

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.01.
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И
МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО
ДИССЕРТАЦИИ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «25» июня 2025 г., протокол № 10.

О присуждении Стреловой Марии Сергеевны, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование влияния полиэлектролитов на формирование карбоната и фосфата кальция в водной среде» по специальности 1.4.7. – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 16 апреля 2025 года (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.1.108.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта <http://www.icp-ras.ru>), диссертационный совет утверждён приказом Минобрнауки РФ о создании от 11.04.2012 г. № 105/НК.

Соискатель Стрелова Мария Сергеевна, 11.10.1996 года рождения, в 2020 году окончила Иркутский государственный университет по специальности «Химия», в 2024 году окончила аспирантуру Лимнологического института Сибирского отделения Российской академии наук по направлению 04.06.01 – Химические науки. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории биомолекулярных систем ЛИН СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории биомолекулярных систем ЛИН СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Анненков Вадим Владимирович, заместитель директора ЛИН СО РАН, заведующий лабораторией биомолекулярных систем ЛИН СО РАН.

Официальные оппоненты:

1) Озерин Александр Никифорович, доктор химических наук, член-корр. РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий отделом полимерных конструкционных материалов;

2) Кононова Светлана Викторовна, доктор химических наук, филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, руководитель лаборатории № 3 «Полимерных и гибридных материалов для мембранных процессов»;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, заведующим лабораторией стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Любимовым Сергеем Евгеньевичем и утвержденном доктором химических наук, член-корреспондентом РАН, директором Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Трифоновым Александром Анатольевичем, указала, что «...диссертационная работа Стреловой М.С. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение научной задачи в области химии высокомолекулярных соединений, направленной на получение набора синтетических полиэлектролитов и выявление связи структуры полиэлектролита с его способностью влиять на формирование карбоната и фосфата кальция в водной среде <...> Работа полностью соответствует критериям, в т.ч. п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ N 842 от 20 сентября 2013, в текущей редакции, паспорту специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения в пп. 1, 2 и 9, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Соискатель имеет 9 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 5 статей (общим объёмом 53 страницы) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Scopus, из них 3 статьи в журналах, относящихся к категории K1, а также 4 тезиса в материалах всероссийских и международных конференций. Все работы процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Danilovtseva E.N., Palshin V.A., Strelova M.S., Lopatina I.N., Kaneva E.V., Zakharova N.V., Annenkov V.V. Functional polymers for modeling the formation of biogenic calcium carbonate and the design of new materials. *Polym Adv Technol.*, 2022, V. 33, P. 2984–3001. DOI: 10.1002/pat.5764.
2. Strelova, M.S., Palshin, V.A., Zelinskiy, S.N., Savin, A.M., Danilovtseva, E.N., Annenkov, V.V. Bioinspired composite materials: sorbents for chromatography, bone-like structures and substrates for cell cultures. *Limnology and Freshwater Biology*, 2022, V. 6, P. 1675-1680. DOI:10.31951/2658-3518-2022-A-6-1675.
3. Annenkov V.V., Sudakov M.S., Pal'shin V.A., Zelinskiy S.N., Strelova M.S., Danilovtseva E.N. Acrylic acid and vinylamine copolymers: Anomalous acidity and association with short polyacids. *Polymer*, 2024, V. 302. №127057. DOI: 10.1016/j.polymer.2024. № 127057.
4. Strelova M.S., Danilovtseva E.N., Zelinskiy S.N., Pal'shin V.A., Annenkov V.V. Biomimetic calcium phosphate nanoparticles: biomineralization models and precursors for composite materials. *Langmuir*, 2024, V. 40, P. 18016–18027. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01576.

В вышеперечисленных работах представлены экспериментальные данные по получению полиэлектролитов на основе акриловой кислоты, виниламина и винилимидазола с различными соотношениями мономерных звеньев; исследовано поведение полученных полиэлектролитов в водных растворах; обсуждается формирование карбоната и фосфата кальция в присутствии полученных полиэлектролитов; предлагаются способы применения полученных органо-неорганических материалов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные

В отзыве доцента кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», кандидата химических наук Бобкова Александра Сергеевича есть 1 замечание: «В подписи к рисунку 14 (с. 17) приведены буквы Е, F, G, H, которых нет на самом рисунке. Возможно, они остались в процессе переработки рукописи автореферата.» и 4 вопроса: «1. С чем связан резкий ярко выраженный скачок в области $\alpha=0,7$ для сополимера ВА-АК (58% АК) на втором графике рисунка 2 (с. 9)? 2. Получение карбоната и фосфата кальция проводилось при $\text{pH} = 9$ и $\text{pH} = 10$, соответственно. Существуют ли литературные данные о том, при каком pH происходит

биоминерализация в живых системах? 3. На рисунке 6 (с. 12) приведён пример возможной координации отрицательно заряженного гидроксид-иона водородом к НЭП имидазольного фрагмента. На чём основано предположение такой координации? 4. С чем связано увеличение дисперсности с течением времени в случае ПАК-20 и обратная картина в случае ПВА-15 (рис. 9, с. 14)?».

В отзыве ведущего научного сотрудника лаборатории функциональных полимеров ФГБУН ФИЦ "Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», доктора химических наук Прозоровой Галины Фирсовны есть 3 замечания: «1. Стр. 9. Рис. 2. Средний рисунок – для сополимера ВА-АК. В подписи к этому рисунку написано, что на кривых цифрами указано содержание звеньев АК в сополимере. Однако цифры на кривых указанного рисунка не соответствуют цифрам, приведенным в Таблице 3 для этого сополимера (ВА-АК). 2. Стр. 9. Рис. 3. Цифры у кривых, указывающие содержание звеньев АК в сополимере ВА-АК, не соответствуют цифрам, приведенным для этого сополимера в таблице 3. В подписи к рис. 3 опечатка: «указано содержание звеньев АК в полимере», надо «в сополимере». 3. Стр. 17. Рис. 14. Приведены рисунки А, В, С, D. Но в подписи к этим рисункам указаны еще Е, F, G, H.».

В отзыве заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», доктора химических наук, профессора Сафронова Александра Юрьевича и доцента кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», кандидата химических наук Кашевского Алексея Валерьевича есть два замечания: «Данные таблиц, сопоставляющих состав и выход композитных осадков (например, табл.3, на стр. 11-12) было бы желательно сопровождать явным указанием того, какие проценты рассчитывались (массовые или мольные) и что характеризует предпоследняя колонка в этой таблице? Если, как следует из текста на стр.11: “Содержание CaCO_3 в осадках уменьшается с 96% до 15% с увеличением содержания АК в сополимерах ВИ-АК...”, указанная колонка данных соответствует процентному содержанию карбоната кальция в осадках, то почему отсутствует обсуждение данных для образцов с шифрами “Са-32” и “Са-15”, для которых эти значения еще выше (около 100%)? 2. Редко, но, к сожалению, встречаются в тексте стилистические и пунктуационные неточности (например, на стр. 13), а представление не всех используемых в тексте автореферата неочевидных аббревиатур в списке сокращений (стр. 6-7) может привести к обоснованному недопониманию следующего за ними текста, как, например, в случае

гидроксиапатита (стр. 20).».

В отзыве заведующей лабораторией биомедицинской химии, старшего научного сотрудника ФГБУН Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, к.х.н. Дмитриенко Елены Владимировны есть замечания: «1. Несмотря на то, что достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, в таблицах в автореферате не хватает доверительных интервалов полученных экспериментальных данных, таких как диаметр наночастиц, дзетта-потенциал в таблице 2. 2. На рисунках с данными микроскопии нагляднее было бы приведение масштаба непосредственно на изображениях, как, например, на рисунках 11, 13, а не в подписях к рисункам. 3. Дополнительно в работе было бы интересно исследовать цитотоксичность полученных материалов и зависимость цитотоксичности от их состава и морфологии.».

