

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Мамедова Элмаддина Исаевича на тему «Разработка металлсодержащих композиционных материалов на основе пектинов различной природы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология

Актуальность темы диссертации

Современное развитие биотехнологии и химии природных соединений направлено на поиск новых мультифункциональных материалов, сочетающих экологическую безопасность, биосовместимость и широкий спектр полезных свойств. Одним из важнейших классов таких соединений являются пектины – природные полисахариды, обладающие уникальной комбинацией химической реакционной способности и биологической активности. Благодаря этому пектины широко применяются в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности, а также в медицине как стабилизаторы, энтеросорбенты, системы доставки биологически активных веществ, антиоксиданты и т.д. Поэтому разработка эффективных путей химической модификации пектиновых полисахаридов с целью придания им новых функциональных характеристик крайне актуальна, и вполне понятен интерес диссертанта к этой проблеме.

Среди различных подходов особое место занимает получение пектатов с ионами поливалентных металлов, позволяющее создавать усовершенствованные биоматериалы – металлокомплексы, обладающие новыми функциональными свойствами. Такие биоматериалы перспективны для использования в пищевой промышленности с целью продления сроков хранения продуктов, а также в медицине и косметологии в качестве активных добавок, ранозаживляющих средств, а также систем доставки для контролируемого высвобождения ионов металлов. Однако, несмотря на многочисленные публикации, до сих пор недостаточно изучено влияние химического строения пектинов на процесс комплексообразования и свойства

получаемых металлокомплексов. В последние годы приходит осознание того, что применение металлокомплексов на основе биополимеров явно неслучайно и функционально значимо. В литературе преобладают данные, относящиеся к отдельным типам пектинов (чаще яблочному или цитрусовому), тогда как нет системных сопоставлений пектинов, выделенных из различных источников, различающихся соотношением гомо- и гетерополисахаридных блоков, степенью этерификации, разветвленностью пектиновой макромолекулы и содержанием нейтральных сахаров. Между тем эти структурные параметры существенно влияют на способность полисахарида связывать катионы поливалентных металлов и определяют механизмы взаимодействия с биологическими системами.

Диссертационное исследование Э.И. Мамедова решает задачу, направленную на установление закономерностей между химическим строением исходных пектинов и функциональными характеристиками получаемых металлсодержащих композиционных материалов, имеющую существенное фундаментальное и прикладное значение. Впервые в одном исследовании сопоставлены пектины трех типов (яблочный, цитрусовый и тыквенный), различающиеся по структуре, что позволило определить оптимальные условия комплексообразования и объяснить наблюдаемые различия в физико-химических свойствах, а также биологической активности полученных биоматериалов.

Научная новизна

Впервые установлено влияние химической структуры пектиновых полисахаридов на физико-химические и биологические свойства металлсодержащих композиционных материалов. Показано, что разветвленный тыквенный пектин с низкой степенью этерификации (36%) обладает наибольшей комплексообразующей способностью и антиоксидантной активностью. Автором предложено использовать ИК-спектроскопию как экспресс-метод количественной оценки степени включения катионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} в структуру исследованных

пектинов. Установлена зависимость степени включения катионов от их электроотрицательности, которая уменьшается в ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Выявлена высокая противогрибковая активность медных комплексов на основе тыквенного пектина и показана их слабая токсичность по результатам биотестирования. Результаты, полученные автором, обладают несомненной научной новизной и представляют интерес для дальнейших исследований в области биополимеров и биосовместимых материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертации заключается в установлении закономерностей между химическим строением полисахаридов (в частности, степенью этерификации, разветвленностью и составом нейтральных боковых цепей) и их способностью к комплексообразованию с ионами различных поливалентных металлов. Впервые продемонстрировано, что структурные особенности пектиновой макромолекулы определяют не только эффективность включения катионов, но и функциональные свойства получаемых биоматериалов (растворимость, антиоксидантную и противомикробную активность).

Практическая ценность работы подтверждена разработкой лабораторного регламента и технических условий, а также актом внедрения результатов на предприятии ООО «РЕПЛАНЕТ» (г. Липецк).

Полученные данные открывают перспективу использования исследованных пектинов и полученных на их основе металлокомплексов в качестве натуральных консервантов и стабилизаторов в пищевой промышленности, а также компонентов косметических средств с антиоксидантным и противогрибковым эффектом.

