

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Поклонского Николая Александровича  
на диссертационную работу **Почкаевой Евгении Игоревны**  
на тему «Синтез, идентификация и физико-химические свойства аддукта  
фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

В диссертационной работе Почкаевой Евгении Игоревны разработан метод синтеза, изучены физико-химические свойства и биосовместимость водорастворимых аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином. Конечная цель исследования — использование этих водорастворимых материалов в нанобиомедицине.

Тема диссертационной работы актуальна. В настоящее время остается открытым вопрос о получении и идентификации водорастворимых производных фуллеренов и композиционных материалов на их основе. При этом число возможных вариантов синтеза наноматериалов (консолидированных низкоразмерных систем) практически не ограничено. Ясно, что необходимо отдельное изучение технологической простоты и эффективности синтеза. Важной задачей является одностадийный синтез углеродных сорбентов на основе аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с целью их применения в биомедицине. Для контроля результатов синтеза и идентификации полученных продуктов применялись следующие физико-химические методы:  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, термогравиметрический анализ, элементный анализ C, H, N и высокоэффективная жидкостная хроматография. Изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости аддукта  $C_{60}$  с L-аргинином проводилась методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале абсолютных температур  $T = 5–328$  К.

Научная новизна и значимость результатов диссертации Е.И. Почкаевой имеют приоритетный характер и заключаются в следующем:

1) разработана одностадийная масштабируемая методика формирования водорастворимых аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином, позволяющие получать конечный продукт с выходом более 90%; 2) изучены термодинамические свойства аддукта фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином в интервале температур  $T = 13–326$  К методом адиабатической вакуумной калориметрии. По полученному соискателем массиву экспериментальных данных проведено физико-химическое исследование растворов синтезированных аддуктов фуллерена  $C_{60}$ , в результате чего установлено, что раствор аддукта фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином имеет большие отрицательные значения парциальных молярных объемов в водных растворах (выполняется правило аддитивности удельных и молярных рефракций водных растворов веществ), что свидетельствует о сильном структурировании растворов; 3) показано, что при взаимодействии аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) и согласно расчетам значений констант скорости реакции изучаемые аддукты обладают антирадикальной активностью, которая сопоставима с антирадикальной активностью промышленного антиоксиданта ионола; 4) эксперименты по связыванию аддуктов  $C_{60}$  с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) свидетельствуют о том, что аддукт связывается с ЧСА и не проявляет цито- и генотоксичности.

Результаты исследования, предъявленные соискателем ученой степени в диссертации, включают большое число добротных экспериментальных данных, кото-

рые согласуются с современными представлениями химии твердого тела, а также физической химии одиночных и консолидированных низкоразмерных систем. Соискатель на высоком метрологическом уровне использовала такие методики исследования, как спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, термогравиметрия, ЯМР-спектроскопия, жидкостная хроматография и др. Полученные с привлечением всех задействованных соискателем экспериментальных методик результаты согласуются друг с другом и подтверждают основные выводы диссертации.

Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях в научных реферируемых журналах из квартилей Q1-Q4, а также в 10 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 диссертационная работа Е.И. Почкаевой соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Замечания по диссертации:

1. Во введении и в литературном обзоре соискателю следовало бы провести дополнительный анализ данных из научной литературы и представить несколько ссылок на публикации за 2023–2024 годы.

2. В положениях, выносимых на защиту, следует приводить конкретные результаты термодинамического изучения (свойства) аддукта фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином в интервале температур  $T = 13–326$  К, также соискателю следовало бы более четко описать важные результаты физико-химических свойств водных растворов и фазовых равновесий в бинарных системах «аддукт фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином–вода».

3. Чем обусловлен выбор диапазона температур и почему соискатель рассматривает разные верхние пределы температур, например на стр. 76, рис. 65 верхний температурный предел  $T = 323,15$  К в случае изучения концентрационной зависимости коэффициента изобарного термического расширения ( $\alpha$ ) бинарной системы  $C_{60}$ -L-аргинин– $H_2O$ , а на стр. 77, рис. 66 –  $T = 313,15$  К в случае изучения концентрационной зависимости вязкостей водных растворов аддукта  $C_{60}$ -L-аргинин.

