



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ТИХООКЕАНСКИЙ ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Г.Б. ЕЛЯКОВА
Дальневосточного отделения Российской академии наук
(ТИБОХ ДВО РАН)

690022, г. Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку, 159
Тел.: 7(423) 231-14-30; факс: 7(423) 231-40-50, электронная почта: office@piboc.dvo.ru, www.piboc.dvo.ru
ОКПО 02698170, ОГРН 1022502129540, ИНН 2539001223, КПП 253901001

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТИБОХ ДВО РАН)
чл.-корр. РАН Дмитренко И.С.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Мамедова Элмадина Исаевича

**«Разработка металлсодержащих композиционных материалов на основе пектинов
различной природы»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.5.6. Биотехнология

Пектиновые вещества (ПВ), содержащиеся в многочисленных растительных объектах, привлекают неустанное внимание исследователей с момента их открытия французскими учёными около двух столетий назад. Это связано как с многоплановыми функциями пектинов в развитии и росте растений, так и их широким практическим использованием, благодаря уникальными физико-химическими свойствами и многообразием физиологической активности. Пектиновые полимеры входят в большую группу гликаногалактуронанов и представляют собой сложную смесь коллоидных кислых растительных полисахаридов, включающую протопектин, пектиновые полисахариды и сопутствующие арабинаны, галактаны и арабиногалактаны. Общая схема построения пектиновых полисахаридов приведена во многих работах и схематически она представлена линейным гомогалактуронаном и разветвлённой областью. Имеющиеся данные не носят универсального характера, и структурные особенности переменных по дизайну пектиновых веществ из представителей ряда наземных растений остаются все еще на стадии обсуждения. Являясь важными функциональными биополимерами растительной клетки и обладая сложной высокоорганизованной и переменной структурой, пектины характеризуются и многообразием физиологической активности, в проявлении которой

тонкие элементы их строения часто играют доминирующую роль. В связи с этим поиск новых источников сырья для производства пектинов, установление корреляции между особенностями состава этих сложных полисахаридов, определяемое видовой принадлежностью растений, и их свойствами остаётся важной задачей. Разнообразие физиологической активности пектинов основано на сложности и динамичности структуры их макромолекулы. Хорошо известна их противоязвенная, иммуномодулирующая, гипополидемическая активности. С целью усиления или коррекции физиологической активности пектиновых полисахаридов применяются различные методы их модификации, такие как алкилирование, амидирование, фосфорилирование, сульфатирование, тиолирование, что обусловлено наличием разнообразных функциональных групп у этих полимеров.

Природные пектиновые полисахариды являются наиболее распространенными и эффективными биосорбентами, способными связывать и удалять из организма человека соли тяжелых металлов, токсины, радионуклиды. Однако нативный пектин не удовлетворяет всему широкому спектру требований, предъявляемых сегодня к сорбционным материалам, что ограничивает возможности применения в ряде перспективных областей, в связи с чем широко применяют различные способы его модификации. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп в мономерных фрагментах основной цепи полимера, пектиновые полисахариды образуют с металлами стойкие малодиссоциирующие соединения. В последнее время особо активно развивается направление, связанное с включением в структуру полисахаридов катионов металлов – серебра, никеля, кобальта, меди, железа, магния, цинка, увеличивающих антибактериальный или противовоспалительный эффект полимеров, и получением на их основе металлосодержащих композиционных материалов. Однако остается недостаточно исследованным вопрос о влиянии природы пектинов на свойства получаемых металлокомплексов, хотя имеющиеся литературных данные по биологической активности медных комплексов на основе пектинов из разных источников свидетельствуют о важной роли полисахаридной матрицы. Одним из важных параметров таких комплексов является их растворимость и биосовместимость, что может определяться как природой полисахаридной матрицы, так и включенного в нее металла. Остается также важным вопрос о токсичности металлокомплексов, их биосовместимости и возможности использования в различных формах в биомедицине. Сочетание полезных свойств пектиновых полисахаридов и их металлосодержащих композиционных материалов с доступностью исходного сырья значительно расширяет спектр их практического использования, открывая

перспективу применения в косметологии и фармацевтике, в диетологии и профилактической медицине.

