

## ОТЗЫВ

официального оппонента проф., д.х.н., Долуды Валентина Юрьевича на  
диссертацию Адамян Анны Нориковны

"Процессы самоорганизации в водных растворах

L-цистеина с участием солей серебра, водорастворимых полимеров и под  
воздействием облучения", представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Изучение процесса гелеобразования в растворах с низким содержанием растворенных веществ, в том числе веществ, обладающих биологической активностью, является важной научной проблемой как для решения задач теоретического плана в области супрамолекулярной химии, химии растворов, физической химии, так и для решения задач прикладного характера, важных для развития медицинской и фармацевтической химии. Гелеобразование в водном растворе L-цистеина и солей серебра служит примером процессов самоорганизации в растворах, в которых наряду с пластической формосохраняемостью часто наблюдается явление тиксотропии. При этом, несмотря на широко проводимые исследования процессов гелеобразования в растворах в течение последних лет, недостаточно полно изучены физические аспекты этого явления. Вышеуказанное обуславливает актуальность проведенных исследований. Диссертационное исследование Адамян Анны Нориковны находится в тренде современных тенденций в этой области и заключается в исследовании возможности синтеза гелей на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра и изучении процессов самоорганизации и гелеобразования гидрогелей с использованием ацетата и нитрата серебра. Для выполнения поставленной цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: изучен процесс самоорганизации и гелеобразования на основе дейтерированной воды. Установлена возможность получения растворов, гидрогелей и пленок на основе цистеина и водных

растворов полимеров (поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза и полигуанидин). Определено влияние облучения на процесс самоорганизации и гелеобразования в растворах цистеина с участием различных солей серебра. Изучены бактерицидные свойства, а также биологическая активность гидрогелей цистеина по отношению к клеткам карциномы молочной железы.

Научная новизна выполненного исследования заключается в том, что в нем впервые экспериментально получены супрамолекулярные гели на основе водного раствора L-цистеина и ацетата серебра, исследованы их строение и свойства. В результате комплексных физико-химических исследований установлено, что избыток ионов серебра по отношению к L-цистеину для образования геля составляет 1.21-1.33. Показано, что при таком избытке серебра в растворе формируются супрамолекулярные цепи из молекул меркаптида серебра. Введение в созревший цистеинсодержащий раствор незначительного количества инициатора гелеобразования вело к практически мгновенному образованию пространственной сетки СМГ. Показано, что на строение и морфологию супрамолекулярных гелей существенное влияние оказывает заряд катиона и аниона. Установлена возможность получения цистеинсодержащих растворов и супрамолекулярных гелей с использованием дейтерированной воды.

Работа построена традиционным образом состоит из введения, четырех глав, основных результатов, выводов, списка литературы. Текст изложен на 150 страницах, включает 84 рисунка и 15 таблиц, список литературы содержит 144 наименования использованных источников.

Во введении проведена постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, представлена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературный обзор») проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (144 источников), и он доказывает необходимость



комплексного подхода к изучению процессов гелеобразования цистеинсодержащих растворов.

Во второй главе работы («Методика приготовления цистеинсодержащих растворов и супрамолекулярных гелей») приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики проведения гелеобразования, методики физико-химического исследования синтезированных гелей, а также методики исследования процессов их самоорганизации.

Третья глава «Процессы самоорганизации и гелеобразования в водном растворе L-цистеина и ацетата серебра» содержит основные данные о проделанной работе, в ходе выполнения которой разработаны и изучены способ синтеза супрамолекулярного гидрогеля на основе водного раствора L-цистеина и ацетата серебра, процессы самоорганизации и гелеобразования в цистеинсодержащих растворах с различными солями-инициаторами гелеобразования, процессы самоорганизации в цистеин-серебряном дейтерированном растворе. Установлено, что главной структурной единицей созревшего цистеинсодержащего раствора, полученного с использованием более безопасной для организма человека соли ацетата серебра и L-цистеина, является меркаптид серебра (в растворе цвиттер-ион). Механизм самоорганизации цистеинсодержащих растворов обусловлен способностью серебра замещать водород в тиольной группе L-цистеина с образованием меркаптида серебра. При определенном избытке ацетата серебра по отношению к L-цистеину из молекул меркаптида серебра за счет донорно-акцепторного взаимодействия образуются супрамолекулярные цепи (созревание раствора). Добавление в созревший цистеинсодержащий раствор инициатора гелеобразования (соли различных металлов) приводит к связыванию супрамолекулярных цепей за счет водородных связей и солевых мостиков в пространственную сетку и быстрому образованию супрамолекулярного геля.

