

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук
д.х.н., проф. И.Н.Курочкин

"20" мая 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Ощепковой Маргариты Владимировны
«**НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ
И ГЕЛЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Ощепковой М.В. посвящена разработке методов получения и поиску путей направленного регулирования флуоресцентных свойств новых оптически-активных полимерных гелевых и пленочных материалов, а также оценке их применимости в сенсорных системах, предназначенных для количественного определения содержания ионов металлов как в водных, так и в органических жидких средах.

Поскольку в настоящее время довольно острой проблемой является защита окружающей среды, в частности водных ресурсов, от техногенных загрязнений, то решение этих задач невозможно без использования чувствительных аналитических систем. В их число входят малогабаритные устройства индивидуального контроля. Наряду с задачами мониторинга окружающей среды и технологических производств, существует потребность в использовании соответствующих детекторов для диагностики заболеваний человека, персональной и коллективной безопасности и т.д. Всё это требует разработки простых и надежных высокоселективных и высокочувствительных сенсоров, работающих в реальном времени. К такого рода сенсорам следует отнести и химические оптические сенсоры (хемосенсоры), основой действия которых является изменение спектральных свойств системы в ответ на взаимодействие с аналитом, что фиксируется соответствующим устройством и преобразуется в удобный для обработки сигнал.

Актуальность темы исследования

Тема диссертационной работы Ощепковой М.В. несомненно актуальна, т.к. направлена на получение целого ряда новых оптических сенсорных полимерных гелевых и пленочных материалов и выявление их вариантов, перспективных в плане возможного практического использования.

Основное содержание исследования

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы. Она изложена на 124 страницах, содержит 27 таблиц, 71 рисунок, список литературы из 208 наименований цитируемых работ.

Во введении к диссертации обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и практическая значимость, а также описана структура работы.

Первая глава диссертации – обзор литературы разбит на два раздела. В первом из них приведены общие сведения о флуоресцентных свойствах производных 1,8-нафталимида и полученных на их основе полимерных материалах, проявляющих сенсорные свойства в отношении неорганических ионов. Во втором разделе рассмотрены основные принципы работы оптических хемосенсоров, сформированных с использованием полимерной матрицы на основе поливинилхлорида (ПВХ). При этом отдельное внимание диссертант обращает на разные классы органических красителей и подходы к их введению в состав полимерной матрицы. В целом литературный обзор написан понятным языком, хотя и не лишен некоторых стилистических неточностей. Графика иллюстраций хорошая. В качестве замечания можно отметить довольно небольшой объем информации об известных из литературы гелевых сенсорных материалах. Учитывая направленность самого диссертационного исследования Ощепковой М.В., представляется, что таким объектам в литературном обзоре стоило бы уделить несколько большее внимание.

Во второй главе диссертации обсуждаются полученные диссертантом результаты. Изложение материала осуществлено в том же порядке, что и при постановке задач исследования: сначала рассматриваются результаты, относящиеся к получению и исследованию флуорофор-содержащих поли(N,N-диметилакриламидных) криогелей, синтезированных в замороженной водной среде; затем следует описание и обсуждение данных, связанных с флуорофор-содержащими поли(N,N-диметилакриламидными) гелями, сшитыми N,N'-метилден-бис-акриламидом в ходе радикальной сополимеризации в среде формамида при положительных температурах; и, наконец, приводятся сведения о формировании и свойствах хемосенсорных пленок, в качестве полимерной основы которых использовался поливинилхлорид.

В разделе, касающемся флуоресцентных криогелей, автор подробно исследовал влияние параметров реакционной системы на эффективность гелеобразования (выход гель-фракции) и осмотические свойства (степень набухания полимерной фазы), а также на флуоресцентные характеристики получаемых полимерных сеток, в зависимости от исходной концентрации сомономеров, их соотношения, продолжительности и температурных режимов проведения криополимеризации. Эти эксперименты позволили диссертанту установить оптимальные условия синтеза флуорофор-содержащих поли (N,N-диметилакриламидных) криогелей, образование ковалентных шивков в узлах пространственной сетки которых происходит за счет передачи цепи на карбонил N,N-диметилакриламида (ДМА) при его ред-окс-инициируемой радикальной полимеризации именно в неглубоко замороженной водной среде. Такой обнаруженный ранее в той же лаборатории механизм криополимеризации данного мономера приво-

дит к формированию высоконабухающих полимерных гелей, что и было применено диссертантом в этой части работы. Поскольку целью исследований являлось получение новых полимерных матриц, обладающих высокой флуоресценцией, то и оптимизация условий синтеза прежде всего была направлена на достижение этой цели. К сожалению, ввиду низкой растворимости в воде флуоресцентных мономеров М1 и М2 (аллильные производные 1,8-нафталимида), введение их звеньев в полимерную сетку получаемых криогелей оказалось сильно ограничено. Поэтому в качестве рекомендации на продолжение исследований таких полимерных систем можно было бы предложить автору поискать или синтезировать аналоги указанных флуоресцентных мономеров, обладающих более высокой растворимостью в воде.