В связи с вышесказанным, **актуальность** представленной работы, посвященной выделению и характеристике тыквенного пектина, установлению взаимосвязи между химическим строением пектинов (яблочного, цитрусового и тыквенного) и физико-химическими и биологическими свойствами их металлсодержащих композиционных материалов, не вызывает сомнений как с теоретической, так и с практической точки зрения.

**Научная новизна полученных результатов, значимость для науки и практики,
рекомендации по их использованию**

Результаты представленной работы вносят определенный вклад в решение фундаментальной проблемы, направленной на установление связи между структурой и свойствами природных полимеров и их производных.

Основная новизна данной работы заключается в том, что в ней впервые проведен сравнительный анализ металлсодержащих композиций, полученных на основе выделенного тыквенного пектинового полисахарида и широко используемых коммерческих пектинов – яблочного и цитрусового.

Полученные данные свидетельствуют о зависимости как физико-химических свойств композиционных материалов, так и их физиологической активности от особенностей химической структуры используемых полисахаридных пектинов.

Установлена более высокая способность разветвлённого тыквенного пектина к сорбции катионов металлов по сравнению с линейными аналогами – яблочным и цитрусовым пектиновыми полисахаридами.

Автор объективно объясняет это вовлечением в процесс связывания не только карбоксильных, но и гидроксильных групп нейтральных моносахаридов (галактозы, арабинозы), входящих в состав боковых цепей тыквенного пектина.

Показана возможность применения инфракрасной спектроскопии в качестве информативного метода оценки степени включения катионов металлов в полисахаридную матрицу.

Установлено, что величина сигнала свободных карбоксильных групп исходных пектинов и полученных композитов служит индикатором процесса комплексообразования.

Выявлена зависимость степени включения катионов металлов от их электроотрицательности.

Практическая значимость работы, прежде всего, заключается в обосновании целесообразности получения пектина из тыквы и создании на его основе металлосодержащих композиционных материалов.

Хотя лейтмотивом работы является разработка металлосодержащих композитов на основе пектинов из различных источников, характеристика пектиновых полисахаридов из тыквы как практически не исследованного и нетрадиционного источника этих полимеров заслуживает также определенного внимания.

Установленное в диссертационной работе повышение устойчивости пищевых продуктов к развитию посторонней микрофлоры в присутствии тыквенного пектина открывает перспективу его использования в качестве природного нетоксического консерванта.

Выявленная высокая противогрибковая активность медных комплексов на основе тыквенного пектина, превосходящая аналогичные показатели у комплексов с яблочным пектином, подтверждает перспективность использования разветвленных пектиновых полисахаридов в качестве основы для получения биологически активных композитов, которые могут найти применение в косметологии при создании кремов, мазей, гелей и пластырей с выраженным противогрибковым действием.

Особая практическая ценность работы состоит в разработке и оформлении нормативно-технической документации, а именно лабораторного регламента на получение пектинового комплекса с катионами меди и ТУ 10.89.15-002-76353675-2025 на пектиновые металлокомплексы. Именно эта довольно непростая работа, выполненная в рамках образовательного учреждения, заслуживает особого внимания, поскольку ее итоги доказали практическую значимость диссертации, позволив внедрить пектиновые комплексы на предприятии ООО «РЕПЛАНЕТ», что подтверждено актом внедрения.

Нельзя не отметить и значение диссертационной работы в образовательном аспекте. Так, методики получения и характеристики металлокомплексов на основе пектинов могут быть использованы в учебном процессе при преподавании курсов «Химические основы биологических процессов», «Общая химическая технология» для подготовки бакалавров, магистров и аспирантов по направлениям «Химическая технология», «Аналитическая химия» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Структура и оформление диссертации

Работа построена по традиционному плану, диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 25 рисунков и 3 приложения.