Четвертая глава «Исследование влияния дневного света, УФ облучения и водорастворимых полимеров на строение и физико-химические свойства

цистеинсодержащих растворов и супрамолекулярных гелей» содержит основные данные о поведении полученных систем под действием облучения. Установлено, что под воздействием дневного света и УФ облучения цистеинсодержащих растворов и супрамолекулярных гелей ионная форма серебра восстанавливается в металлическую и образуются наночастицы. При этом наночастицы имеют металлический сердечник и корону из молекул МС. Формирование наночастиц в цистеинсодержащих растворах и супрамолекулярных гелях сопровождается окрашиванием системы сначала в желтый, а затем в коричневый цвет и разрушением супрамолекулярных цепей в созревшем растворе и геле.

В выводах приведены наиболее значимые результаты, а также подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования.

Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 15 печатных работ, в том числе 7 в изданиях, рекомендованных ВАК и приравненных к ним. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы в полной мере отражены в автореферате.

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечена применением современных физико-химических методов анализа состава продуктов реакции и комплекса физико-химических методов исследования катализаторов, подтверждается сходимостью полученных результатов и отсутствием противоречий с данными ранее опубликованных работ.

Практическая значимость работы заключается в изучении основ процессов гелеобразования в цистеинсодержащих растворах. Рассмотренные в работе цистеинсодержащие гели могут быть использованы в медицине в связи с их противомикробными свойствами.

Положения, выносимые на защиту, хорошо обоснованы и показывают детальную проработку вопросов образования цистеинсодержащих растворов и супрамолекулярных гелей.



По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы и замечания по содержанию диссертации и автореферата:

- 1) На рисунке 3.32 диссертации приведены полосы поглощения спектров ЯМР цистеинсодержащих растворов содержащих не отнесенную полосу 4.68 м.д.
- 2) На рисунке 4.12 диссертации приведены данные зависимости вязкости от концентрации ПВС, при этом вязкость приведена в относительных единицах, однако, хотелось бы привести вязкость в традиционных единицах.
- 3) Возможно ли получить более моно модальное распределение получаемых наночастиц серебра?
- 4) В работе присутствуют орфографические и пунктуационные ошибки.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. В целом диссертация и автореферат оставляют приятное впечатление законченной и хорошо подготовленной научной работы.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия по п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования», по п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». В ходе выполнения диссертационной работы автором решена важная научно-техническая задача по получению комплексов L-цистеина с

участием солей серебра. Таким образом, диссертант Адамян Анна Нориковна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», д.х.н., специальность 02.00.15 – «Кинетика и катализ», e-mail: [doludav@science.tver.ru](mailto:doludav@science.tver.ru), [science@science.tver.ru](mailto:science@science.tver.ru), тел: +7(4822) 78-93-

Валентин Юрьевич  
Долуда

21 августа 2023

17

170026, г. Тверь, Наб. А. Никитина 22, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», тел: +7(4822) 78-63-35, +7(4822) 78-69-71, <http://www.tstu.tver.ru/>, [common@tstu.tver.ru](mailto:common@tstu.tver.ru), [ac.tstu.tver@mail.ru](mailto:ac.tstu.tver@mail.ru)

Подпись Долуды Валентина Юрьевича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

21 августа 2023

\_\_\_ д.т.н., проф. Болотов Александр Николаевич