

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Малинкиной Ольги Николаевны «Закономерности структурообразования и физико-химические свойства L- и D-аскорбатов хитозана», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Малинкиной О.Н. посвящена актуальной проблеме современной физической химии – установлению взаимосвязи между хиральностью органического лиганда, конформационным состоянием макромолекул, надмолекулярной организацией и функциональными свойствами солевых форм хитозана. Выбор аскорбиновой кислоты (АК) в качестве донора протонов не случаен: это биологически активное соединение, обладающее собственной хиральностью, а его L- и D-диастереомеры позволяют создать гетеро- (D–L) и гомохиральные (D–D) комплексы с D-глюкозаминовыми звеньями полимера. Такой подход открывает новые возможности для направленного регулирования свойств хитозансодержащих материалов, что имеет значение как для фундаментальной науки, так и для практических приложений в медицине и агробιοтехнологии.

Автором впервые на системном уровне проведено сравнение термодинамики солеобразования, структурно-сорбционных характеристик, гидродинамического поведения, хирооптических свойств и биологической активности L- и D-аскорбатов хитозана. Полученные результаты позволяют говорить о существенном вкладе стереоконфигурации аскорбат-аниона в формирование надмолекулярной структуры, энергетику межмолекулярных взаимодействий и функциональные свойства конечных материалов.

Представленные в диссертационной работе результаты базируются на комплексе современных физико-химических методов: калориметрия, ИК- и ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая и

трансмиссионная электронная микроскопия, круговой дихроизм, дисперсия оптического вращения, капиллярная и ротационная вискозиметрия, сорбционно-диффузионный метод. Такой междисциплинарный подход обеспечивает высокую достоверность полученных данных.

Особого внимания заслуживает корректное использование термодинамических моделей (уравнения Ленгмюра, Флори–Хаггинса, термического уравнения сорбции, уравнения Гиббса–Дюгема) для описания сорбции паров воды. Автор последовательно показывает, что гидрофильность, термодинамическое сродство компонентов и устойчивость системы «хиральная соль + вода» возрастают в ряду D–D → D–L комплексов, что объясняется более плотной упаковкой и развитой сеткой водородных связей в гомохиральных солевых формах.

Выводы диссертации логично вытекают из экспериментальных данных, не содержат внутренних противоречий и согласуются с современными представлениями о роли стереохимического соответствия в полимер-лигандных взаимодействиях.

К наиболее значимым результатам, определяющим новизну работы, следует отнести:

1. Энергетическую предпочтительность гомохирального комплекса. Показано, что энтальпия растворения хитозана в D-АК выше (по модулю), чем в L-АК, а степень связывания аминогрупп с D-аскорбат-анионами больше. Это важное наблюдение, которое подтверждает гипотезу о стерическом соответствии D-глюкана и D-изомера кислоты.

2. Различия в надмолекулярной организации. Рентгеноструктурный анализ выявил, что D-аскорбаты хитозана имеют более высокую степень кристалличности и меньшее количество кристаллизационной воды по сравнению с L-солями. Морфология поверхности (СЭМ) также существенно различается: у L-солей – структурированные борозды, у D-солей – сферические домены. Это свидетельствует о глубоком влиянии хиральности на процессы самоорганизации.

3. Хирооптические различия. Впервые показано, что L- и D-аскорбаты хитозана различаются знаком и величиной удельного оптического вращения, положением максимума дихроичной полосы в УФ-области. Эти данные напрямую подтверждают формирование диастереомерных хромофоров «протонированная аминогруппа – аскорбат».

4. Гидродинамическое поведение. Обнаружено, что температурный коэффициент предельного числа вязкости и термодинамическое качество растворителя ухудшаются в ряду D-D → D-L солей, причём D-аскорбат характеризуется меньшей вязкостью концентрированных растворов, что важно для технологической переработки.

5. Влияние на золь-гель синтез и биологическую активность. Установлено, что D-аскорбат хитозана замедляет гелеобразование, но формирует более прочные гидрогели с развитой поверхностной морфологией, а также проявляет более выраженное ранозаживляющее и антибактериальное действие *in vivo* и *in vitro*.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о роли гомохиральности в физико-химическом поведении полиэлектролитных комплексов природного происхождения. Результаты вносят вклад в фундаментальную проблему «хиральность – структура – свойство» применительно к аминополисахаридам.

Работа имеет очевидную прикладную направленность. Автором получены патенты РФ на гидрогелевые материалы на основе аскорбатов хитозана, показана их эффективность при лечении ожоговых и резаных ран, а также ростостимулирующее действие на растения в стрессовых условиях. Технологически важным является наблюдение о более низкой вязкости концентрированных растворов D-аскорбата хитозана, что облегчает его переработку в плёночные и гелевые формы.

Диссертационная работа структурирована логично, включает все необходимые разделы (введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, список литературы,

приложения). Иллюстративный материал (рисунки, таблицы) информативен и хорошо оформлен. Объём работы (155 страниц диссертации, 52 рисунка, 21 таблица) соответствует типичным кандидатским диссертациям по химическим наукам. По теме опубликованы статьи в журналах из перечня ВАК/Web of Science/Scopus, патенты РФ, результаты апробированы на множестве всероссийских и международных конференций. Личный вклад автора чётко описан.

Несмотря на высокий общий уровень работы, при прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Почему для сравнения в некоторых экспериментах используется ХТЗ-40 в форме гидрохлорида, а ХТЗ-200 – в свободной форме; не могли ли остаточные следы HCl повлиять на энергетику солеобразования с АК?

2. Известно, что аскорбаты обладают антиоксидантными свойствами. Учитывая, что L- и D-АК различаются по окислительно-восстановительному потенциалу, можно было бы оценить антиоксидантную активность солей – это помогло бы интерпретировать различия в ранозаживлении.

3. В работе описано получение гидрогелей, но не приведены результаты их длительного хранения. Изменяются ли их свойства при хранении?

Следует подчеркнуть, что высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Они скорее относятся к дискуссионным вопросам, которые могут быть уточнены при защите.

Диссертационная работа Малинкиной Ольги Николаевны «Закономерности структурообразования и физико-химические свойства L- и D-аскорбатов хитозана» является завершённым научным исследованием, содержащим решение важной задачи физической химии – установления влияния стереоизомерии органической кислоты на термодинамические, структурные, гидродинамические и биологические свойства солевых

комплексов хитозана. По актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, достоверности полученных результатов и практической значимости работа полностью соответствует требованиям п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Шуршина Анжела Саматовна

А.Шуршина
01.06.2016

Доцент кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

anzhela_murzagil@mail.ru
8(917)8053583

Подпись Шуршиной Анжелы Саматовны заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «Уфимский университет
науки и технологий»
кандидат филологических наук, доцент



Ефименко

Н.В. Ефименко
01.06.2016