

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Малинкиной Ольги Николаевны «Закономерности структурообразования и физико-химические свойства *L*- и *D*-аскорбатов хитозана», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия»

Диссертационная работа посвящена комплексному изучению фундаментальных физико-химических закономерностей формирования и термодинамической устойчивости солевых систем на основе аминополисахарида хитозана и хиральных изомеров аскорбиновой кислоты (АК). Избирательное межмолекулярное взаимодействие в полимер-лигандных системах, сопровождающееся протолитической реакцией переносимого протона и стереоспецифической хиральной кристаллизации, относится к числу актуальных и интенсивно развивающихся направлений современной физической химии. Использование *L*- и *D*-диастереомеров АК в качестве доноров H^+ позволяет детально исследовать влияние молекулярной конфигурации противоиона на изменение энтальпийных и энтропийных факторов смешения, фазовые равновесия, гидродинамическое поведение и конформационные характеристики макромолекул в растворах. Научное обоснование термодинамических и кинетических эффектов гомо- и гетерохиральных взаимодействий в конденсированной и жидкой фазах открывает новые возможности для направленного регулирования свойств биосовместимых систем, что подтверждает высокую актуальность темы диссертационного исследования. Исследования выполнены на высоком уровне в рамках госзаданий Минобрнауки России и грантов РФФИ (№ 17-73-10076 и № 22-23-00320). Научная новизна результатов, представленных в автореферате О.Н. Малинкиной, заключается в детальном количественном описании физико-химических параметров комплексообразования хитозана с изомерами АК. Автором впервые на основе прецизионного термодинамического анализа установлено влияние диастереомерной формы АК на энергетику протолитического взаимодействия. Экспериментально доказано, что формирование гомохиральных (*D*-*D*) солевых комплексов является энергетически более выгодным процессом, чем образование гетерохиральных (*D*-*L*) систем, что подтверждается рассчитанными значениями энтальпии растворения. С привлечением уравнений Гиббса-Дюгема и термодинамической модели сорбции TES впервые описаны фазовые параметры сорбционного процесса в широком диапазоне относительных давлений водяного пара и установлена закономерная асимметрия концентрационных зависимостей средних свободных энергий смешения. Экспериментально доказано сосуществование в структуре солей полиморфов гидратированной и безводной форм. Методами СЭМ и ПОМ автором обнаружено, что замена *L*-изомера на *D*-изомер АК приводит к переходу от анизометрических образований к плотноупакованным конфокальным доменам, близким к сферической форме. Теоретическая значимость работы состоит в расширении представлений физической химии высокомолекулярных соединений о механизмах передачи хиральности от

низкомолекулярного лиганда на конформационное состояние и гидродинамический объем макромолекулярного клубка полиэлектролита. Практическая ценность результатов определяется возможностью направленного регулирования кинетики гелеобразования в золь-гель системах и сорбционной емкости получаемых материалов, что подтверждено получением 4 патентов РФ и внедрением материалов диссертации в учебный процесс Института химии СГУ. Особую ценность для прикладных областей имеют результаты биологических испытаний *in vitro* и *in vivo*, показавшие высокую эффективность гомохиральных комплексов при регенерации раневых поверхностей и подавлении патогенов. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов не вызывает сомнений и базируется на использовании взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, выполненных на сертифицированном оборудовании; результаты экспериментов обработаны методами математической статистики.

Основные материалы диссертации Малинкиной О.Н. отражены в 19 публикациях, включая 12 статей в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК и международных баз данных Web of Science/Scopus (среди которых работы в высокорейтинговых изданиях Q1 - Q2), а также широко апробированы на авторитетных всероссийских и международных конференциях.

Отмечая высокий научный уровень, внутреннее единство и завершенность представленного исследования, в качестве дискуссионных вопросов следует отметить:

1. В Подглаве 3.4 (с. 15, Рис. 6) приводятся концентрационные зависимости числа вязкости. Для низкомолекулярного образца ХТЗ-40 предельное число вязкости в среде D-АК существенно выше, чем в среде L-АК, в то время как для высокомолекулярного ХТЗ-200 наблюдается обратная инверсная зависимость (значения вязкости выше в среде L-АК). Из материалов автореферата не вполне очевиден молекулярный механизм данной инверсии. Желательно, чтобы автор пояснил, почему молекулярная масса полимера меняет характер его взаимодействия с изомерами АК.

2. В Подглаве 3.6 (с. 18) отмечается, что при культивировании *in vitro* нормальных человеческих дермальных фибробластов зафиксировано статистически значимое повышение жизнеспособности клеток в присутствии ХТЗ+D-АК. Представляется целесообразным уточнить, за счет каких именно метаболических или физико-химических факторов на клеточном уровне проявляется этот положительный эффект, учитывая, что D-изомер АК не является основным природным витамином С в метаболизме человека.

Заключение. Высказанные замечания носят дискуссионный характер, направлены на раскрытие деталей исследования и не снижают общей высокой научно-практической ценности работы.

Диссертационная работа Малинкиной О.Н. «Закономерности структурообразования и физико-химические свойства L- и D-аскорбатов хитозана» по актуальности, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением

Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Малинкина Ольга Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Согласен(на) на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, их дальнейшую обработку и передачу в соответствии с требованиями Минобрнауки.

Н.В. Дубашинская

(подпись)

27. мая 2026 г.

Наталья Вадимовна Дубашинская, кандидат фармацевтических наук (14.04.01 – Технология получения лекарств); старший научный сотрудник лаборатории № 5 природных полимеров, Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, 199004, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, д. 31

Тел.+7 (981 744 51 02)

E-mail: dubashinskaya@gmail.com

Подпись заверяю:

Начальник отдела кадров

(подпись)

Я.Н. Чиркова



Кому: Бурмистровой Н.А., д.х.н., доценту, и.о. ученого секретаря диссертационного совета 24.2.392.03 при ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Куда: 410012, Саратов, Астраханская 83, Институт химии