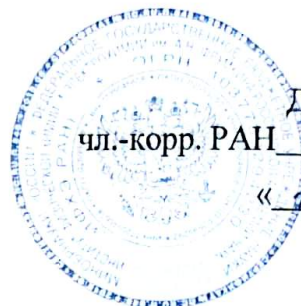




Минобрнауки России

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФХЭ РАН
чл.-корр. РАН А.К. Буряк

« 10 » 06 2026 г.

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва.
119071. Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-
08;

E-mail: dir@phyche.ac.ru;

http://www.phyche.ac.ru;

ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230;

ИНН/КПП 7725046608/772501001

10.06.2026 № 12 105-01-12/804

На № _____ от _____

[]

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

на диссертационную работу **Малинкиной Ольги Николаевны**
«ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА L- И D-АСКОРБАТОВ ХИТОЗАНА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа О.Н. Малинкиной посвящена детальному исследованию растворов аминополисахарида хитозана в аскорбиновой кислоте (новой растворяющей среде для получения солевой формы полимера), сравнительному анализу конформационных особенности макроцепей L- и D-аскорбата хитозана и построенных из них надмолекулярных структур, выявлению влияния изомера органического лиганда на стереоспецифические характеристики, сорбционные свойства и биологическую функциональность аскорбата хитозана для получения, в конечном счете, хитозансодержащих препаратов (порошков, гидрогелей) агро-медико-биологического назначения.

В работе получен ряд интересных научных результатов, составляющих научную новизну исследования. В частности, на основании комплекса физико-химических методов анализа показано, что солевые формы L- и D-аскорбата хитозана

значительно отличаются от традиционных солей данного полимера по конформационному состоянию, хирооптическим характеристикам, гидродинамическому поведению макромолекул в растворе и степени упорядоченности в конденсированной фазе, включая количество кристаллизационной воды. Высказано предположение относительно формирования гомохирального (*D-D*)-комплекса с более высокой степенью переноса заряда за счет большего энергетического и стерического соответствия хитозана с *D*-изомером аскорбиновой кислоты по сравнению с *L*-изомером. Экспериментально доказано ингибирующее действие *D*-аскорбата хитозана на поликонденсацию золь-гель предшественника (силанола) по сравнению *L*-аскорбатом.

Значимость полученных результатов для науки и практики. Исследованы кислотнo-основные, вязкостные и оптические свойства растворов хитозана в *L*- и *D*-аскорбиновой кислотах в широком диапазоне соотношения компонентов. Получены изотермы сорбции паров воды порошками *L*- и *D*-аскорбата хитозана в широком диапазоне давления пара. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции порошков хиральных солей паров воды с применением моделей Ленгмюра и Флори-Хаггинса, термического уравнения сорбции и уравнения Гиббса-Дюгема. Разработаны гибридные гидрогели на основе солевых комплексов хитозана и тетраглицеролата кремния. Обнаруженные биологические эффекты показывают перспективность применения гомохиральных (*D-D*) солевых комплексов в качестве биомедицинских материалов и агробиопрепаратов. Материалы диссертации используются в учебном процессе Института химии СГУ.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа О.Н. Малинкиной выполнена на кафедре полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». Диссертация имеет классическую структуру, изложена на 155 стр., включает 52 рис. и 21 табл. и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), изложения полученных результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, списка цитируемой литературы из 250 источников и приложения.

Во введении четко сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Сформулирована научная гипотеза, подлежащая проверке в рамках диссертационного исследования.

В главе 1 представлен критический анализ современных литературных данных в области физико-химических, спектральных и структурных особенностей солевой формы хитозана (ХТЗ) как с традиционными кислотами-растворителями, так и с биологически активными кислотами. Проанализированы методы оценки конформации, гидродинамических параметров и реологического поведения макромолекул хитозана в растворах, термодинамики и кинетики сорбционных процессов в твердофазном состоянии, кинетики формирования гидрогелевых структур. Анализ демонстрирует высокую степень владения материалом и выявляет нерешенные проблемы, на которые направлено исследование автора.

В главе 2 диссертационной работы достаточно подробно описаны используемые автором исходные вещества, методика получения гетеро- (*D-L*) и гомохиральных (*D-D*) солевых комплексов (в форме растворов, порошков, гидро- и

ксерогелей) и примененные методы для оценки физико-химических, поверхностно-морфологических и биологических свойств. Из описания экспериментальной части непосредственно следует, что все представленные в работе экспериментальные данные получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

В главе 3 автор последовательно решает поставленные задачи: от изучения взаимодействия хитозана с изомерами аскорбиновой кислот (подглава 3.1) до влияния изомерии хирального органического лиганда на сорбционные (подглава 3.2), хирооптические (подглава 3.3) и гидродинамические свойства макромолекул в солевой форме (подглава 3.4), завершая разработкой гибридных гидрогелей (подглава 3.5) и биотестированием на широком круге биообъектов (подглава 3.6).

