

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и цифровому развитию
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,

д. физ.-мат. наук, профессор

А.А. Короновский

« 06 » февраля 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по диссертации Маркина Алексея Викторовича «Развитие спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света для определения лекарственных веществ в биологических жидкостях человека» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия, выполненной на кафедре общей и неорганической химии

Тема диссертационной работы утверждена приказом ректора СГУ № 208-Д от 29 декабря 2025 г.

Соискатель Маркин Алексей Викторович окончил в 2010 году Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по специальности «Химия» с присвоением квалификации «Химик». Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.02 – аналитическая химия и 02.00.04 – физическая химия защитил в 2013 году в диссертационном совете на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (Диплом кандидата наук: серия ДКН № 207357, приказ от 30 июня 2014 г. № 381/нк-9).

В период подготовки диссертации соискатель обучался в докторантуре ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по специальности физическая химия с 2019 по 2022 г. (договор № Д 6/19 от 30 сентября 2019 г.), работает доцентом на кафедре общей и неорганической химии СГУ с 2017 г. по настоящее время.

Научный консультант – Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии СГУ, утвержденный приказом ректора СГУ № 208-Д от 29 декабря 2025 г., представила положительный отзыв о диссертации и соискателе.

Научную экспертизу диссертация проходила на заседании кафедры общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» с приглашением специалистов по профилю диссертации из других структурных подразделений. На заседании присутствовали:

сотрудники кафедры общей и неорганической химии:

Горячева Ирина Юрьевна, д.х.н., заведующий кафедрой;

Бурмистрова Наталия Анатольевна, д.х.н., профессор;

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, д.х.н., профессор;

Дрозд Даниил Дмитриевич, к.х.н., доцент;

Захарова Тамара Витальевна, к.х.н., доцент;

Кузнецова Ирина Владимировна, к.х.н., доцент;

Маркина Наталья Евгеньевна, к.х.н., доцент;

Пожаров Михаил Владимирович, к.х.н., доцент;

Смотров Максим Павлович, к.х.н., доцент;

приглашенные специалисты по профилю диссертации, сотрудники Института химии СГУ:

Русанова Татьяна Юрьевна, д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии;

Штыков Сергей Николаевич, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии;

Шиповская Анна Борисовна, д.х.н., заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ».

Рецензенты диссертации:

Бурмистрова Наталия Анатольевна, д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, представила положительный отзыв;

Русанова Татьяна Юрьевна, д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии, представила положительный отзыв.

Штыков Сергей Николаевич, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, представил положительный отзыв.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Выполненная Маркиным А.В. диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842.

Личное участие автора в получении научных результатов заключалось в постановке задач, анализе данных литературы, выполнении основных теоретических и экспериментальных работ по ключевым направлениям исследования, обработке, обобщении и систематизации полученных результатов и формулировке выводов, подготовке и написании статей.

Степень достоверности результатов исследований, проведенных Маркиным А.В., подтверждается отсутствием противоречий с литературными данными, применением современных физико-химических методов исследования и аппаратуры, использованием статистической обработки результатов, а также широкой апробацией результатов работы на конференциях различного уровня.

Научная новизна работы:

– Впервые проведено изучение и сопоставление друг с другом ГКР-спектров структурно родственных антибиотиков с использованием химического механизма усиления КР-сигнала. Показано ключевое влияние степени (де)протонирования молекул аналитов (рН среды) на генерацию спектрально схожего ГКР-сигнала структурно родственных аналитов.

– Предложен новый подход по осуществлению маскирования эндогенных компонентов биожидкостей человека (БЖЧ) путём добавления к анализируемой смеси полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА).

Согласно проведённым квантовохимическим расчётам увеличение селективности ГКР-определения лекарственных веществ в БЖЧ достигается благодаря способности ПДДА образовывать прочные комплексы с эндогенными компонентами БЖЧ в нейтральной и щелочной среде или предотвращать их адсорбцию на ГКР-подложке в кислых средах.

