

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.080.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 6 октября 2021 г № 27

О присуждении Горбуновой Марине Николаевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «*N*-, *C*-диаллиловые мономеры новых структурных типов в реакциях радикальной полимеризации и свойства полимеров на их основе» по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения принята к защите 9 июня 2021 года (протокол заседания № 11) диссертационным советом Д 212.080.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, Российская Федерация, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета от 14.03.2008 г. № 420-360 (приказом Минобрнауки России от 11.04.2012 г. №105/НК признан соответствующим Положению о совете по защите диссертаций... , приказом Минобрнауки России от 03.06.2021 г. № 561/НК диссертационному совету предоставлено право приема диссертаций для защиты до 16.10.2022 г.).

Соискатель, Горбунова Марина Николаевна, 26 августа 1968 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Синтез и свойства сополимеров на основе *N*-винилпирролидона и *N*-аллилированных ацилгидразинов» по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения защитила в 2005 году в диссертационном совете, созданном на базе Института органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук г. Уфа, работает старшим научным сотрудником лаборатории биологически активных соединений в «Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук» –

филиале федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории биологически активных соединений «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Стрельников Владимир Николаевич, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, директор.

Официальные оппоненты:

Тимофеева Лариса Матвеевна, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), лаборатория химии полиэлектролитов и медико-биологических полимеров, и. о. главного научного сотрудника;

Сивцов Евгений Викторович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра физической химии факультета химии веществ и материалов, профессор;

Чесноков Сергей Артурович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, лаборатория фотополимеризации и полимерных материалов, заведующий лабораторией дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Берлиным Александром Александровичем, доктором химических наук, академиком РАН, научным руководителем ФИЦ ХФ РАН, указала, что диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, связанное с разработкой и теоретическим обоснованием подхода к получению гомо- и сополимеров на основе новых *N*- и *C*-диаллиловых мономеров и нанокпозиционных материалов на их основе, обладающих ценными практическими свойствами, и имеющее важное значение для развития химии высокомолекулярных соединений. Диссертация отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», является законченным исследованием, выполненным на высоком уровне, а ее автор, Горбунова М.Н., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Соискатель имеет 121 опубликованную работу, все по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 45 статей (общий объем 29,9 усл. печатных листов, авторский вклад соискателя 90%), в том числе 41 статья в журналах, входящих в реферативные базы ISI Web of Science и Scopus). Результаты опубликованы также в энциклопедии (1 глава), 2 монографиях (2 главы), 13 статьях в сборниках научных трудов и 57 материалов конференций, 1 патенте РФ.

Работы соискателя охватывают разработку методов синтеза гомо- и сополимеров на основе новых диаллиловых мономеров, их модификацию, получение нанокпозиционных материалов на их основе и изучение физико-химических и биологических свойств синтезированных материалов. В опубликованных работах представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном научном руководстве на всех этапах проведения работы. Автору принадлежит решающая роль при выборе

тематики, постановке конкретных задач, планировании и проведении ключевых экспериментов, анализе и литературном оформлении полученных результатов. Диссертация не содержит не достоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах. В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Gorbunova M.N.**, Vorob'eva A.I., Tolstikov A.G., Monakov Yu.B. New N-allylated monomers in the synthesis of practical valuable high-molecular-weight compounds // Polym. Adv. Tech. – 2009. – V. 20, № 3. – P. 209 – 215.
2. **Gorbunova M.N.**, Vorob'eva A.I. Muslukhov R.R. NMR for determining the structure of new polysulphones // Int. J. Polym. Anal. Charact. – 2009. – V. 14, № 7. – P. 575-587.
3. **Gorbunova M.**, Lemkina L., Borisova I. New guanidine-containing polyelectrolytes as advanced antibacterial materials // Europ. Polym. J. – 2018. – V. 105. – P. 426-433.
4. **Gorbunova M.**, Lemkina L., Eroshenko D., Gileva K. N-vinylpyrrolidone copolymers decorated with silver nanoparticles for biomedical applications // Polym. Adv. Tech. – 2019. – V. 30, № 2. – P. 336-343.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы. Все отзывы положительные. Отзывы поступили от:

1. Доктора химических наук, профессора Вольхина В.В., профессора кафедры биохимии и биотехнологии ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». Замечания отсутствуют.