Как альтернатива, во второй части своего экспериментального исследования диссертант синтезировал флуорофор-содержащие поли (N,N-диметилакриламидные) гели, но уже при положительных температурах и в органической среде (формамид), где растворимость флуоресцентных мономеров выше, что позволило существенно увеличить их содержание в цепях образующейся сетки, при этом в качестве сшивающего сомономера использован N,N'-метилен-бис-акриламид. Выполненная Ощепковой М.В. оптимизация условий синтеза (концентрация и соотношение сомономеров, концентрация иницирующей системы, температура и продолжительность процесса) позволили получить набухающие как в воде, так в ряде органических растворителей сшитые сетки, и затем исследовать их флуоресцентные свойства, в частности, влияние на эти свойства природы растворителя. В результате диссертантом получены интересные данные о подобных сольватохромных эффектах как для синтезированных сшитых гелей, так и, в качестве объектов сравнения, для исходных флуоресцентных мономеров, а также специально синтезированных в среде формамида растворимых (т.е. без N,N'-метилен-бис-акриламида) сополимеров ДМА с М1. Далее, с целью перехода к хемосенсорным системам, проявляющим чувствительность к наличию ионов металлов, автором в установленных оптимальных условиях синтеза получены сополимерные сшитые гели, в качестве флуорофора содержащие аллильные производные 1,8-нафталимида с введенной в молекулу группировкой краунэфира. Такие гели протестированы в качестве оптических хемосенсоров для детекции ионов различных металлов как в воде, так и в среде ацетонитрила. В результате было найдено, что сшитый поли (N,N-диметилакриламидный) гель, а также линейный несшитый сополимер, содержавшие звенья флуоресцентного мономера М4, обладали избирательностью в обнаружении катионов кальция и бария в органической (ацетонитрил) среде. Этот эффект обладает несомненной повизной.

Третья часть второй главы диссертации Ощепковой М.В. посвящена формированию и изучению свойств хемосенсорных пленок, в качестве полимерной основы которых использовался поливинилхлорид, а в качестве оптической сенсорной молекулы – краунсодержащее

производное фенантролина. К преимуществам подобных сенсорных пленочных материалов можно отнести сравнительно простую технологию их получения, высокие чувствительность и скорость отклика на взаимодействие с аналитом, возможность автоматизации аналитической процедуры. Однако, состав таких хемосенсорных пленок, методика их формирования, подготовки к работе и, если необходимо, регенерации требуют очень тщательной отработки. В частности, важен выбор полимерной основы, ее физико-механические характеристики и проницаемость для анализируемых веществ. Введение в состав хемосенсорной пленки вспомогательных компонентов (пластификаторы, вещества, обеспечивающие электронейтральность системы и др.) требует «тонкой настройки» системы в отношении природы этих добавок и их количества. Все эти задачи стояли и перед диссертантом, которому в результате удалось вполне успешно их решить, разработать и продемонстрировать применимость соответствующей пленочной хемосенсорной системы для детекции ионов тяжелых металлов, в частности, ионов меди в диапазоне ее концентраций, включающих значение ПДК. Также важно, что автор работы разработал высокоэффективную методику регенерации таких пленок путем их обработки натрий-фосфатным буферным раствором.

В третьей главе диссертации (Экспериментальная часть) Ощепковой М.В. подробно описаны методики получения новых гелевых и пленочных хемосенсорных флуорофорсодержащих полимерных материалов, условия проведения физико-химических и спектральных исследований соответствующих мономеров, растворимых и сшитых сополимеров, а также пленочных сенсоров.

В заключении к диссертации автором сформулированы выводы и практические результаты работы

Основные достижения, составившие научную новизну и значимость исследования, можно сформулировать следующим образом:

1. Разработаны подходы к синтезу флуоресцентных сополимерных криогелей и сшитых гелей на основе N,N-диметилакриамида и аллил-производных 1,8-нафталимида; проведена оптимизация состава реакционной среды и режимов получения гелевых материалов.