– Разработаны методики синтеза новых ГКР-активных сорбентов для осуществления концентрирования аналитов и проведения регистрации их ГКР-спектров. Впервые предложено применять растворение матрицы сорбента для высвобождения анализируемых молекул и ГКР-активных элементов с целью увеличения чувствительности анализа.

– Достигнуто увеличение селективности и чувствительности ГКР-определения лекарственных веществ в образцах БЖЧ за счёт модификации поверхности ГКР-подложки с помощью молекул циклодекстринов, которые взаимодействуют с электронейтральными слабополярными частями молекул лекарственных веществ (или целыми молекулами) и ингибируют взаимодействие с полярными заряженными молекулами эндогенных компонентов БЖЧ.

– Опровергнуто широко распространенное утверждение о слабой усиливающей способности медных ГКР-подложек. Впервые получена медная ГКР-подложка, сохраняющая усиливающие свойства более 4 месяцев, благодаря замедлению коррозии медных наночастиц при их встраивании в твёрдую матрицу.

Практическая значимость работы:

– С использованием разработанных ГКР-подложек и разнообразных подходов по увеличению селективности прямого ГКР-анализа разработаны методики ГКР-определения лекарственных веществ (антибиотиков различных классов, противоопухолевого препарата) в БЖЧ (моча, плазма крови, слюна), продолжительность которых составила от 5 до 30 мин.

– Применение маскирования мешающих компонентов добавлением к анализируемой пробе ПДДА впервые позволило разработать методику поочерёдного ГКР-определения трёх аналитов при их совместном присутствии в образце мочи.

- Разработаны простые и воспроизводимые методики синтеза нескольких ГКР-активных сорбентов, применение которых позволило увеличить чувствительность и селективность анализа, повысить химическую стабильность и время хранения ГКР-активного элемента (наночастиц металлов), а также сократить время анализа.
- Созданы медные ГКР-подложки с увеличенным сроком хранения и обеспечивающие чувствительность анализа как при использовании золотых и серебряных ГКР-подложек, что снижает стоимость и увеличивает доступность ГКР-анализа.
- Разработана электрохимическая ячейка для проведения спектроэлектрохимического ГКР-анализа, позволяющая получать и обновлять ГКР-активную поверхность медного электрода, а также проводить многократное ГКР-детектирование антибиотиков в моче.
- Применение концепции структурной родственности для некоторых классов антибиотиков позволило увеличить универсальность и производительность большинства разработанных методик ГКР-анализа.

Ценность научных работ подтверждается опубликованием результатов в журналах из перечня ВАК и в международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, таких как *Analytica Chimica Acta*, *Talanta*, *Microchimica Acta*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *Trends in Analytical Chemistry* и др.

Результаты диссертационной работы получены также при выполнении соискателем следующих научных проектов:

- Синтез и исследование медных наноструктур для использования в химическом анализе (№17-03-00537, 2017–2019, РФФИ);
- Разработка высокочувствительных мультиплексных тест-систем биомаркеров воспаления на основе нового поколения люминесцентных и плазмонных наночастиц (№20-33-70071, 2020–2021, РФФИ);
- Системы для анализа биожидкостей на основе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (№18-13-00081, 2018–2021, РФФИ);

– Создание универсальных подходов определения структурно-родственных антибиотиков методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (№23-23-00236, 2022–2023, РФФ);

– Применение спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света в качестве метода детектирования в бумажных микрофлюидных системах (№16.12789.2018/12.2, 2018, Германская служба академических обменов (DAAD) и Минобрнауки России).

Полнота изложения материалов диссертации отмечается в работах, опубликованных соискателем. По материалам диссертации опубликовано 24 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, более 15 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Cialla-May D., Bonifacio A., Bocklitz T., **Markin A.**, Markina N., Fornasaro S., Dwivedi A., Dib T., Farnesi E., Liu C., Ghosh A., Popp J. Biomedical SERS – the current state and future trends // Chem. Soc. Rev. 2024. V. 53. P. 8957–8979. Личный вклад соискателя заключается в написании разделов «6.3 Therapeutic drug monitoring employing SERS detection schemes», «Key learning points» и «7. Challenges and perspectives».

