

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертационную работу
Серебрякова Евгения Борисовича на тему: «Физико-химическое изучение аддуктов фуллерена C_{70} с L-лизином и L-треонином», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

В результате выполнения диссертационной работы Е.Б. Серебряковым разработаны методы синтеза, изучены физико-химические свойства и биосовместимость водорастворимых аддуктов фуллерена C_{70} с L-аминокислотами (L-лизином, L-треонином), а также фуллеренола и карбоксилированного фуллерена. Конечная цель проведенного исследования — использование этих водорастворимых наноструктурированных материалов (иначе наноматериалов, композитов) в биомедицине.

Тема диссертационной работы актуальна, так как все еще остается открытым вопрос о получении водорастворимых производных фуллеренов и наноматериалов на их основе. Важной задачей является также синтез углеродных сорбентов на основе аддуктов фуллерена C_{70} с целью их применения в биомедицине. При этом число возможных вариантов синтеза наноматериалов (т.е. консолидированных низкоразмерных систем) практически не ограничено. Ясно, что необходимо отдельное изучение технологичности и эффективности синтеза. Для контроля результатов синтеза и идентификации полученных продуктов в диссертации применены следующие физико-химические методы: ^{13}C ЯМР-спектроскопия высокого разрешения с вращением под магическим углом 54.735° ; ИК- и УФ-спектроскопия, термогравиметрический анализ, элементный анализ С, Н, N и жидкостная хроматография.

Научная новизна и значимость большинства результатов, приведенных в диссертации Е.Б. Серебрякова, имеют приоритетный характер и заключаются в следующем:

1) разработаны одностадийные масштабируемые методики формирования водорастворимых аддуктов фуллерена C_{70} с L-лизином и L-треонином, позволяющие получать конечный продукт с выходом более 85 %; 2) по полученному соискателем массиву экспериментальных данных проведено физико-химическое исследование водных растворов синтезированных аддуктов фуллерена C_{70} , в результате чего установлено, что выполняется правило аддитивности удельных и молярных рефракций растворов веществ, растворы аддуктов фуллерена C_{70} с L-лизином и L-треонином сильно структурированы и являются слабыми электролитами; 3) показано, что при взаимодействии аддуктов фуллерена C_{70} со стабильным спин-радикалом ДФПГ, а также согласно расчетам значений констант скорости реакции, изучаемые аддукты обладают антирадикальной активностью, которая сопоставима с такими водорастворимыми аддуктами фуллерена C_{60} , как фуллеренолы, карбоксилированные фуллерены и производные C_{60} с L-аминокислотами; 4) опытным путем установлено, что полученные наноматериалы (аддукты фуллерена C_{70} с L-лизином и L-треонином) обладают антиагрегантной и антикоагулянтной активностью; эксперименты по связыванию ад-

дуктов C_{70} с человеческим сывороточным альбумином свидетельствуют о том, что значения констант аффинности оптимальны для выполнения альбумином транспортной функции в кровотоке; аддукты C_{70} -Lys и C_{70} -Thr обладают умеренной цито- и генотоксичностью.

Результаты исследования, предъявленные соискателем ученой степени в диссертации, включают большое число добротных экспериментальных данных, которые согласуются с современными представлениями физической химии, а также физики одиночных и консолидированных низкоразмерных систем. Полученные с привлечением всех задействованных Е.Б. Серебряковым современных экспериментальных методик данные согласуются друг с другом и подтверждают основные выводы диссертации.

Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в научных реферируемых журналах из квартилей Q1-Q2, а также в 4 докладах (тезисах в сборниках материалов международных и всероссийских конференций), что соответствует требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», и свидетельствует об их высокой научной значимости. Автор излагает материалы диссертации ясно и логично. По объектам, предметам и полученным результатам исследований диссертационная работа Е.Б. Серебрякова соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.

Замечания по диссертации:

1. Соискатель не уточняет вклад соавторов в совместные публикации.

2. Стр. 38: на рис. 17 показано взаимодействие карбоксифуллерепа с аминокислотным фрагментом Trp214 субдомена IIА ЧСА, однако следует уточнить, как это взаимодействие происходит, с какой вероятностью возможны процессы разрушения белка. В подписи к рис. 17 следовало бы пояснить обозначения красным и синим цветом соответствующих молекул.

3. Стр. 60: на рис. 28 нечётко видна точка экстремума из-за наложения множества точек. Зависимости следовало бы привести в полулогарифмическом или двойном логарифмическом масштабе. По горизонтальной оси во избежание многих нулей после запятой, предпочтительно записывать значения в ppm или в процентах.

4. Стр. 61: в формулах (11), (12) в средней части следует добавить степень $(\dots)^{10/\Delta T}$.

5. Стр. 61: в формуле (11) усреднение по 36 значениям, полученным из данных в табл. 7 (для 20, 40 и 60 °С), дает значение $\gamma_\eta = (\eta_{T-\Delta T}/\eta_T)^{10/\Delta T} = 1.21 \pm 0.02$.

6. Стр. 61: в формуле (12) усреднение по 36 значениям, полученным из данных в табл. 8 (для 20, 40 и 60 °С), дает значение $\gamma_\eta = (\eta_{T-\Delta T}/\eta_T)^{10/\Delta T} = 1.20 \pm 0.01$.

