

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения

«Петербургский институт ядерной
физики им. Б.П. Константинова

Национального исследовательского
центра «Курчатовский институт»

С.В. Саранцева



«26» апреля 2018

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт» на диссертацию Перевязко Игоря Юрьевича «Структура и свойства катионных полиэлектролитов и комплексов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – *высокомолекулярные соединения*

Диссертация посвящена **актуальной** области физики макромолекул и направлена на решение задач гидродинамики полиэлектролитов, знание которой необходимо с фундаментальной точки зрения и расширения научной базы для разработок новых полиэлектролитов медицинского назначения. Анализ гидродинамических эффектов при наличии зарядов в цепях, явлений экранирования цепей противоионами приближает к пониманию физики живых систем на клеточном уровне. Выполненные эксперименты и обобщение их результатов в работе способствует решению перспективных задач физики полимеров и биофизики, росту степени понимания биологических функций полиэлектролитов, учитывая также потребности фармацевтики. **Актуальность** темы диссертации усилена и тем, что выбранные объекты образуют комплексы с биологически активными молекулами, что может найти применения в терапии заболеваний человека.

Цель работы вытекает из указанных аспектов и включает анализ молекулярных и конформационных характеристик катионных полиэлектролитов, изучение механизмов формирования и физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов. Автор решил задачи изучения молекулярных и конформационных свойств катионных метилметакрилатов с различными ионогенными группами, таких как поли(2-аминоэтил-метакрилат) и поли ((2-аминоэтил)-метакрилат-co-N-метил-(2-аминоэтил)-метакрилат-co-

N,N-диметил-(2-аминоэтил)-метакрилат). Освоил и задействовал методы молекулярной гидродинамики, аналитическое ультрацентрифугирование, измерения характеристической вязкости и изотермической диффузии. В итоге это гарантировало **надежность и достоверность, новизну и практическую значимость результатов** для физики полимеров, молекулярной физики и химии электролитов. Исследования являются **междисциплинарными в фундаментальных аспектах и важны для технологий электролитов** (энергетика, автономные источники питания и т.д.).

Сильная сторона работы - сочетание гидродинамических и других дополняющих методов - эксклюзионной хроматографии, ЯМР, УФ-спектрометрия. Исследование выглядит законченным и логически связанным по содержанию и **положениям**, выносимым на защиту, отражающим главные доказательные моменты диссертации, такие как специфика конформации макромолекул в отсутствие объемных эффектов, оптимальные условия формирования стабильных комплексов полимеров и ДНК, влияние α -концевой группы полимерной цепи на термодинамику взаимодействий полимеров с растворителем.

Результаты работы доложены на российских и международных конференциях, прошли апробацию, вошли в базы данных. На основе **полностью** опубликованных результатов написана диссертация (94 с., 42 рис., 13 табл.). По структуре, объему и содержанию это законченная **квалификационная** работа из введения, трех глав, заключения и списка литературы. **Во введении** обоснована актуальность, цели работы, положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость результатов. **В первой главе** даны основы теории в связи с экспериментами по структуре и физико-химическим свойствам полиэлектролитов. Обзор достаточно полный и показывает, что автор глубоко изучил тематику, предмет исследований и методологию экспериментов. **Вторая глава** – посвящена методам и постановке экспериментов, специфике исследуемых объектов, способах их синтеза. **Третья глава** суммирует результаты изучения полиэлектролитов и комплексов. Найдены скейлинговые соотношения для системы молекулярных параметров, определены индексы для гомо- и терполимера в конформации набухшего статистического клубка. Определены термодинамическая жёсткость и диаметр полимерной цепи, используя теорию Грея-Блумфильда-Хирста, данные вискозиметрии, скоростной седиментации, изотермической диффузии для поли(2-аминоэтил-метакрилата) и поли ((2-аминоэтил)-метакрилата-со-N-метил-(2-аминоэтил)-метакрилата-со-N,N-диметил-(2-аминоэтил)-метакрилата). Найдены параметры Хаггинса (kH) и Кремера для оценки растворимости полимеров, термодинамического качества растворителей макромолекул в растворе. Получены также новые данные о молекулярных