В подглаве 3.1 проведено сравнительное исследование влияния изоформы АК на энергетику растворения хитозана и особенности упорядочения *L*- и *D*-аскорбата хитозана в конденсированной фазе. Автором установлены количественные характеристики энтальпии растворения, степени протонирования аминогрупп ХТЗ в полученных растворах и степени кристалличности солевой формы аминополисахарида для конденсированных систем. Установлено наиболее сильное энергетическое взаимодействие при формировании *D*-аскорбатов ХТЗ с большим значением степени кристалличности и меньшим количеством кристаллизационной воды в сравнении с *L*-солевыми комплексами.

Подглава 3.2 посвящена сравнению сорбционных свойств порошков *L*- и *D*-аскорбата хитозана, анализу изотерм сорбции с использованием двух подходов: суперпозиции изотерм Ленгмюра/Флори–Хаггинса и термического уравнения сорбции. Концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения, определенные по уравнению Гиббса-Дюгема, качественно описывают термодинамику растворения хиральных солей ХТЗ и характеризуют повышение термодинамического сродства, устойчивости системы сорбент + вода и, соответственно, гидрофильности, в ряду (*D-D*) → (*D-L*)-солей.

В подглаве 3.3 исследованы оптические характеристики в видимой и УФ-области спектра. Выявлено, что *L*- и *D*-аскорбаты хитозана отличаются значениями молярной эллиптичности эффекта Коттона, длиной волны максимума дихроичной полосы и типом дисперсии оптического вращения.

В подглаве 3.4 приведены результаты сравнительного анализа вискозиметрических характеристик разбавленных растворов *L*- и *D*-аскорбатов хитозана в зависимости от ионной силы среды и температуры. Полученные результаты указывают на различное конформационное поведение макромолекул ХТЗ в используемых растворяющих средах и подтверждают гипотезу формирования гомохирального комплекса с более высокой степенью переноса заряда, что подтверждается данными независимыми методов – вискозиметрии, потенциометрического титрования, рентгеновской дифрактометрии, сорбционного анализа, электронной сканирующей и поляризационной микроскопии.

Подглава 3.5 посвящена формированию гидрогелевых систем на основе аскорбатов хитозана и золь-гель предшественника тетраглицеролата кремния. Выявлено, что гомохиральные (*D-D*)-соли оказывают ингибирующее действие на поликонденсацию силанола, способствуют повышению прочности и формируют развитую поверхностную и надмолекулярную структуру в сравнении с гетерохиральными (*D-L*)-солями.

В подглаве 3.6 проведен сравнительный анализ биологической активности изомерных солей хитозана в отношении тест-растений, клеточных культур,

микроорганизмов и животных моделей, явно показывающий наиболее эффективное биологическое действие ($D-D$)-солевых комплексов.

Достоверность научных положений, выводов и заключений обеспечивается применением комплекса физико-химических методов (калориметрия, потенциометрическое титрование, сорбционно-диффузионный метод, капиллярная и ротационная вискозиметрия, рентгенофазовый и элементный анализ, УФ-, КД-, ДОВ-, ЯМР- и ИК-Фурье спектроскопия, сканирующая электронная, трансмиссионная и поляризационная оптическая микроскопия), использованием статистической обработки и хорошим соответствием результатов, полученных независимыми методами, а также отсутствием противоречий основным закономерностям физико-химических свойств полимерных систем. Научные положения, выдвигаемые в диссертации и выводы надежно обоснованы.

Диссертационная работа прошла хорошую **апробацию**. Основные результаты, положения и выводы диссертационной работы представлены, доложены и обсуждены на представительных профильных Всероссийских и Международных конференциях. Важно подчеркнуть, что исследования научной группы д.х.н., проф. Шиповской А.Б. находят финансовую поддержку. Это также свидетельствует об актуальности и научной востребованности работ данной тематики. Основные положения диссертации отражены в 19 публикациях, из них 12 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, библиографические базы данных *Web of Science* и *Scopus*, 3 статьи в книжных периодических научных изданиях. Особо подчеркнем тот факт, что в 6-ти из 12-ти указанных в автореферате публикаций имя О.Н. Малинкиной стоит на первом месте, что свидетельствует о её большом личном вкладе в диссертационную работу. По материалам диссертационного исследования получено 4 патента РФ.

Достаточно высокий научный уровень диссертационной работы косвенно подтверждается показателями цитирования основных публикаций по теме исследования.

Согласно международной базе данных *Web of Science* индекс Хирша автора (ResearcherID: D-4355-2013) – 6, общее число цитирований – 119.

<https://www.webofscience.com/wos/author/record/D-4355-2013>

Согласно международной базе данных *Scopus* индекс Хирша автора (ScopusID: 56429737400) – 8, общее число цитирований – 164.

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56429737400>

Согласно Всероссийской базе данных *Elibrary* индекс Хирша автора (AuthorID: 151703) – 11, общее число цитирований – 381.

https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?id=151703

По диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. По каким критериям проводили сравнение размера макро клубков солевых форм хитозана, включая размер макро клубков L - и D -аскорбата хитозана? Почему использовали только солевую форму хитозана без сравнения с основной?