7. Стр. 62: на рис. 29, 30 показаны концентрационные зависимости коэффициентов вязкости Вант-Гоффа для бинарных систем. Индексы в единицах температуры по шкале Кельвина затрудняют восприятие информации; возможно было бы лучше обозначить в градусах Цельсия: “ η_T ” → “ η_t ”, “ $\eta_{T-\Delta T}$ ” → “ $\eta_{t-\Delta t}$ ”, “ $\eta_{293,15}$ ” → “ η_{20} ”, “ $\eta_{313,15}$ ” → “ η_{40} ”, “ $\eta_{333,15}$ ” → “ η_{60} ”. Размеры символов на графиках значительно превышают среднеквадратичное отклонение, указанное в формулах (11) и (12).

8. Стр. 62: в подписи к рис. 29, по-видимому, опечатка. Следует заменить: $(\Delta) \text{“}\eta_{333,15}/\eta_{353,15}\text{”} \rightarrow (\Delta) \text{“}\eta_{293,15}/\eta_{313,15}\text{”}$, $(\diamond) \text{“}\eta_{313,15}/\eta_{353,15}\text{”} \rightarrow (\diamond) \text{“}\eta_{293,15}/\eta_{333,15}\text{”}$.

9. На стр. 68 после уравнений Лоренца–Лоренца (13), (14) нет объяснения величины ρ .

10. Стр. 74: качество изображения на рис. 34 не позволяет четко различать подписи к осям и на шкале справа.

11. На стр. 92 в подписи к табл. 16 указан неверный номер формулы. Вместо формулы (35) следует указать формулу (37). В таблице размеры ячеек не соответствуют их содержанию, в результате степени «съехали» на следующую строчку.

12. Стр. 98: на рис. 48 точку перегиба лучше указывать стрелкой, а не символом, во избежание путаницы с экспериментальными точками. В подписи не продублирована расшифровка для ЧСА с C_{70} -Thr: “■, ● — первый участок; ...”.

13. На стр. 100 используется уравнение Вант-Гоффа (39) без ссылки на соответствующий литературный источник. Соискатель утверждает, что влиянием температуры пренебрегает, но температура входит в уравнение (39).

14. Стр. 101: на рис. 49 по горизонтальной оси следовало бы откладывать величину $1000/T, K^{-1}$ для улучшения восприятия численных значений.

15. На стр. 108 записано уравнение Вульфа–Шиммера без ссылки на соответствующий литературный источник.

16. Стр. 110: на рис. 56 вдоль вертикальной оси откладывается величина A . В подписи следовало бы указать, что величина A является поглощательной способностью объекта и пояснить ее определение.

17. Есть опечатки и орфографические неточности. В частности:

- На стр. 8 в предложении о новизне следует добавить предлог «к», то есть «...и установлены границы устойчивости по отношению к фазовому разделению водных растворов...».

- На стр. 39 во втором абзаце прилагательное «реакционная» следует заменить на «реакционную» в предложении: «Далее полученную реакционная смесь перемешивали на магнитной мешалке...».

- Стр. 61, в формуле (12) заменить: “ γ_n ” \rightarrow “ γ_η ”.

- На стр. 116 в 5 выводе не требуется запятая после слова «продемонстрирована» в последнем предложении: «Продемонстрирована, умеренная цито- и генотоксичность аддуктов C_{70} -Lys и C_{70} -Thr.»

18. Оформление списка цитированной литературы не везде соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. К тому же, в списке публикаций соискателю необходимо было бы отразить и тезисы представленных на конференциях докладов (для подтверждения апробации результатов исследования).

Диссертация Е.Б. Серебрякова на тему: «Физико-химическое изучение аддуктов фуллерена C_{70} с L-лизиним и L-треонином» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Считаю, что Серебряков Евгений Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Фи-

зическая химия за новые, достоверные и значимые результаты экспериментальных исследований при разработке физико-химических и технологических аспектов синтеза водорастворимых аддуктов фуллерена C_{70} , позволившие:

1) отработать технологию синтеза водорастворимых аддуктов фуллерена C_{70} с L-лизином и L-треонином;

2) идентифицировать синтезированные аддукты фуллерена C_{70} , используя физико-химические методы;

3) провести анализ физико-химических свойств водных растворов бинарных систем C_{70} -L-лизин и C_{70} -L-треонин: плотностей, вязкостей, показателей преломления, электропроводности, поверхностных свойств, избыточных термодинамических функций, распределения наночастиц по размеру и ζ -потенциалов;

4) установить биосовместимость *in vitro* синтезированных аддуктов фуллерена C_{70} ,


что в совокупности является заметным вкладом в развитие физической химии и экспериментальной базы биомедицины на основе аддуктов фуллерена C_{70} .

Член диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
член-корр. НАН Беларуси,
иностраный член РАН,
профессор кафедры физики
полупроводников и наноэлектроники
Белорусского государственного университета

 Н.А. Поклонский

(г. Минск, Республика Беларусь)

11 июля 2023 г.

ПОДПИСЬ  УДОСТОВЕРЯЮЩАЯ
Начальник управления
организационной работы и
документационного обеспечения

« 11 » 07

20 23 г.



