

Заключение диссертационного совета 24.2.312.09, 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 кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 11 декабря 2024 г. № 28

О присуждении Кириллову Антону Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Хроматографические сорбенты на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола» по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения принята к защите 09.10.2024 (протокол заседания № 24) диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета №1351/нк от 24.10.2022).

Соискатель Кириллов Антон Сергеевич, 17 августа 1996 года рождения, в 2020 году окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет», в 2024 году окончил аспирантуру очной формы обучения Института высокомолекулярных соединений – филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана 22.05.2024 года Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», работает в должности младшего научного сотрудника в аналитической лаборатории филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального

исследовательского центра «Курчатовский институт» - Института высокомолекулярных соединений, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (до реорганизации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»).

Диссертация выполнена в аналитической лаборатории Института высокомолекулярных соединений – филиале федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (до реорганизации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»).

Научный руководитель – доктор химических наук, Красиков Валерий Дмитриевич, филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (до реорганизации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»), главный научный сотрудник с исполнением обязанностей по руководству аналитической лабораторией.

Официальные оппоненты:

Тенникова Татьяна Борисовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, лаборатория биогибридных технологий, руководитель лаборатории;

Василевская Валентина Владимировна, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория компьютерного моделирования макромолекул, заведующий лабораторией

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г.Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Сивцовым Евгением Викторовичем, доктором химических наук, доцентом, профессором кафедры физической химии факультета химии веществ и материалов, указала, что диссертация Кириллова А.С. «Хроматографические сорбенты на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола», является самостоятельным, законченным научно-квалификационным исследованием, посвященным решению актуальной задачи химии высокомолекулярных соединений – созданию новых сверхсшитых пористых материалов и изучению их сорбционных свойств, полностью соответствует критериям, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Кириллов Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 5,15 печ. л. (личный вклад соискателя 80%), из них 3 статьи в рецензируемых отечественных научных изданиях из списка, рекомендованного Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации для размещения материалов диссертаций (переводные версии вошли в базу данных Scopus и Web of Science; Q3 и Q4), 1 статья в издании (Q2), входящем в базу данных Web of Science, 10 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

В работах соискателя приведены результаты по синтезу сверхсшитых полимерных сорбентов, исследованию влияния состава и пористой структуры синтезированных сорбентов на их сорбционные свойства, а также их хроматографическому применению для очистки и выделения синтетических и растительных полимеров.

Диссертация не содержит недостоверных 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. Кириллов, А.С. Сверхсшитые полистирольные сорбенты микропористой структуры в сорбционной очистке водорастворимых полимеров от низкомолекулярных соединений / А.С. Кириллов, Е.Н. Дубров, Н.И. Горшков, В.Д. Красиков // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – №. 8. – С. 1073-1080. DOI: 10.31857/S0044461822080163 [Kirillov, A.S. Microporous hypercrosslinked polystyrene sorbents in sorption purification of water-soluble polymers from low-molecular-weight compounds / A.S. Kirillov, E.N. Dubrov, N.I. Gorshkov, V.D. Krasikov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – V. 95. – №. 8. – С. 1236-1242. (Q3). DOI: 10.1134/S1070427222080213]

2. **Kirillov, A.S.** Tuning the porosity of hypercrosslinked styrene-divinylbenzene copolymers for efficient adsorption of rifampicin from aqueous media / **A.S. Kirillov**, N.I. Gorshkov, N.N. Shevchenko, N.N. Saprykina, V.D. Krasikov // Journal of Polymer Research. – 2023. – V. 30. – № 11. – P. 405. (Q2). DOI: 10.1007/s10965-023-03802-7

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: д.х.н., профессора **Боголицына К.Г.**, профессора кафедры теоретической и прикладной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова» (г.Архангельск); д.х.н., профессора **Варламова В.П.**, заведующего лабораторией инженерии биополимеров Федерального исследовательского центра «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук (г. Москва); д.х.н. **Возняковского А.П.**, заведующего сектором наногетерогенных полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (г. Санкт-Петербург); д.х.н. **Старовойтова С.М.**, генерального директора Акционерного общества «БиоХимМак СТ» (г. Москва); к.х.н. **Попова А.Ю.**, научного сотрудника Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (г. Москва); к.х.н. **Мурко А.Ю.**, научного сотрудника лаборатории новых методов синтеза пептидных лекарственных препаратов Акционерного общества «Медико-биологический научно-производственный комплекс «Цитомед» (г.Санкт-Петербург); чл.-корр. РАН, д.х.н. **Шпигуна О.А.**, главного научного сотрудника кафедры аналитической химии химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва).

Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что результаты работы Кириллова А.С. вносят существенный вклад в развитие подходов по направленному регулированию пористой и химической структуры сверхсшитых полимерных материалов. Большое внимание в исследовании уделено изучению взаимосвязи между структурой сверхсшитых полимерных сорбентов и их сорбционными свойствами. Значительная часть диссертационного исследования посвящена применению синтезированных сверхсшитых полимерных сорбентов для очистки и выделения синтетических и природных полимеров в режиме флэш-хроматографии. Отмечается высокая научная и практической ценность работы, что обусловлено созданием сверхсшитых полимерных сорбентов с заданными свойствами, а также их успешным применением для хроматографии.

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1) При анализе механизмов сорбции следовало бы привести данные по энергиям связывания сорбата (термодинамическим функциям). 2) В автореферате не приведены зависимости от полидисперсности и соотношения гидрофобного/гидрофильного состава аналитических матриц. 3) Было бы логично привести в тексте автореферата интервалы относительных давлений, используемых для определения параметров пористой структуры сверхсшитых полимеров, приведенных в Таблице 3. 4) В тексте автореферата нет информации о том, какая среда использовалась для сорбционных экспериментов. (Боголицын К.Г.)

1) Из рисунка 4 понятно, что звенья 4-винилпиридина не принимают участие в реакции сверхсшивки, но причины этого никак не комментируются в тексте. 2) Сложно сделать однозначный вывод о принадлежности соединений, выделяемых из растительного сырья, к классу гликопротеинов на основании используемых в работе методов, поскольку это вполне может быть индивидуальный белок, не связанный с полисахаридной частью. (Варламов В.П.)

1) При изучении размеров частиц сорбентов полезно использовать данные микроскопии в сочетании с результатами метода светорассеяния. Этот метод позволяет получить более полную информацию об ансамбле частиц, включая

данные о полидисперсности и дзетапотенциале. Такая информация может быть особенно полезна для прогнозирования срока службы сорбентов в водных средах. 2) При интерпретации данных изотерм сорбции не объяснено наличие петли гистерезиса, присутствующей на всех изотермах. 3) Какова производительность процесса получения полимерных сорбентов, созданных в рамках диссертационной работы, и возможно ли масштабирование процесса? 4) Рассматривал ли автор возможность использования импритинговых сорбентов как альтернативу сверхсшитым полимерам. (Возняковский А.П.)

1) На приведенных микрофотографиях видно, что размер гранул со- и терполимеров соответствует указанным в тексте автореферата, но было бы неплохо привести гистограммы фракционного состава частиц для большей наглядности и подтверждения сделанных выводов. 2) В тексте подтверждения автореферата сделанных однозначно выводов. указано, что сверхсшитый полимерный сорбент ССП-7-1-м является бипористым, поскольку содержит микро- и макропоры, но нет однозначного отнесения к этому же классу сорбента на основе сополимера стирола с 1 мол. % дивинилбензола, который имеет как микро-, так и ярко выраженную мезопористую структуру. 3) В автореферате часть 3.5.2 заканчивается рисунком стр. 18, а не текстом, как это принято. 4) Хотелось бы, чтобы в заключении п.5 и п.6 были приведены более конкретные данные по эффективности сорбентов вместо слов «показана эффективность». Если она показана, то какая? (Староверов С.М.)

1) Из текста автореферата не ясно как проводилась хроматографическая очистка, фронтальным или элюентным методом. 2) В тексте реферата указаны размеры сорбционного картриджа, и навеска сорбента, также приведены данные, характеризующие степень очистки рассматриваемых препаратов. При этом нет указания объёма очищаемого раствора. 3) В Таблицах 6 и 7 приводятся параметры ёмкости отнесённые на г полимера, ПСЕ и ДСЕ (мг/г), но абсолютное значение объёма до проскока (мл). Было бы логичнее все характеристики указать либо в абсолютных, либо в приведённых единицах. (Попов А.Ю.)

1) В тексте автореферата никак не объясняется причина выбора н-октана в качестве порогена для получения макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола. 2) Из рисунка 4, на котором показана схема синтеза сверхсшитых со- и терполимеров, не совсем очевидно является ли хлорметилированный полимер интермедиатом в реакции или выделяется в качестве промежуточного продукта. (Мурко А.Ю.)

1) Использование термина «флэш-хроматография» для разделений, осуществленных в работе, несколько спорно. Возможно, лучше использовать термин «твердофазная экстракция». 2) В автореферате присутствует информация о диаметре картриджей, используемых в процессе очистки полимеров, а также массах сорбента в них, но ничего не сказано о высоте слоя сорбента (длинах картриджа). 3) В тексте автореферата нет объяснения выбора в качестве функциональных сомономеров 4-винилпиридина и глицидилметакрилата. Вероятно, данная информация есть в тексте диссертации. (Шпигун О.А.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация известна своими достижениями в области полимерных композиционных материалов, нанопористых и композиционных сорбирующих материалов, полимеров медико-биологического назначения, а также многих других областях, относящихся, в том числе, к синтезу высокомолекулярных соединений. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Сивцова Е.В., Лаврова Н.А., Шальной Л.И. и др.) в российских и международных изданиях (Polymers, Molecules, International Journal of Molecular Sciences, Russian Journal of Applied Chemistry, Polymer Science, Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