2. Markina N.E., **Markin A.V.** Determination of multiple analytes in urine using label-free SERS coupled with simple sample pretreatments // Anal. Chim. Acta. 2024. V. 1332. P. 343383.

3. Markina N.E., Goryacheva I.Yu., **Markin A.V.** SERS as a tool for determination of structurally related compounds: the case of sulfanilamide class antibiotics // Talanta. 2024. V. 277. P. 126433.

4. Cialla-May D., Bonifacio A., **Markin A.**, Markina N., Fornasaro S., Dwivedi A., Dib T., Farnesi E., Liu C., Ghosh A., Schmitt M., Popp J. Recent advances of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) in optical biosensing // Trends Anal. Chem. 2024. V. 181. P. 117990. Личный вклад соискателя заключается в написании разделов «2.7. SERS platforms with recognition

elements», «4.1.2. SERS in infectious diseases» и «4.2. SERS in environmental monitoring and food quality control».

5. Markina N.E., Goryacheva I.Yu., **Markin A.V.** Amplification of SERS signal of methotrexate using beta-cyclodextrin modified silver nanoparticles // *Colloids and Interfaces*. 2023. V. 7. P. 42.

6. Markina N.E., **Markin A.V.**, Cialla-May D. Cyclodextrin-assisted SERS determination of fluoroquinolone antibiotics in urine and blood plasma // *Talanta*. 2023. V. 254. P. 124083.

7. Маркина Н.Е., Горячева И.Ю., **Маркин А.В.** Применение спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния для определения лекарственных и наркотических средств в биожидкостях человека // *Журн. аналит. химии*. 2022. Т. 77. №8. С. 684–703.

8. **Markin A.V.**, Arzhanukhina A.I., Markina N.E., Goryacheva I.Yu. Analytical performance of electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy: A critical review // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 157. P. 116776. Личный вклад соискателя заключается в организации и руководстве исследованием и написании разделов «1. Introduction», «3. Formats of EC-SERS analysis» и «5. Limitations and perspectives».

9. Markina N.E., Cialla-May D., **Markin A.V.** Cyclodextrin-assisted surface-enhanced Raman spectroscopy: a critical review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2022. V. 414. P. 923–942.

10. Маркина Н.Е., Захаревич А.М., **Маркин А.В.** Электрохимическое ГКР исследование некоторых эндогенных компонентов биожидкостей человека // *Известия Саратовского университета. Новая сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2022. Т. 22. Вып. 3. С. 292–301.

11. Markina N.E., Ustinov S.N., Zakharevich A.M., **Markin A.V.** Copper nanoparticles for SERS-based determination of some cephalosporin antibiotics in spiked human urine // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1138. P. 9–17. Личный вклад соискателя заключается в организации и руководстве исследованием, проведении части экспериментов и доработке конечной версии статьи.

12. Markina N.E., Zakharevich A.M., **Markin A.V.** Determination of methotrexate in spiked human urine using SERS-active sorbent // *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. V. 412. P. 7757–7766.

13. Markina N.E., **Markin A.V.**, Weber K., Popp J., Cialla-May D. Liquid-liquid extraction-assisted SERS detection of sulfamethoxazole in spiked human urine // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1109. P. 61–68. Личный вклад соискателя заключается в соорганизации исследования, проведении части экспериментов и написании текста статьи.

14. **Markin A.V.**, Markina N.E., Al-Alwani A.J., Skaptsov A.A. Light absorption in visible–NIR range by linear copper clusters ($n = 2–22$) with monoatomic thickness: a TD-DFT study // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. P. 7. Личный вклад соискателя заключается в организации исследования, проведении части расчетов и написании текста статьи.