2. Чем объясняется тот факт, что минимумы концентрационной зависимости средней свободной энергии Гиббса смещения $\Delta\bar{G}_{см}(\omega_2)$ (рис. 3.28 б, кривые 1 и 1'), рассчитанные по термическому уравнению сорбции находятся вне экспериментальных точек? Исходя из представленной тенденции к снижению средней свободной энергии Гиббса смещения $\Delta\bar{G}_{см}$ по абсолютной величине с увеличением молекулярной массы для D -аскорбата хитозана (рис. 3.28 б, кривые 2 и 2'), стоит ли

ожидать положительные значения средней свободной энергии Гиббса смешения $\Delta\bar{G}_{см}$ для *D*-аскорбата хитозана со значительно более высокой молекулярной массой?

3. Для оценки времени гелеобразования более точным считается эксперимент в осцилляционном режиме при постоянной температуре. В этой связи, чем обусловлен выбор метода «переворачивания колбы»? Как доказывали формирование гибридных глицерогидрогелевых систем, если не представлены результаты ИК-спектроскопии? Находится ли полимер в полученных гидрогелях в высокоэластичном состоянии?

4. Какие процессы обуславливают экстремальную температурную зависимость модулей накопления и потерь G' и G'' , представленную на рис. 3.42?

5. Как влияет конформация макромолекул *L*- и *D*-аскорбата хитозана, оцененная по результатам вискозиметрии разбавленных растворов, на морфологию конденсированного состояния аминополисахарида и сформированных на их основе гидро- и ксерогелей?

В тексте работы присутствуют отдельные неточности. Например, для расчета энергии активации по уравнению Френкеля характеристическая вязкость $[\eta]$ должна быть приведена к плотности полимера. Нижний индекс в обозначении энергии активации ΔE_a имеет разные варианты написания по тексту диссертации. На рис. 3.35 и 3.41 приведены некорректные названия: «кривые течения», более корректно называть «кривые вязкости», при описании осцилляционного эксперимента вместо термина «модуль упругости» стоит использовать термин «динамический модуль упругости» или «модуль накопления» (рис. 3.42).

Следует отметить, что выявленные неточности, сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе О.Н. Малинкиной. Текст диссертации и автореферата написаны грамотным научным языком, диссертация хорошо оформлена, лаконично изложена и логично структурирована, автором проведено подробное обсуждение полученных результатов, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационного исследования, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия (пункты 1, 2, 3, 6, 7).

Заключение

Диссертационная работа Малинкиной Ольги Николаевны представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором решена актуальная научная задача, имеющая существенное теоретическое и практическое значение. Результаты диссертационного исследования представляют интерес для специалистов в области физической химии растворов полимеров и многокомпонентных полимерных систем, разработчиков полимерных материалов агро-медико-биологического назначения, исследовательских и производственных лабораторий соответствующих областей, а также могут заинтересовать сотрудников ВУЗов и научных учреждений Российской Федерации (МГУ, РГУ им. А.Н. Косыгина, РТУ МИРЭА, РХТУ, ННГУ, УрФУ, КНИТУ, ИХР РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ФИЦ КазНЦ РАН, ФГБОУ ВО «Саратовский ГМУ имени В.И. Разумовского» Минздрава России, ФГБОУ ВО Вавиловский университет), а также найти применение в учреждениях Министерства здравоохранения РФ, связанных с решением проблем комбустиологии.

Таким образом, диссертационная работа Малинкиной Ольги Николаевны «Закономерности структурообразования и физико-химические свойства *L*- и *D*-аскорбатов хитозана» по актуальности решаемых задач, научной новизне,

практической значимости и достоверности полученных результатов отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор, Малинкина Ольга Николаевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Малинкиной О.Н. составлен 08 июня 2026 г. доктором физико-математических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессором, заведующим лабораторией структурообразования в дисперсных системах Виктором Андреевичем Ломовским и кандидатом химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), заведующим лабораторией структурно-морфологических исследований Алексеем Викторовичем Шапагиным.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании межлабораторного коллоквиума лаборатории структурно-морфологических исследований совместно с лабораторией структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН (протокол № 07-2026 от 14.05.2026 г).

Доктор физико-математических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор, главный научный сотрудник лаборатории структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН

Виктор Андреевич Ломовской

Кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), заведующий лабораторией структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН

Алексей Викторович Шапагин

Подписи к.х.н. Шапагина А.В. и д.ф.-м.н., проф. Ломовского В.А. заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.  Н.А. Шапагина

«09» 06 2026 г.

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Адрес: 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31 корп.4, www.phyche.ac.ru
Телефон: +7 (495) 955-46-01, +7 (495) 955-44-87, e-mail: dir@phyche.ac.ru

Я, Шапагин Алексей Викторович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.392.03, их дальнейшую обработку и передачу в соответствии с требованиями Минобрнауки.

08 июня 2026 г.

Алексей Викторович Шапагин

Я, Ломовской Виктор Андреевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.392.03, их дальнейшую обработку и передачу в соответствии с требованиями Минобрнауки.

08 июня 2026 г.

Виктор Андреевич Ломовской