

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по НИР Саратовского
государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского
д.ф-м.н., профессор Стальмахов А.В.

« 10 » марта 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Мясниковой Дины Андреевны на тему «Получение, свойства и применение для определения биологически активных органических соединений пленок {целлюлоза-ионная жидкость}», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Одной из важнейших задач аналитической химии является разработка новых методов и подходов к химическому анализу, расширяющих его потенциальные возможности. Это касается и химических сенсоров, в том числе оптических сенсоров – наиболее простого, дешевого и быстрого способа определения различных неорганических и органических соединений как в визуальном (полуколичественном), так и инструментальном (количественном) вариантах. В связи с этим постановка задачи диссертационной работы Мясниковой Д.А., посвященной созданию на основе микрокристаллической целлюлозы, растворенной в ионных жидкостях, новых оптически прозрачных целлюлозных пленочных сенсорных материалов, изучению их оптических и физико-химических свойств и применению для фотометрического и флуориметрического определения биологически активных соединений различной природы, является обоснованной, соответствует современным мировым тенденциям и, несомненно, *актуальна*. Актуальность работы подтверждается также её финансовой поддержкой Министерством образования и науки РФ (госконтракты: №П868 от 25.05.2010 и № П991 от 27.05.2010) и РФФИ (гранты: №09-03-00823-а, №12-03-00249-а).

Диссертационная работа представляет собой *системное* исследование, включающее полный цикл разработки нового сенсорного устройства: от разработки способа получения прозрачной пленки (матрицы) для оптического сенсора, и оценки её физико-химических характеристик, выбора индикаторных систем и способов их иммобилизации и активации, выявления закономерностей формирования аналитического сигнала до разработки конкретных методик определения артемизинина, имеющего пероксидную природу, и билирубина на модельных и практических объектах. Принципиальное отличие работы состоит в том, что в качестве растворителя для микрокристаллической целлюлозы выбраны *ионные жидкости*, позволяющие, видимо, получать другую структуру матрицы, сохраняющей биохимические, физико-химические и спектральные свойства веществ, формирующих индикаторную систему, и новый тип индикаторных пленок применен для определения веществ *органической* природы. В связи с этим можно утверждать, что в таком ракурсе и с таким набором новых аналитов данная работа выполнена *впервые*.

Основные результаты, полученные автором и имеющие принципиальную научную новизну, состоят в следующем:

- разработаны подходы и технология получения нового целлюлозного материала, формируемого из раствора микрокристаллической целлюлозы в ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия ацетат), который по прочности, эластичности, устойчивости к влиянию водных растворов различной кислотности, действию полярных органических растворителей, способности к сорбции красителей (индигокармин, пиронин Б, пищевые красители) превосходит известные ранее аналогичные материалы и обладает высокой прозрачностью, позволяющей применять его в качестве матрицы оптических сенсоров;

- показано, что оптически прозрачный материал, полученный после растворения микрокристаллической целлюлозы в ионной жидкости (ИЖ), - хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия, позволяет иммобилизовать и в значительной степени сохранять субстратную специфичность и

каталитическую активность некоторых растительных ферментов, что позволило разработать оптический сенсор на природный эндопероксид артемизинина, обладающий антималярийной активностью; выявлено, что растворимость, стабильность и каталитическая активность природных ферментов-пероксидаз зависит от их природы и природы ИЖ;

- установлено, что иммобилизация красителей катионного и анионного характера в целлюлозные пленки, приготовленные с использованием хлоридной ИЖ, не меняет их оптические и протолитические свойства, а в ацетатной ИЖ происходят изменения, исключающие перспективы их применения в качестве оптических сенсоров; выяснено, что катионные красители лучше удерживаются в обоих типах целлюлозных пленок; в результате предложены новые индикаторные системы для чувствительного, селективного и экспрессного определения артемизинина в водных растворах и противомаларийных препаратах, а иммобилизации комплекса европия с тетрациклином открывает потенциальную возможность определения билирубина по тушению сенсibilизированной флуоресценции европия.

Практическая значимость данной работы определяется как разработанным автором подходом, показывающим принципиальную возможность определения органических соединений оптическими сенсорами на основе целлюлозных пленок, полученных из растворов с ионными жидкостями, так разработанными автором несколькими вариантами конкретных методик чувствительного, селективного и экспрессного флуориметрического определения артемизинина в противомаларийных препаратах.