2. Доктора химических наук, профессора Машевской И.В., декана химического факультета ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет». Замечания отсутствуют.

3. Доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента РАН Салоутина В.И., заведующего лабораторией фторорганических соединений ФГБУН Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН и доктора химических наук Горбуновой Т.И., ведущего научного сотрудника лаборатории фторорганических соединений ФГБУН Института органического

синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. В качестве замечаний отмечено: Для установления целевых закономерностей реакций для сополимеризующихся систем автор привлек широкий круг аналитического оборудования и расчетные методы квантовой химии. Не мог бы автор пояснить о величинах тех погрешностей (ошибок), которые возникали при использовании как оборудования, так и расчетов.

4. Доктора химических наук Грингольц М.Л., главного научного сотрудника лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. В качестве замечаний отмечено: отсутствие данных о синтезе мономеров, недостаточно понятное изложение раздела по квантово-химическим расчетам элементарных стадий реакции: нет расшифровки обозначения мономеров, используемая терминология «гомополимеризация» вносит путаницу в понимание полученных результатов экспериментов об отсутствии гомополимеризации изученных мономеров.

5. Доктора химических наук, профессора Пахомова П.М., заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» и кандидата химических наук Вишневецкого Д.В., доцента кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». В качестве замечаний отмечено: автореферат перегружен данными по константам сополимеризации различных мономерных пар, их можно было свести в одну таблицу; не ясно, проведены ли эксперименты для доказательства образования водородных связей; каким образом осуществлялся контроль молекулярной массы, каковы коэффициенты дисперсности полученных полимеров?

6. Доктора химических наук, профессора, академика РАН Новакова И.А., заведующего кафедрой аналитической, физической химии и физико-химии полимеров ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» и доктора химических наук Шулевич Ю.В., профессора той же кафедры. В качестве замечаний отмечено: слишком краткое описание глав 8 и 9, более подробное изложение физико-химических и биологических свойств полученных полимерных материалов позволило бы получить более объективные выводы о практической значимости работы.

7. Доктора химических наук, члена-корреспондента РАН Терентьева А.О., заместителя директора ФГБУН Института органической химии РАН, заведующего лабораторией исследований гомолитических реакций № 13. В качестве замечаний отмечено: для характеристики нанокompозитов, к сожалению, не использовался метод ТЕМ; при обсуждении квантово-химических расчетов автор рассматривает только внутримолекулярный процесс передачи цепи на мономер, но при взаимодействии радикала и мономера может наблюдаться и межмолекулярный процесс.

8. Доктора химических наук, профессора, академика РАН Синяшина О.Г., научного руководителя направления Химия ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН и доктора химических наук, главного научного сотрудника Балакиной М.Ю., заведующего лабораторией функциональных материалов. Отзыв положительный. В качестве замечаний отмечено: многие выводы, приведенные и обсуждаемые в автореферате, основаны на анализе ЯМР, ИК, УФ спектров, возможно, имело бы смысл привести какие-то из них; недостаточно обоснованным выглядит вывод об избирательной сольватации растущих цепей при сополимеризации АМНГ с N-винилпирролидоном в метаноле; несколько непродуманным выглядит структурирование представленного материала, в частности, обобщающее заключение по результатам исследования активности различных N-диаллиловых мономеров, приведенным в разделах 3.1-3.3, содержится в разделе 3.3, посвященном синтезу и реакции сополимеризации диаллиламинофосфониевых солей, начало раздела 3.4 содержит информацию из литературного обзора и т.п.; текст также содержит ряд неудачных выражений, в частности, странно выглядит в автореферате замечание «Авторы предполагают...».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования. Ведущая организация широко известна своими достижениями в области синтеза полимеров и материалов на их основе. Исследования в данной области отражены

в публикациях ученых ведущей организации (Берлин А.А., Патлажан С.А., Новокшенова Л.А., Чертович А.В., Зайченко Н.Л. и др.) в российских и международных изданиях (Polym. Sci., Rus. Chem. Bull., Rus. J. Phys. Chem., Langmuir, Adv. Colloid Interface Sci. и др). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

*Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:*

*разработан* научно обоснованный подход к получению на основе *N*- и *C*-диаллиловых мономеров новых структурных типов полифункциональных (со)полимеров с комплексом полезных свойств. В рамках предложенного подхода впервые синтезированы *N*- и *C*-диаллиловые мономеры новых структурных типов: *N,N*-диаллил-*N'*-ацилгидразины, 1,1-диаллил-3-метил-2-(4-нитрофуразан-3-ил)гуанидин, трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний хлорид и тетрафторборат, 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид, 2-[(диаллил)гидроксиметил]пирролидин;

*доказана* возможность вовлечения синтезированных мономеров в реакции радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, производными малеиновой кислоты и диоксидом серы в массе, воде и органических растворителях, определены относительные активности синтезированных мономеров в реакциях радикальной полимеризации, изучено влияние среды на протекание радикальной полимеризации;

*установлены* основные кинетические закономерности и особенности радикальной (со)полимеризации синтезированных мономеров и обнаружены характерные особенности протекания реакции для каждой сополимеризующейся системы;

*предложены* эффективные методы синтеза практически ценных тройных сополимеров на основе *N*- и *C*-диаллиловых мономеров новых структурных типов, разработан эффективный метод синтеза новых диаллиламмониевых и диаллиламинофосфониевых солей, основанный на полимераналогичных превращениях как противоиона, так и боковых функциональных групп;

*доказана* перспективность практического применения полученных сополимеров в качестве комплексообразующих сорбентов металлов,

флокулянтов, ингибиторов коррозии металлов. Выявлена высокая биологическая активность новых полимерных материалов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

*изложены* теоретические основы создания полифункциональных (со)полимеров с комплексом заданных свойств методом радикальной сополимеризации с использованием *N*- и *C*-диаллиловых мономеров новых структурных типов, заключающиеся в возможности управления структурой и свойствами сополимеров путем направленного регулирования состава исходной мономерной смеси и условий проведения реакции и создании условий, необходимых для подавления деградиационной передачи цепи на мономер, присущей диаллиловым мономерам;

*показаны* различия в реакционной способности синтезированных *N*- и *C*-диаллиловых мономеров в реакциях радикальной полимеризации, в частности, установлено, что в отличие от *N*-диаллиловых мономеров, сополимеризующихся с участием обеих двойных связей с образованием циклических структур, при сополимеризации *C*-диаллилового мономера наряду с наличием звеньев циклической структуры образуются линейные структуры со свободной аллильной группой, раскрыты причины наблюдаемых отличий, изучено влияние структуры на эффективность реакции полимеризации;

*доказан* и научно обоснован с помощью квантово-химических расчетов механизм и общие закономерности элементарных реакций радикальной полимеризации *N*- и *C*-диаллиловых мономеров новых структурных типов, что вносит существенный вклад в развитие теоретических основ синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования;

*установлены* особенности радикальных процессов, протекающих с участием функциональных групп при формировании полимерной цепи, заключающиеся в исследовании основных закономерностей и механизмов циклополимеризации и конкурирующих процессов, изучении влияния среды на протекание реакций, определении относительных активностей мономеров и установлении структуры полученных сополимеров;

*доказан* механизм процесса полимеризации гуанидиниевой соли, кинетику которого определяют донорно-акцепторные взаимодействия сомономеров,



катионная природа мономера, диэлектрические свойства растворителя, а также относительная вязкость смеси сомономеров;

*раскрыты* новые пути управления процессами радикальной полимеризации, позволяющие контролировать и направленно регулировать структуру, свойства и применимость создаваемых полимерных материалов путем изменения состава исходной мономерной смеси, реакционной среды, природы инициатора, степени конверсии и температуры.