2. Впервые продемонстрирована возможность получения краунсодержащего флуоресцентного полимерного геля.

3. Изучено влияние природы растворителя на осмотические и оптические свойства сополимерных флуорофор-содержащих гелевых матриц. Проведены оптические исследования влияния природы и концентрации солей металлов в среде ацетонитрила на свойства сенсорных полимерных гелей и показано селективное комплексообразование с катионами кальция и бария.

4. Разработаны подходы к получению композиционного сенсорного материала с использованием готового полимера – поливинилхлорида и краунсодержащего производного фенантролина в качестве оптического сенсора. Осуществлен подбор компонентов, методов нанесения на подложку, условий подготовки и регенерации при создании хемосенсорного композиционного материала; продемонстрирована возможность применения такого пленочного материала для определения катионов металлов в различных средах.

Практическое значение работы состоит в разработке методов получения новых флуорофор-содержащих криогелей, гелей и сенсорных пленок, а также в демонстрации возможности их использования в качестве оптических хемосенсоров. Совокупность полученных данных

может составить основу для технологии получения таких полимерных материалов.

Таким образом, диссертационная работа Ощепковой М.В. представляет собой подробное и систематическое экспериментальное исследование, которое имеет существенное значение для создания новых эффективных сенсорных систем, предназначенных для использования в таких областях, как защита окружающей среды, биомедицинские и пищевые технологии.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Она обеспечена использованием общепринятых современных методов и аттестованных средств измерения, удовлетворительной оценкой погрешности измерений, согласованием полученных результатов с литературными данными, а также согласованием данных, полученных различными методами исследования.

В целом, диссертация, полученные в ней экспериментальные результаты и сделанные выводы не вызывают принципиальных возражений. Имеются небольшие **вопросы и замечания:**

1. Было бы целесообразно для более детальной характеристики образцов провести разработку аналитической методики определения количества флуоресцентного мономера, встраиваемого в полимерную цепь при синтезе криогелей и гелей.

2. В диссертации проведена оптимизация условий синтеза криогелей, содержащих мономеры М1 и М2, но не получены криогели с краунсодержащими мономерами М3 и М4.

3. Для сенсорных гелей и ПВХ-пленок не определено максимально возможное число циклов регенерации и условия хранения сенсорных материалов.

Тем не менее, указанные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой работы.

Материалы диссертационной работы Ощепковой М.В. представляют **научный и практический интерес** для химии и технологии высокомолекулярных соединений, координационной и аналитической химии и других областей; в частности, полученные в этом диссертационном исследовании данные могут быть использованы в следующих организациях: РХТУ им. Д.И.Менделеева, МИРЭА - Российский технологический университет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Центре «Биоинженерия» РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, и в других научно-исследовательских институтах и образовательных учреждениях.

Диссертационная работа Ощепковой Маргариты Владимировны выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных физико-химических методов, достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, выводы обоснованы. Диссертация ясно изложена, хорошо оформлена и иллюстрирована. Основные результаты работы полностью отражены в 4 статьях в рецензируемых журналах, в том числе 2, включенных в перечень ВАК, в 2 патентах и обсуждены на научных всероссийских и международных конференциях.

Автореферат и публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации.

В целом диссертация по актуальности поставленных задач, новизне полученных результатов, их теоретической и практической значимости полностью удовлетворяет требованиям,

предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней» РФ № 335 от 21.04.2016, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат, диссертация и официальный отзыв обсуждены на заседании коллоквиума Лаборатории физико-химической модификации биополимеров ФГБУН ИБХФ им.Н.М.Эмануэля РАН (протокол № 7 от 13.05.2019).

Заведующий Лабораторией физико-химической модификации биополимеров ИБХФ им.Н.М.Эмануэля РАН (ИБХФ РАН)

Канд. хим. наук (02.00.06 - высокомолекулярные соединения).....Плащина И.Г.

13.05.2019

119334, Россия, г. Москва,
ул. Косыгина, д. 4.
тел. 8 916 324 49 96.
e-mail: igplashchina@yahoo.com

Собственноручную подпись к.х.н. Плащиной Ирины Германовны удостоверяю:

Ученый секретарь ИБХФ им. Н.М.Эмануэля РАН,
Канд.биол.наук.....

Скалацкая С.И.