Список использованных литературных источников представлен 197 наименованиями, включает как свежие публикации по теме диссертации, так и необходимые ссылки на известные методы.

Структурно-содержательное оформление работы отражает логику построения исследования, которая представляется достаточно убедительной и свидетельствует о внутреннем единстве работы и ее завершенности.

Во Введении приведен краткий обзор по теме диссертации, обоснованы актуальность работы и выбор объектов исследования, сформулирована цель и задачи ее решения, охарактеризована научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Работе предпослан неплохой Литературный обзор, в котором приведены общие сведения о пектиновых полисахаридах, рассмотрены структурные особенности пектинов, выделенных из различных растительных источников, представлены методы получения пектиновых полисахаридов и приведены данные об их физико-химических свойствах и биологической активности. Описаны основные способы модификации пектиновых полисахаридов, в том числе получение комплексов пектинов с катионами металлов, а также исследование пектиновых металлокомплексов различными методами.

Основной главе предшествует Экспериментальная часть, в которой описаны объекты и методы исследования, использованные в диссертационной работе в экспериментах и анализе полученных результатов.

В главе Результаты и обсуждение диссертант описывает полученные данные, касающиеся выделения и характеристики пектинов из растительных объектов, синтеза пектиновых металлокомплексов. Особое внимание уделено подбору оптимальных условий синтеза пектиновых металлокомплексов (температура, время, концентрация раствора соли).

Интересной, но не везде убедительной, представлена часть работы, в которой проведена оценка степени включения катионов металлов в пектиновую основу методом ИК-спектроскопии. При этом сравнение степени включения катионов в полисахаридные матрицы на основе трех пектинов позволило автору показать роль структурных особенностей разветвлённого тыквенного пектина, содержащего наибольшее количество металлов.

Наряду с этим определена и роль природы металлов, среди которых медь с высокой электроотрицательностью проявляет наибольшую способность к комплексообразованию. Автором изучены физико-химические свойства и антиоксидантная активность исходных и модифицированных пектинов, а также проведена сравнительная характеристика пектинов различного строения на показатели детского питания.

Рассмотрено влияние тыквенного пектина на повышение устойчивости детского питания к грибковой микрофлоре. Исследована противогрибковая активность и общая токсичность медных комплексов. В целом, задачи, поставленные в работе, реализованы, и из полученных результатов логично вытекают выводы диссертации.

Обоснованность научных положений, выводов и их достоверность

При выделении пектинов из растительной ткани структурные элементы полимерных макромолекул образуют гетерогенную смесь молекул, называемых пектиновыми полисахаридами. Основываясь на имеющихся литературных данных и классических методах углеводной химии, а также собственном выборе оптимального экстрагента на примере разных растительных объектов, автор логично проводит последовательную экстракцию пектиновых полисахаридов из тыквы вначале водой, потом, раствором оксалата аммония, осаждая полисахариды спиртом. Качественный анализ моносахаридного состава веществ, экстрагируемых этими растворителями, показал наличие в них характерных компонентов пектиновых полисахаридов – остатков уроновых кислот, галактозы, арабинозы и рамнозы.

Однако нужно отметить, что сочетанное использование более широкого набора методов углеводной химии могло бы привести дополнительный успех для характеристики выделенного пектинового полисахарида.

Вместе с тем, получение экспериментальных данных в работе базируются на применении апробированных и традиционных методик, что исключает возможность случайности или произвольности результатов. Воспроизводимость экспериментов подтверждена повторными сериями измерений, демонстрирующими устойчивость выявленных закономерностей.

Комплексный подход работы, который заключается в исследовании физико-химических свойств пектинов разной структуры и их композитов с использованием как традиционных (титриметрия, вискозиметрия, гравиметрия) и ряда современных физико-химических методов (ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия, УФ-спектрофотометрия), так и токсикологических и микробиологических методов их анализа, позволил решить поставленные в работе задачи.