4. На стр. 68, рис. 58 приведено сопоставление экспериментальных и расчетных изобарных теплоемкостей аддукта  $C_{60}$  с L-аргинином с равномерным и «Saturn-like» распределением функциональных групп. Расчеты проведены в рамках гармонического приближения с помощью метода DFT, в программе DMol. При этом не ясно чем обусловлен выбор температурного диапазона  $T = 5–320$  К? Соискателем не представлены краткое описание входных параметров и алгоритм для получения расчетных зависимостей при разных псевдопотенциалах. При сравнении данных следовало бы указать численную оценку максимальной погрешности (отклонения от экспериментальной зависимости) расчетов. Поэтому утверждение соискателя об отсутствии существенной разницы (только при низких температурах) в значениях теплоемкости для молекул аддукта фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином с разным распределением аминокислотных остатков, рассчитанных при функционалах PBE, PW91 и HCTH, является мало обоснованным, в то время как при повышении температуры погрешность существенно возрастает (на сколько процентов?).

5. На рис. 58 не видны линии расчетных зависимостей в диапазоне температур от 5 до 75 К. Для большей наглядности следовало бы показать на линиях расчетные точки.

6. На рис. 63–65 нечетко видны точки экстремума из-за наложения множества экспериментальных точек.

7. Какой программный пакет был использован для расчета параметров, представленных в табл. 9 на стр. 83 и табл. 13 на стр. 95? Так же не ясно как были получены корреляционные параметры уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана и параметры  $A$ ,  $b_i$  ( $i = 1–6$ ) полиномиального уравнения. Там же следует указать соответствующую литературную ссылку, на основании чего записаны выражения (32)–(34).

8. На стр. 73 в предложении «вторые производные потенциала Гиббса, соответствующие первым производным объема или энтропии, значительно более чувствительны к изменению структуры раствора, чем частные производные низкого порядка» следовало бы точнее указать, по каким переменным взяты производные от объема и энтропии.

9. Уравнения Эйринга (на стр. 77) и Френкеля–Андрате (на стр. 79) записаны без ссылки на соответствующий литературный источник.

10. На стр. 79 нет объяснения, как с учетом данных в таблице 7 получено значение  $\gamma_\eta = 1,22 \pm 0,03$  в формуле (21)? Какой смысл выделять отношение вязкостей в отдельную формулу? Причем формулу (21) следует правильно записать так  $\gamma_\eta = (\eta_{T-\Delta T}/\eta_T)^{10/\Delta T} = 1,22 \pm 0,03$ .

11. На стр. 81 используется трехпараметрическое уравнение Фогеля–Фулчера–Таммана (22) без ссылки на соответствующий литературный источник.

12. На стр. 84 было бы уместно сослаться на работу, из которой взяты соотношения Лоренц–Лоренца для концентрационных зависимостей удельных и молярных рефракций водных растворов аддукта  $C_{60}$  с L-аргинином. Там же после уравнений нет объяснения величины  $\rho$ .

13. На стр. 86 при упоминании правила аддитивности рефракций (уравнения (27) и (28)) следует указать соответствующую литературную ссылку.

14. На стр. 100 в подписи к рис. 77 следовало бы привести описание о линии интерполяции. Не понятно, каким методом и для какой цели была получена эта линия.

15. Не очевидно, как были получены термодинамические характеристики взаимодействия аддукта с ЧСА в таблице 16 на стр. 101?

16. На стр. 103 не ясно, как при помощи уравнения были рассчитаны константы скоростей для двух стадий реакции взаимодействия ДФПГ с аддуктом  $C_{60}$  с L-аргинином:  $k_1 = 0,0151 \text{ мин}^{-1}$  (быстрая стадия) и  $k_2 = 0,0038 \text{ мин}^{-1}$  (медленная стадия), то есть для каких временных интервалов была сделана линейная аппроксимация.

17. Оформление списка цитированной литературы не везде соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Диссертация Почкаевой Евгении Игоревны на тему: «Синтез, идентификация и физико-химические свойства аддукта фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином» 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 Почкаева Евгения Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела за новые, достоверные и значимые результаты экспериментальных ис-

следований при разработке технологических основ синтеза водорастворимых аддуктов фуллерена  $C_{60}$ , позволившие:

1) отработать одностадийный метод синтеза водорастворимых аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином с высоким выходом (более 90 %);

2) идентифицировать синтезированные аддукты фуллерена  $C_{60}$ , используя физико-химические методы;

3) провести анализ физико-химических свойств водных растворов бинарных систем  $C_{60}$ -L-аргинин: плотностей, вязкостей, показателей преломления, избыточных термодинамических функций, распределения наночастиц по размеру и  $\zeta$ -потенциалов;

4) установить *in vitro* биосовместимость синтезированных аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с L-аргинином,

что в совокупности является заметным вкладом в развитие физических аспектов химии твердого тела и экспериментальной базы биомедицины на основе аддуктов фуллерена  $C_{60}$ .

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

Н.А. Поклонский

(г. Минск, Республика Беларусь)  
15 января 2025 г.



с.а