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Стрелова М.С. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их квалификацией и достижениями в химии высокомолекулярных соединений. Основными областями научных интересов оппонента Озерина Александра Никифоровича, д.х.н., член-корр. РАН, являются физика и механика полимеров и полимерных композиционных материалов, технология переработки полимеров и полимерных композиционных материалов, рентгеноструктурный анализ полимеров. Оппонент Кононова Светлана Викторовна, д.х.н, является высококвалифицированным специалистом в области получения полимерных мембран на основе полиамидов и композитных материалов. Выбор Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова в качестве ведущей организации обоснован значительными достижениями его сотрудников в области полимерной химии, металлсодержащих полимерных структур и композитов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработаны методы синтеза сополимеров акриловой кислоты и виниламина, а также тройных сополимеров с участием 1-винилимидазола. Обнаружена повышенная кислотность (на уровне кислот средней силы) сополимеров акриловой кислоты и виниламина за счёт образования внутримолекулярных водородных связей;

- показано, что карбоксил- и аминоксодержащие полимеры способны ингибировать осаждение карбоната и фосфата кальция с образованием дисперсий

наночастиц, стабильных в течение часов и суток в зависимости от состава полимера;

- показано, что введение звеньев 1-винилимидазола в полимерные цепи понижает их способность стабилизировать карбонат и фосфат кальция в дисперсном состоянии, но оказывает влияние на состав и морфологию осадков;

- показано, что стабильные композитные наночастицы имеют различный заряд, определяемый природой органического полимера. Взаимодействие этих частиц с частицами противоположного знака приводит к твёрдым продуктам с различной морфологией, в том числе близкой к костной ткани;

- показано, что композитные наночастицы, содержащие карбонат или фосфат кальция и органический полимер, являются моделью первичных частиц при биоминерализации и новыми прекурсорами для получения композитных материалов, включая хроматографические сорбенты, покрытия для выращивания клеток, макропористые материалы для заполнения костных дефектов и средства для минерализации клеточных стенок живых клеток.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что:

- разработаны методы синтеза сополимеров акриловой кислоты с виниламином, а также тройных полимеров акриловой кислоты, виниламина и винилимидазола;

- обнаружена повышенная кислотность полиамфолитов на основе акриловой кислоты и виниламина за счет образования водородных связей между звеньями;

- выявлена связь структуры полимера с его способностью ингибировать осаждение карбоната и фосфата кальция из воды;

- показано, что наряду с карбоксилсодержащими полимерами, полиамфолиты и поливиниламин способны предотвращать осаждение карбоната и фосфата кальция из воды, образуя стабильные от нескольких часов до нескольких суток дисперсии частиц;

- стабильные частицы могут быть осаждены взаимодействием с объектами противоположного заряда, с получением композитных материалов, в том числе пористых.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- выявлена способность полученных полиамфолитов на основе акриловой кислоты и виниламина ингибировать рост частиц фосфата и карбоната кальция, а также влиять на их морфологию;

- показана возможность получения пористых композитных материалов на основе фосфата кальция и органических полимеров, что привлекает внимание для дальнейших исследований таких материалов в качестве матриц для восстановления костных дефектов;

- показана возможность использования полученных в работе органо-неорганических материалов (дисперсий наночастиц и твердых осадков) в качестве хроматографических сорбентов или для модификации коммерческих сорбентов, для создания покрытий для культивирования адгезивных клеток, для развития технологий капсулирования живых клеток.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность полученных результатов основана на комплексном использовании современных физических и физико-химических методов анализа (ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопия, светорассеяние, электронная микроскопия).

Сделанные выводы четко сформулированы и обоснованы, полностью соответствуют результатам проведенных экспериментов.

Личный вклад соискателя заключается в синтезе и исследовании поведения в водных растворах ряда полимеров на основе акриловой кислоты, виниламина и винилимидазола, исследовании процессов формирования фосфата и карбоната кальция в присутствии полученных полимеров, обработке и интерпретации полученных результатов, анализе литературных данных по теме исследования.

В ходе защиты было высказано критическое замечание, что одна из важных задач изучения механизма биоминерализации с использованием синтетических полимеров заключается в разработке биоинспирированных материалов с уникальными физико-механическими свойствами, включая и прочностные характеристики. Соискатель Стрелова М.С. согласилась с замечанием и пояснила, что использование композитных наночастиц в качестве предшественников материалов иерархического строения с требуемыми функциональными и эксплуатационными свойствами является предметом самостоятельного исследования.

На заседании 25 июня 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Стреловой Марии Сергеевне учёную степень кандидата химических наук за решение научной задачи в области химии высокомолекулярных соединений, направленной на получение набора синтетических полиэлектролитов и выявление связи структуры полиэлектролита с его способностью влиять на

формирование карбоната и фосфата кальция в водной среде.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 17, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

25.06.2025

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор



[Signature]

/А.Ф. Шестаков/

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

[Signature]

/Г.И. Джардималиева/