Полученные автором результаты и выявленные закономерности могут составить основу научно-методических пособий по биоорганической и аналитической химии, биохимии и химии природных соединений и использоваться в учебном процессе.

Степень обоснованности и достоверности результатов

Работа выполнена на высоком методическом уровне, соответствующем современному уровню развития данной области науки. Ключевым моментом является комплексное использование ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии, спектрофотометрии, вискозиметрии, гравиметрии, микробиологических и токсикологических тестов. Взаимная согласованность и воспроизводимость результатов, а также соответствие имеющимся литературным данным свидетельствуют о том, что полученные результаты являются достоверными, а научные положения и выводы автора обоснованными.

Апробация работы

Результаты исследований докладывались автором на международных и всероссийских конференциях и полностью отражены в 19 публикациях, 3 из которых в рецензируемых журналах из перечня ВАК, а также в журналах, индексируемых международных баз данных (Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts).

Соответствие паспорту научной специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.5.6 Биотехнология (химические науки) по направлениям исследования:

6. Структурно-функциональные и синтетические исследования биологически значимых высокомолекулярных соединений (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и смешанных биополимеров любых типов).

9. Физико-химия биополимеров, их компонентов и комплексов. Биоматериалы с функциональными свойствами для различных применений.

11. Химические, физико-химические, биохимические, энзиматические методы анализа и модификации субстратов, полупродуктов и целевых

продуктов биосинтеза, биотрансформации и биодеструкции, ориентированных на практическое применение.

Оценка содержания работы

Построение диссертации в целом традиционно. Работа изложена на 140 страницах, включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы и приложения. Содержит 22 таблицы, 25 рисунков, список литературы из 197 источников.

Диссертация написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, достоверны и обоснованы.

Работа начинается с «Введения» и состоит из следующих глав: «Литературный обзор» (глава 1), «Экспериментальная часть» (глава 2) и «Результаты и обсуждение» (глава 3). Завершают работу «Выводы», «Список сокращений и условных обозначений», «Список литературы» и «Приложения» – лабораторный регламент, технические условия, акт, подтверждающий внедрение полученных металлокомплексов.

В разделе «Введение» обосновывается актуальность проведения работ по развитию новых подходов к получению комплексов пектиновых полисахаридов с катионами поливалентных металлов. Здесь же ставятся конкретные цели, которые автор предполагает достичь в результате выполнения работы, и обосновывается выбор пектинов для получения металлокомплексов.

В первой главе проведен подробный обзор литературы, отражающей современные представления о строении пектинов, методах их модификации, комплексообразования с катионами металлов и их анализа. Обзор написан хорошим языком, содержит хорошо структурированную и актуальную информацию. После изучения этого обзора оказывается возможным

сравнивать полученные автором результаты с предыдущими достижениями других исследователей.

Вторая глава описывает методы выделения пектинов, их характеристику, условия синтеза металлокомплексов с катионами Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , а также используемые физико-химические методы исследования (ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрия, вискозиметрия, гравиметрия и др.).

Основную часть обсуждения результатов занимает раздел, описывающий синтез металлокомплексов и их характеристика. Это не удивительно, т.к. именно этот этап работы потребовал от автора максимальных усилий по поиску оптимальных условий образования комплексов. Для комплексообразования выделенных пектинов и их коммерческих аналогов автор использовал уже известную одностадийную стратегию получения пектатов, основанную на ионно-обменной реакции карбоксильных групп пектина с катионами поливалентных металлов. Установлено, что наилучший результат с точки зрения выхода достигается при образовании комплекса с катионом меди, при $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительности реакции комплексообразования 30 мин. Обнаружено, что реакционная способность пектинов возрастает в ряду: тыквенный < цитрусовый < яблочный. Автором проведен традиционный метод экстракции тыквенного пектина с использованием оксалата аммония и осуществлен дизайн получения его комплекса с различными катионами, что является существенным достижением по сравнению с ранее изученным получением пектатов на основе коммерчески доступных пектиновых полисахаридов. Эта часть работы производит сильное впечатление, прежде всего, тщательностью выполнения эксперимента и масштабом проделанной работы.

Резюмируя изложенное выше, можно сделать заключение о том, что поставленные в начале данной работы цели и задачи решены. Автореферат и приведенные в списке литературы работы автора отвечают содержанию диссертации. Экспериментальная часть изложена с достаточной полнотой, что

позволяет оценить выводы как вполне достоверные и надежные. Все результаты, включенные в диссертацию, получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Результаты проделанной работы наглядно демонстрируют то, что автор смог успешно завершить все запланированные этапы, что позволяет высоко оценить его квалификацию как химико-биотехнолога.

