтверждается использованием современных физических методов исследования (атомно-силовая микроскопия и спектроскопия, электронная и флуоресцентная спектроскопия, ЯМР). Диссертация Ощепковой М.В. является цельной многоплановой работой, все части которой выполнены на высоком научном уровне. Важно, что полученные научные результаты допускают практическое применение.

Работа не имеет существенных недостатков. Тем не менее, по работе могут быть сделаны некоторые замечания и заданы вопросы, которые могут стать основой для плодотворной дискуссии:

1. В автореферате не очень удачно сформулирована цель работы: представленная формулировка больше напоминает перечень решаемых задач, а для цели хотелось бы видеть большую степень обобщения.
2. При чтении диссертационной работы довольно часто возникают вопросы, связанные с выбором интервалов варьирования или точек фиксации тех или иных параметров. Например:
 - 1) На стр. 64 читаем: «мы провели серию экспериментов, где варьировалась продолжительность криополимеризации, а общая исходная концентрация

сомономеров ДМА и М-1 (в данном случае) была одинаковой – 1,0 и 1×10^{-5} моль/л, соответственно» - почему именно такие концентрации?

- 2) На стр. 68 читаем: «В первом случае синтез проводили без флуоресцентного мономера, во втором – в реакцию систему вводили флуоресцентный мономер М-1 в концентрации 10^{-4} моль/л» - почему именно в такой?
- 3) На стр. 70 читаем: «мы варьировали начальную концентрацию флуоресцентного мономера в интервале 0,1-0,86 ммоль/л» - откуда эти значения? почему они на порядок больше, чем при криополимеризации?
- 4) На стр. 76 читаем: «далее синтез проводили при постоянной пониженной температуре плюс 6°C и при исходных концентрациях аллилфталимиды – 0,3 ммоль/л или 0,6 ммоль/л.» - откуда концентрация 0,3 ммоль/л, если выше выбран интервал 0,5-0,6 mM?

Во всех этих случаях хотелось бы получить обоснование выбора параметров.

3. Несколько удивляет подход автора к оптимизации условий формирования новых материалов: на каждом шагу автор фиксирует одни параметры и ищет оптимум по другим, а потом по первой (зафиксированной) группе параметров в работе ничего не перепроверяется, в то время как в логике метода последовательных приближений следовало бы посмотреть, как влияет на систему их изменение.

Возможно, здесь могли бы как-то помочь методы хеминформатики для математической обработки массива с несколькими варьируемыми параметрами.

Например:

- 1). На стр. 69 в описании к рисункам 47 и 48 читаем: «В первом случае синтез проводили без флуоресцентного мономера, во втором – в реакцию систему вводили флуоресцентный мономер М-1 в концентрации 10^{-4} моль/л».

Вопрос: а при другой концентрации М1 будет так же?

- 2). На стр. 77 читаем: «Исследование проводили при постоянной исходной концентрации мономера М1, равной 0,6 ммоль/л, и при $T = \text{плюс } 6^{\circ}\text{C}$ »

Вопрос: Зависит ли искомый оптимум от температуры синтеза? или наоборот? может быть при меньшем количестве инициатора не нужно было бы так понижать температуру?

- 3). Из представленных в работе данных неясно, как влияет на время, необходимое для получения флуоресцирующего геля, концентрация флуорофора-сомономера?

4. Один из результатов работы заключается в том, что автором разработан состав и условия формирования полимерного геля, который проявляет селективное комплексообразование с катионами кальция и бария в среде ацетонитрила. где это может понадобиться? возможно ли количественное определение? в каких пределах?

5. Почему интенсивность флуоресценции полученных сополимерных гелей в среде формамида практически не зависит от исходной концентрации аллилфталимиды, а в воде зависит?
6. С чем связано появление максимума на зависимости интенсивности флуоресценции сшитого материала от исходной концентрации флуорофор-содержащего мономера М-1 в реакционном растворе? (Таблица 16)
7. Из текста работы неясно, с чем связан скачок интенсивности флуоресценции при времени криополимеризации между 15 и 20 часами (рис. 46)?
8. Чем объясняется сложный характер зависимости на рис. 47 а?
9. С чем связан скачок на зависимости степени набухания (S) в воде и формамиде флуоресцентного геля (рис. 48 б) от исходной концентрации сшивающего агента? Как изменяется степень набухания в диапазоне 0,1-0,25 М? каков механизм влияния М1 при низком содержании МБА на величину S?
10. На стр. 74 автор утверждает, что при анализе данных, полученных методом гель-проникающей хроматографии, установлено, что введение флуоресцентного фрагмента в такой концентрации не оказывает существенного влияния на молекулярную массу получаемого продукта. Однако, из приведённых в таблице 19 данных видно, что при изменении концентрации М1 от 0,3 к 0,5М все параметры молекулярной массы возрастают примерно вдвое.
11. При чтении диссертационной работы можно заметить несколько небрежностей: рисунок 45, неверная шкала по вертикали, на рисунке 63 не приведены спектры, в тексте есть опечатки и неудачные выражения и термины (краун-флуоресцентный полимерный гель), неточно указанные интервалы роста интенсивности флуоресценции и т.п.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и ни в коей мере не подвергают сомнению качество полученных автором результатов и высокую оценку выполненной квалификационной работы.

В целом диссертационная работа Ощепковой Маргариты Владимировны представляет собой тщательно выполненное исследование и заслуживает высокой оценки.

Основное содержание диссертации достаточно полно представлено в автореферате и 14 публикациях, среди которых 4 статьи, 14 печатных работах, включающих 4 статьи в научных журналах, из них 2 в журналах, включенных в перечень ВАК. Приоритетность разработки подтверждена 2 патентами. По материалам диссертации также опубликованы тезисы 8 докладов на профильных конференциях.

Диссертационная работа Ощепковой М.В. является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научная и прикладная

задача – разработаны новые оптические сенсорные полимерные пленочные и гелевые материалы, имеющие широкую перспективу использования. Содержание работы полностью отвечает паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения. По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости рассматриваемая диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор — Ощепкова Маргарита Владимировна, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06-высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук,
в. н. с. Лаборатории физической химии
супрамолекулярных систем
Института физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук,
г. Москва



Селектор София Львовна

28.05.2019

Почтовый адрес:
Ленинский пр., д. 31, корп. 4,
119071, г Москва, Россия.
Телефон: +7(495)955-44-08
E-mail: sofs@list.ru

Подпись в. н. с. лаб. ФХСМС Селектор С.Л. заверяю:

Учёный секретарь ИФХЭ РАН



Варшавская И.Г.