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

доказана эффективность применения моноклордиметилового эфира в качестве внешнего сшивающего агента, позволяющего получать высокопористые сверхсшитые терполимеры стирола и дивинилбензола, содержащие звенья функциональных сомономеров (4-винилпиридина или глицидилметакрилата);

предложен метод направленного регулирования пористой и химической структуры сверхсшитых полимеров на основе со- и терполимеров стирола за счет варьирования количества дивинилбензола и звеньев функционального

сомономера (4-винилпипридина или глицидилметакрилата), позволяющий управлять их сорбционными свойствами в отношении низкомолекулярных соединений различных классов;

установлено, что при уменьшении содержания дивинилбензола в исходном полимере увеличивается объем мезопор размером 2-4 нм; при увеличении количества сшивающего агента на стадии сверхсшивки растет объем микропор; увеличение количества звеньев функционального сомономера приводит к снижению пористости сверхсшитых полимерных сорбентов преимущественно за счет снижения объема микропор.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлены основные закономерности в изменении порового пространства сверхсшитых полимерных сорбентов в зависимости от состава полимеров-предшественников, указывающие, что при уменьшении содержания дивинилбензола в исходных со- и терполимерах увеличивается объем мезопор размером 2-4 нм; увеличение количества звеньев функционального сомономера (4-винилпипридина или глицидилметакрилата) приводит к снижению пористости сверхсшитых полимерных сорбентов преимущественно за счет снижения объема микропор; при увеличении количества сшивающего агента, представляющего собой моноклордиметиловый эфир, на стадии сверхсшивки растет объем микропор;

изучено влияние пористой и химической структуры сверхсшитых полимерных сорбентов на их сорбционные свойства, показавшее, что данные сорбенты (в зависимости от состава исходных полимеров) эффективны для сорбции низкомолекулярных соединений с различными размерами молекул и балансом гидрофобности/гидрофильности.

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

разработаны способы регулирования химической и пористой структуры сверхсшитых полимерных сорбентов для эффективной сорбции различных низкомолекулярных соединений;

показана возможность применения полученных сорбентов на основе сверхсшитого сополимера стирола и дивинилбензола, а также терполимера стирола, дивинилбензола и 4-винилпипридина для разделения водорастворимых синтетических полимеров и низкомолекулярных соединений различных классов в режиме флэш-хроматографии;

предложена оригинальная и эффективная методика выделения, очистки и концентрирования полисахаридов и гликопротеинов из водного экстракта

растительного сырья методом флэш-хроматографии с использованием бипористого сверхсшитого полимерного сорбента на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и аналитических методов исследования.

Теория построена на известных фактах и базируется на установленных закономерностях по тематике исследования, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по направлению диссертационной работы.

Идея базируется на анализе литературных данных, связанных с синтезом сверхсшитых полимерных сорбентов, являющихся эффективными высокопористыми сорбционными материалами.

Использованы современные методы анализа, такие как ИК-, УФ-спектроскопия, элементный анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, газовая, высокоэффективная жидкостная и тонкослойная хроматография, гель-электрофорез.

Выводы обоснованы и достоверны; полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются между собой и не противоречат литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов исследований к публикациям и обсуждении результатов исследований на международных и всероссийских конференциях.

Соискатель ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы, привел собственную аргументацию. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в профильных научно-исследовательских институтах, занимающихся разработкой полимерных сорбционных материалов, а также получением синтетических и природных полимеров медико-биологического назначения, например, Федеральном государственном бюджетном учреждении науки

Институте синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском нижегородском государственном университете имени Н.И. Лобачевского», Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева», на химических факультетах Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургском государственном университете», Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова» и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежском государственном университете», а также на промышленных предприятиях, выпускающих полимерные сорбционные материалы.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения: П. 4, в части «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия» и П. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Кириллова А.С. соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача – разработка методов направленного синтеза сорбентов на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола с определенной пористой и химической структурой для хроматографической очистки водорастворимых синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений, а также выделения, очистки и концентрирования растительных полимеров (полисахаридов и гликопротеинов) в режиме флэш-хроматографии.

На заседании 11.12.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Кириллову Антону Сергеевичу ученую степень кандидата

химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения за решение задачи по разработке методов направленного синтеза сорбентов на основе сверхсшитых со- и терполимеров стирола с определенной пористой и химической структурой для хроматографической очистки водорастворимых синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений, а также выделения, очистки и концентрирования растительных полимеров (полисахаридов и гликопротеинов) в режиме флэш-хроматографии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 4 доктора наук по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 18, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета 24.2.312.09



Вольфсон Светослав Исаакович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.09



Каримова Лиана Катифьяновна



11 декабря 2024 г.