характеристиках полиэтиленминов. Автор определял коэффициенты поступательной диффузии с помощью метода изотермической диффузией, ЯМР-спектроскопии, нашел решения уравнения Ламма на основе седиментационного анализа и в итоге получил надежные, хорошо согласующиеся результаты. Особенно интересен раздел, посвященный комплексам плазмидной ДНК и полиэтиленмина. Особенности образования комплексов и их свойства изучены при различных соотношениях азото- и фосфоросодержащих групп. Определялась морфология комплексов методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что результаты согласуются с данными по седиментации и гель-электрофорезу. По ключевым моментам результаты соответствуют литературным данным и дают новую расширенную информацию о комплексах, важных для биомедицины. **Заключение** отражает основные результаты, их фундаментальное значение и новизну, достижения в развитии методологии исследований полиэлектролитов и комплексов. К достижениям работы следует отнести системный анализ гидродинамических и конформационных свойств гомологических рядов линейных, катионных полиэлектролитов, содержащих ионогенные группы различного характера, интерполиэлектролитных комплексов полиэтиленмина и плазмидной ДНК. Это позволило определить равновесную жесткость, диаметр цепей, роль некомпенсированных зарядов и концевых групп как факторов, существенно влияющих на конформации макромолекул. Получен полный набор скелинговых соотношений для полимеров. При работе со сложными молекулярными объектами особенно важным было отработать методы их приготовления, обеспечить полностью контролируемое воспроизведение таких структур. Автор успешно справился с этими задачами. Вместе с хорошо продуманной методологией экспериментов это гарантировало надежность и **достоверность** результатов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, данные прошли тщательную обработку, анализ и сопоставление с теорией, обобщение и представление в виде публикаций. На всех этапах работы преобладающий личный вклад автора является несомненным. Результаты диссертации представлены на российских и международных конференциях, полностью опубликованы в научных журналах. Диссертация написана ясным физическим языком, хорошо иллюстрирована, содержит всё необходимое, чтобы считаться законченной квалификационной работой по заявленной теме. Автореферат вполне отражает основное содержание диссертации.

Работа содержит небольшие недостатки и вызывает некоторые вопросы:

1. Чем объяснить, что тип и количество аминокрупп по данным работы вообще не влияют на конформационные характеристики полимеров, насколько это согласуется со

статистической теорией равновесной термодинамической жесткости данных макромолекул?

2. Остается неясным, насколько прочными являются комплексы полиэтиленimina и ДНК, не приведены измерения, либо оценки энергий активации диссоциации комплексов. В этой связи, что означает стабильность комплексов? По отношению к изменению температуры и концентрации компонент, наличию градиентов скорости в водном потоке?

3. Не приведены наглядные модели, показывающие, как устроены комплексы. Хотелось бы понять, какова структура комплексов, плотность упаковки компонент в них и как эти параметры связаны с полученными конформационными характеристиками?

Недостатки оформления, например:

С.34. Рис.6. В подписи нет расшифровки обозначений кривых 1-7, 1-10.

С.35. Рис.8, также нет объяснения обозначений для данных 1-7, 1-10, что относится также к рис.10 на С.36.

С.40, Рис.13, не приведены единицы измерения разницы плотностей.

С.54. Рис.6, также не единиц измерения для разницы плотностей.

С.63. Выводы в большей степени – перечисление сделанного, а не его обобщение.

С.81. Заключение не структурировано, т.е. не выделены ключевые положения.

Отмеченные недостатки не снижают общий высокий уровень диссертации, не влияют на её положительную оценку в целом. Научные положения, результаты и выводы диссертации надежно аргументированы и обоснованы, хорошо известны специалистам, многократно докладывались на конференциях. Работа вносит значимый вклад в развитие физики полимеров, смежные области молекулярной физики и биофизики, полена для приложений в медицине и фармацевтике в связи с задачами доставки лекарственных препаратов в клетки.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в МГУ, СПбГУ, НИЦ «Курчатовский институт», МФТИ, ИК РАН, ИФТТ РАН, Институте Молекулярной Генетики РАН, Институте цитологии РАН, Институте цитологии и генетики СО РАН, Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Институте фундаментальных проблем биологии, медицинских учреждениях РФ.

Диссертация «Структура и свойства катионных полиэлектролитов и комплексов на их основе», полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, Положению о присуждении ученых степеней» (п.9-14), утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября

2013 г. № 842, а её автор, Перевязко Игорь Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Диссертация Перевязко И. Ю. заслушана и обсуждена на научном семинаре Лаборатории нейтронных физико-химических исследований НИЦ КИ - ПИЯФ, 18 апреля 2018, и получила высокую оценку. По итогам семинара составлен отзыв, основные положения и выводы которого одобрены в ходе обсуждения.

Старший научный сотрудник
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ
кандидат физ.-мат. наук



Шилин В.А.

Зав. Лабораторией нейтронных,
физико-химических исследований
ведущий научный сотрудник
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ
доктор физ.-мат. наук



Лебедев В.Т.

Подпись руки Лебедева В.Т., Шилина В.А.
М.П. отдела кадров
06-2018
Ивановьева А.Н.