Основой высокой степени **обоснованности полученных автором научных положений, выводов и рекомендаций**, а также **основой их новизны и достоверности** служит системность и последовательность проведения эксперимента, подробное описание технологий приготовления растворов микрокристаллической целлюлозы в различных ИЖ, приготовления пленок самой целлюлозы и целлюлозы с иммобилизованными реагентами, методик оценки их прочности, эластичности, устойчивости во времени и в средах с

различной кислотностью (физико-механических и физико-химических свойств), прозрачности, условий проведения реакций и методик измерения аналитического сигнала фотометрическим и флуориметрическим методами, применение кинетических методов, методов математической статистики и оценки правильности полученных количественных данных.

Диссертационная работа Мясниковой Д.А. состоит из списка сокращений, введения, двух глав обзора литературы, главы, описывающей условия, методики (более 25-ти) и обработку результатов эксперимента, четырех глав, описывающих полученные результаты, заключения, выводов, списка литературы (250 наименований). Работа изложена на 219 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 123 рисунка и 4 приложения. Все главы работы, включая обзор литературных данных о применении ионных жидкостей для приготовления и модификации целлюлозы и перспективах оптических сенсоров целлюлоза-ИЖ, а также методах определения артемизинина, имеют хорошую логическую структуру, написаны лаконично, информативно и дают полное представление о полученных результатах. Каких-либо серьезных замечаний по экспериментальной части (глава 2), методике работы, представлению и обсуждению результатов (главы 4-7) не имеется.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основные результаты работы изложены в двух статьях, включенных в перечень ВАК, и 10 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Диссертационная работа Мясниковой Д.А. хорошо изложена и оформлена, что, несомненно, свидетельствует о высокой квалификации автора работы.

Вместе с тем, по содержанию диссертационной работы имеются следующие небольшие замечания и пожелания:

1. В обзоре литературы (с.25) автор говорит о высокой акцепторной способности ацетат- и хлорид-анионов по отношению к целлюлозе и

разрушению в ней водородных связей, но не поясняет природу этой акцепторной способности.

2. Автор пишет, что целлюлозные пленки, содержащие ферменты, называют гидрогелями (с.26). Но гидрогелями обычно называют *любые* природные или синтетические полимерные вещества, способные поглощать *воду* (а не фермент) и удерживать ее в виде геля.

3. Имеется ряд технических замечаний, например на с.35, видимо, имеется ошибка на порядок в минимально определяемой концентрации ионов серебра сенсором на нановолокне; в табл. 2 дана растворимость с применением пяти и даже шести значащих цифр, что не имеет смысла, так как гравиметрия позволяет давать 4 значащие цифры.

4. При описании спектров поглощения артемизинина на с.51 автор пишет, что максимум обусловлен присутствием в молекуле бензольного кольца, которого нет, а имеется тетрагидропирановый цикл с карбонильной группой, $n \rightarrow \pi^*$ в которой, и обуславливает малую величину $\epsilon_{\text{мол}}$ около 1000.

5. На некоторых рисунках (52, 54, рис.4 автореферата) не совпадают описываемые цвета.

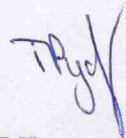
Предложенные методы, подходы и полученные результаты могут быть использованы при чтении лекций и в экспериментальной работе в Московском, Санкт-Петербургском, Казанском, Саратовском, Воронежском университетах, Уральском федеральном и Уральском государственном экономическом университетах, Липецком государственном техническом университете, ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, Институте биохимии имени А.Н. Баха РАН (г. Москва), ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), а также других научных и отраслевых учреждениях, связанных с разработкой и применением различных типов сенсоров в анализе.

Все изложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов данная диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития аналитических возможностей и методологии формирования новых типов оптических сенсоров, а ее автор – Мясникова Дина Андреевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (протокол № 7 от 10 марта 2015 года). Присутствовало на заседании 8 человек профессорско-преподавательского состава. Результаты открытого голосования: «за» - 8 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Зав. кафедрой аналитической химии и химической экологии
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»
доктор химических наук, доцент



Русанова Татьяна Юрьевна

Профессор кафедры аналитической химии и
химической экологии ФГБОУ ВПО
«Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»,
доктор химических наук, профессор



Штыков Сергей Николаевич

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1
Телефон: 8(8452)51-64-11 Электронная почта: tatyana_rys@yandex.ru