*применительно к проблематике диссертации эффективно использован* комплексный, системный и многоплановый подход на основе существующих базовых методов исследования, включающий УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопию, элементный анализ, гель-проникающую хроматографию, РФА, сканирующую и атомно-силовую спектроскопию; развитый в работе подход теоретически обоснован квантово-химическими расчетами (B3LYP/6-311 G(d)) механизмов и общих закономерностей элементарных реакций радикальной полимеризации *N*- и *C*-диаллиловых мономеров новых структурных типов, расчеты выполнены с помощью пакета программ FIREFLY;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

*разработаны* технологичные методы синтеза полифункциональных полимеров на основе *N*- и *C*- диаллиловых соединений новых структурных типов с мономерами, содержащими различные функциональные группы (амидные, имидные, карбонильные, карбоксильные, сульфогруппы);

*определены* перспективы практического применения полученных сополимеров в качестве флокулянтов и сорбентов в технологических процессах очистки воды методами флокуляции и комплексообразования; приведенные в работе результаты исследований позволяют рекомендовать ряд полученных полимеров в качестве ингибиторов коррозии металлов и поверхностно-активных веществ;

*представлены* методические рекомендации для использования гуанидиниевых и фосфониевых полимерных солей и их нанокомпозитов в качестве основы для разработки перспективных водорастворимых биоцидов и антисептиков;

*созданы* новые гуанидинсодержащие водорастворимые биоцидные нанокompозиты серебра, представляющие существенный научный и практический интерес. Представленные в настоящей работе данные по исследованию антимикробных свойств позволяют рекомендовать синтезированные гуанидинийсодержащие сополимеры и их нанокompозиты серебра в качестве эффективных биоцидов для борьбы с биопленками.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании, их достоверность подтверждается сопоставлением большого числа экспериментальных и расчетных параметров, многократной воспроизводимостью данных, полученных комплексом современных методов исследования; использованы современные методики сбора и обработки исходной информации;

*теория* построена на известных фактах и проверяемых экспериментальных результатах и согласуется с известными литературными данными, общепринятыми теориями, фундаментальными и прикладными достижениями по разработке, изучению свойств и применению полимеров новых *N*- и *C*-диаллиловых мономеров и нанокompозиционных материалов на их основе;

*идея базируется* на обобщении передового опыта исследователей, работающих в области синтеза высокомолекулярных соединений и материалов на их основе;

*использовано* сравнение авторских данных и данных, полученных специалистами в области синтеза полимеров в условиях радикального инициирования;

*установлено* качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным.

*Личный вклад соискателя* состоит в выборе направления, постановке конкретных целей и задач, планировании и проведении ключевых исследований, анализе, обобщении, интерпретации и систематизации полученных результатов, формулировании научных положений, выносимых на защиту, и выводов по работе. При непосредственном участии автора осуществлена подготовка публикаций и докладов по результатам исследований.

В ходе защиты диссертации существенных критических замечаний по научной новизне и значимости работы для науки и практики высказано не было. Соискатель Горбунова М.Н. ответила на замечания и задаваемые ей в ходе заседания вопросы, привела собственную аргументацию. С рядом высказанных замечаний соискатель согласилась.

С результатами диссертационного исследования следует ознакомить профильные научно-исследовательские институты, занимающиеся разработкой методов синтеза высокомолекулярных соединений и изучением свойств полимерных материалов; научные центры и научно-производственные организации, занимающиеся разработкой перспективных флокулянтов, сорбентов, ингибиторов коррозии металлов, поверхностно-активных веществ, биоцидов; ВУЗы и колледжи страны, готовящие специалистов в области химии высокомолекулярных соединений, в частности, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Тверской государственный университет, Волгоградский государственный технический университет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Уральский федеральный университет и др.

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Горбуновой Марины Николаевны является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (в действующей редакции).

На заседании 06.10.2021 г. диссертационный совет принял решение: за разработку теоретических положений, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение, связанное с теоретическим обоснованием и экспериментальной реализацией подхода к синтезу гомо- и сополимеров новых *N*- и *C*- диаллиловых мономеров и нанокпозиционных материалов на их основе, обладающих ценными практическими свойствами, и имеющее важное значение для развития химии высокомолекулярных соединений, присудить Горбуновой Марине Николаевне

ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.06 –  
Высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве  
20 человек, из них 6 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации,  
участвующих в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета,  
проголосовал «за» – 20, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного  
совета Д 212.080.01

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212.080.01  
06.10.2021 г

  
  
С.И. Вольфсон  
  
Е.Н. Черезова