Результаты изучения реологических свойств системы «порошок тыквы – вода» в зависимости от технологических факторов, позволили предложить рецептуры продуктов детского питания с использованием пектина тыквы.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования апробированы в устных и стендовых докладах на Всероссийских и международных конференциях. Основные положения диссертации получили отражение в 3 статьях научных рецензируемых журналов из Перечня ВАК Минобрнауки России и международных реферативных баз данных и 16 публикациях на всероссийских и международных конференциях.

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.

Вопросы и замечания, возникшие при прочтении работы

1. Главное замечание касается характеристики самих пектиновых полисахаридов. Поскольку целью работы является исследование композиционных материалов на основе яблочного, цитрусового и тыквенного пектина, то очевидна необходимость полной сравнительной характеристики всех использованных пектиновых полисахаридов. Коммерческие пектины в основном классифицируются по степени метилэтерифицирования, являющегося главным параметром в оценке их физико-химических свойств. Немаловажная роль в свойствах пектинов отводится и молекулярным массам, сравнение которых для использованных пектинов было бы уместным. Автор в диссертации неоднократно затрагивает очень важную часть в исследовании пектиновых веществ – химическую структуру изучаемых пектинов – и приводит ее в таблицах (диссертация – таблица 14, и автореферат – таблица 2). Однако отсутствие в этой таблице ссылок на первоисточники снижает ее значимость.

2. Автором изучено воздействие температуры и времени синтеза на выход металлосодержащих композитов, но не указывается рН среды синтеза. При этом автор отмечает, что «растворимость металлокомплексов по сравнению с исходными пектинами ниже на 14- 26%», что может быть следствием снижения количества О-Ме групп в результате обработки щелочью в процессе синтеза.» Стоит отметить, что в щелочных условиях происходит, как известно, не только отщепление этерифицирующих групп и разрушение боковых цепей, но и разрыв гликозидных связей внутри галактуронана-главной углеводной цепи пектина.

3. Диссертант проводит основную характеристику тыквенного пектина по содержанию в нем других биологически активных соединений (белков, фенолов и т.д.), однако упускает эту важную информацию для других пектинов, тогда как их присутствие может влиять на оценку степени этерификации и содержания свободных карбоксильных групп, а также на проявление биологической активности

4. Известно, что полифенолы, являющиеся функциональными соединениями в тыкве и вторичными метаболитами в растениях, обладают высокой антиоксидантной способностью, и их незначительное присутствие в пектиновых полисахаридах тыквы может обеспечивать их высокую активность, которая показана в работе. В связи с этим возникает вопрос о корректности используемого диссертантом качественного, но не количественного метода определения фенолов в составе тыквенного полисахарида.

4. Хотя содержание диссертации соответствует содержанию автореферата, но последний написан не просто лаконично, а несколько упрощенно. Многие ключевые характеристики как самих пектинов, так и композиционных материалов на их основе просто отсутствуют в автореферате, тогда как в диссертации они приведены. Наличие в автореферате сводной таблицы по характеристике всех пектинов и их комплексов значительно бы усилило важность выносимых на защиту положений.

Высказанные замечания, а также незначительные опечатки не влияют на общую положительную оценку представленной диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Мамедова Элмаддина Исаевича «Разработка металлосодержащих композиционных материалов на основе пектинов различной природы» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой и 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 Элмадин Исаевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология.

Отзыв обсужден и утвержден 13 января 2026г на заседании семинара Лаборатории молекулярных основ антибактериального иммунитета Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, г. Владивосток,

Главный научный сотрудник
Лаборатории молекулярных основ антибактериального иммунитета
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН
Доктор химических наук
Ирина Михайловна Ермак
(специальность 02.00.10 – Биоорганическая химия).

Адрес:
690022 Владивосток, Проспект Столетия Владивостоку, 159
ТИБОХ ДВО РАН
Телефон: 8 (914) 700 55 20
E: mail: ym

Подпись Ермак И.М. заверяю
Ученый секретарь Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова
к.х.н. Борисова Ксения Леонидовна

15 января 2026г