Представленный материал (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы) в целом свидетельствуют о высоком профессиональном уровне Мамедова Э.И., прекрасно владеющего как теоретическими основами выделения и структурной характеристики растительных полисахаридов, так и практическими навыками получения биоматериалов, обладающих новым функционалом, умеющего рационально планировать и наиболее эффективно реализовывать сложные модификации биополимеров.

К сожалению, в работе не обошлось без недостатков.

Обзор литературы (стр. 37-46) сильно выиграл бы, если бы были подробно освещены работы, иллюстрирующие зависимость физико-химических свойств и биологической активности металлокомплексов пектинов от их структуры. Более того следует подчеркнуть, что в обзоре литературы нет плавного перехода между разделами (стр. 14-50), логично объединяющего блоки, характеризующие пектины, как объекты изучения разных научных дисциплин, провоцирующие незатухающий (вот уже несколько десятков лет) интерес к этим биополимерам. Подобная согласованность блоков литературного обзора позволила бы четче выразить актуальность и новизну исследования, а также улучшило бы структурированность диссертации в целом.

Стиль представления структурных формул (стр. 17, 19, 23, 34, 35, 36, 43, 45) многократно нарушается в ходе изложения обзора литературы, это обусловлено тем, что автор использует взятые из литературы готовые

изображения полисахаридных структур, а не использует традиционные графические способы представления химических структур.

Названия таблиц (стр. 20, 26, 28, 39, 62, 63, 69, 71, 73, 74, 76, 79, 84, 87, 98, 99, 101, 102, 104) не полностью отражают суть приведенных в таблицах данных (по всему тексту диссертации). Это существенно затрудняет прочтение текста диссертации и сопоставление данных, показанных в таблицах.

Обоснованность выбора пектинов, используемых автором для комплексообразования (стр. 5, 68), заставляет задуматься о том, насколько новыми являются результаты, полученные на основе яблочного и цитрусового пектинов, которые изучаются уже более 50 лет и поэтому достаточно подробно охарактеризованы в литературе.

Из текста экспериментальной части (стр. 52, 69, 70), результатов и обсуждения диссертации следует, что для экстракции пектиновых полисахаридов в работе используется: вода, водные растворы 30% лимонной кислоты и 0,7% оксалата аммония. Полученные экстракты осаждают 96%м этианолом в трёхкратном избытке, без дальнейшего промывания полученного осадка. Однако, для получения достаточно чистых пектинов однократное осаждение спиртом недостаточно. Возникает вопрос, почему не проводилось дальнейшая очистка полученных пектинов?

Более того, диссертант делает заключение о том, что оксалат аммония является предпочтительным экстрагирующим реагентом (стр. 97, 111). Тем не менее оксалат аммония является токсичным соединением и не используется в пищевой промышленности. А диссертант в шестом выводе делает заключение о перспективности использования пектинов в качестве природного полезного нетоксичного консерванта, продлевающего сроки хранения детского питания даже при их низком содержании (0,5%). Возникает вопрос, насколько безопасно и целесообразно использование оксалата аммония для экстракции пектинов без дальнейшей очистки полученных образцов? Каким образом можно использовать неочищенные пектины для детского питания?

Заключение

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от диссертационной работы Мамедова Э.И., которая является законченным исследованием, выполненном на современном уровне и представляющим большой научный и практический интерес.

Диссертационная работа Мамедова Э.И. «Разработка металлсодержащих композиционных материалов на основе пектинов различной природы» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой, которая отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Мамедов Элмаддин Исаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология.

Дата 20.01.2026

Официальный оппонент:

Витязев Федор Васильевич В

Кандидат химических наук

(Специальность: 02.00.10 – биоорганическая химия)

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 50; Тел/факс: 8 (8212) 24-10-01
г. Сыктывкар l.ru

Институт физиологии Коми научного центра

Уральского отделения Российской академии наук

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Научный сотрудник лаборатории гликологии отдела молекулярной иммунологии и биотехнологии

Подпись к.х.н. Витязева Ф.В. заверяю

Ученый секретарь ИФ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

К.х.н. Пищунеглева Е.А.