15. Markina N.E., **Markin A.V.** Application of aluminum hydroxide for improvement of label-free SERS detection of some cephalosporin antibiotics in urine // *Biosensors.* 2019. V. 9. P. 91.

16. **Markin A.V.**, Markina N.E. Experimenting with plasmonic copper nanoparticles to demonstrate color changes and reactivity at the nanoscale // *J. Chem. Educ.* 2019. V. 96. P. 1438–1442.

17. **Markin A.V.**, Markina N.E., Popp J., Cialla-May D. Copper nanostructures for chemical analysis using surface-enhanced Raman spectroscopy // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 108. P. 247–259. Личный вклад соискателя заключается в написании разделов «Introduction» и «Practical applications».

18. Markina N.E., Volkova E.K., Zakharevich A.M., Goryacheva I.Yu., **Markin A.V.** SERS detection of ceftriaxone and sulfadimethoxine using copper nanoparticles temporally protected by porous calcium carbonate // *Microchim. Acta.* 2018. V. 185. P. 481. Личный вклад соискателя заключается в организации и руководстве исследованием, проведении части экспериментов и формулировании выводов по работе.

19. Markina N.E., Goryacheva I.Yu., **Markin A.V.** Sample pretreatment and SERS-based detection of ceftriaxone in urine // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. P. 2221–2227.

20. Markina N.E., **Markin A.V.**, Zakharevich A.M., Goryacheva I.Yu. Calcium carbonate microparticles with embedded silver and magnetite nanoparticles as new SERS-active sorbent for solid phase extraction // *Microchim. Acta*. 2017. V. 184. P. 3937–3944.

21. Markina N.E., **Markin A.V.**, Zakharevich A.M., Gorin D.A., Rusanova T.Yu., Goryacheva I.Yu. Multifunctional silver nanoparticles doped silica for solid-phase extraction and surface-enhanced Raman scattering detection // *J. Nanopart. Res.* 2016. V. 18. P. 353. Личный вклад соискателя заключается в проведении части экспериментов и написании текста статьи.

22. Yurova N.S., Markina N.E., Pozharov M.V., Zakharevich A.M., Rusanova T.Yu., **Markin A.V.** SERS-active sorbent based on aluminum oxide loaded with silver nanoparticles // *Colloid Surf. A*. 2016. V. 495. P. 169–175. Личный вклад соискателя заключается в организации и руководстве исследованием, написании текста статьи.

23. Stetciura I.Y., **Markin A.V.**, Ponomarev A.N., Yakimansky A.V., Demina T.S., Grandfils C., Volodkin D.V., Gorin D.A. New surface-enhanced Raman scattering platforms: composite calcium carbonate microspheres with Astralen and silver nanoparticles // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 4140–4147. Личный вклад соискателя заключается в проведении части экспериментов.

24. Русанова Т.Ю., **Маркин А.В.**, Юрова Н.С., Бесараб Н.П., Горин Д.А. Золь-гель материалы с наночастицами серебра для одновременного концентрирования и определения веществ методом гигантского комбинационного рассеяния света // *Известия Саратовского университета. Новая сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2013. Т. 13. Вып. 4. С. 12–19. Личный вклад соискателя заключается в проведении части экспериментов и написании текста статьи.

Выполненная работа относится к следующим пунктам паспорта специальности 1.4.2. Аналитическая химия по отрасли наук – «Химические науки»: 2 – Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 8 –

Методы маскирования, разделения и концентрирования; 10 – Анализ органических веществ и материалов.

Диссертация «Развитие спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света для определения лекарственных веществ в биологических жидкостях человека» Маркина Алексея Викторовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия как соответствующая требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842.

Присутствовало на заседании 6 докторов наук по профилю диссертации. Результаты открытого голосования: «за» – 6 чел.; «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел. (протокол № 5 от 29 января 2026 г.).

Председатель заседания
профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии ФГБОУ ВО
«СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
д.х.н., доцент

Бурмистрова Наталия Анатольевна

