

Протокол № 283

заседания диссертационного совета 24.2.288.07 по защите
от 07.02.2024 г.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек.
Присутствовали на заседании 17 человек.

Председатель: д.хим.наук, профессор Семенов Виктор Николаевич.

Присутствовали:

1. д.хим.наук, профессор Семенов Виктор Николаевич
2. к.хим.наук, доцент Столповская Надежда Владимировна
3. д.хим.наук, профессор Бутырская Елена Васильевна
4. д.хим.наук, профессор Ермолаева Татьяна Николаевна
5. д.хим.наук Завражнов Александр Юрьевич
6. д.хим.наук, профессор Зяблов Александр Николаевич
7. д.хим.наук, доцент Кострюков Виктор Федорович
8. д.хим.наук, доцент Козадеров Олег Александрович
9. д.хим.наук Паршина Анна Валерьевна
10. д.хим.наук, доцент Потапов Андрей Юрьевич
11. д.хим.наук, профессор Рудаков Олег Борисович
12. д.хим.наук, профессор Селеменев Владимир Федорович
13. д.хим.наук, профессор Семенова Галина Владимировна
14. д.хим.наук, доцент Тутов Евгений Анатольевич
15. д.хим.наук, доцент Томина Елена Викторовна
16. д.хим.наук, профессор Шапошник Алексей Владимирович
17. д.хим.наук, доцент Шестаков Александр Станиславович

Официальные оппоненты по диссертации:

Аняри Владимир Владимирович – доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра аналитической химии, главный научный сотрудник – присутствует.

Доронин Сергей Юрьевич – доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет

имени Н.Г. Чернышевского», институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии – отсутствует по уважительной причине, положительный отзыв получен.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань – положительный отзыв получен.

Слушали: защиту диссертационной работы Бизиной Екатерины Вячеславовны «Применение магнитных углеродных нанокompозитов в иммуно- и ПМО-сенсорах для определения антибиотиков и природных токсинов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: д.хим.н., доц. Томина Е.В., д.хим.н., проф. Шапошник А.В., д.хим.н., проф. Селеменев В.Ф., д.хим.н. Паршина А.В.

Вопросы задали: д.хим.н., проф. Бутырская Е.В., д.хим.н., доц. Томина Е.В., д.хим.н., доц. Козадеров О.А., д.хим.н. Паршина А.В.

Постановили: на основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Бизиной Екатерины Вячеславовны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Результаты голосования:

«за» – 17,

«против» – нет,

«недействительных бюллетеней» – нет.

По результатам обсуждения работы принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.07,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 07.02.2024 г. № 283

О присуждении Бизиной Екатерине Вячеславовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Применение магнитных углеродных нанокompозитов в иммуно- и ПМО-сенсорах для определения антибиотиков и природных токсинов» по специальности 1.4.2. Аналитическая химия принята к защите 05 декабря 2023 г. (протокол заседания № 281) диссертационным советом 24.2.288.07, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» Минобрнауки России, 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1, в соответствии с приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Бизина Екатерина Вячеславовна, 18 октября 1997 года рождения, аспирант очной формы обучения кафедры химии металлургического института федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный технический университет» Минобрнауки России.

В 2020 г. с отличием окончила специалитет металлургического института кафедры химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре химии металлургического института федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Липецкий государственный технический университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Ермолаева Татьяна Николаевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет», металлургический институт, кафедра химии, профессор.

Официальные оппоненты:

1. Апяри Владимир Владимирович – доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра аналитической химии, научно-исследовательская лаборатория концентрирования главный научный сотрудник;

2. Доронин Сергей Юрьевич – доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии, профессор

- дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, в своем положительном отзыве, подписанном Зиганшиным Маратом Ахмедовичем, доктором химических наук, профессором, директором Химического института им. А.М. Бутлерова, и Евтюгиным Геннадием Артуровичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой аналитической химии, химического института им. А.М. Бутлерова, указала, характеризую работу в целом, следует отметить, что это цельная работа, в которой содержатся новые подходы к формированию чувствительного слоя иммуносенсоров на основе пьезокварцевых резонаторов, связанные с использованием магнитных частиц и композиционных материалов на их основе. Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2. Аналитическая химия, отвечает требованиям, установленным п. 9-10 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития методов пьезосенсорного анализа пищевых продуктов и полимерных технологий разделения и концентрирования органических веществ. Автор работы, Бизина Екатерина Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Аналитическая химия.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 20 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ. Работы посвящены изучению условий формирования распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора на базе магнитных углеродных нанокompозитов и разработке методик определения токсичных веществ в пищевой продукции, позволяющих сократить продолжительность подготовки сенсора к анализу. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Вклад автора - 80 %, объем – 5 п.л.

Наиболее значительные работы:

1. Пьезоэлектрический иммуносенсор на основе магнитных углеродных нанокompозитов для определения ципрофлоксацина / Е.В. Бизина, О.В. Фарафонова, Н.И. Золотарева, С.С. Гражулене, Т.Н. Ермолаева // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77. – № 4. – С. 375–383.

2. Применение магнитных углеродных нанокompозитов при формировании распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора для определения пенициллина G / Е.В. Бизина, О.В. Фарафонова, Н.И. Золотарева, С.С. Гражулене, Т.Н. Ермолаева // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78. – № 4. – С. 354–364.

3. Нанокompозиты на основе многосенных углеродных нанотрубок, наночастиц магнетита и молекулярно импринтированных полимеров «ядро-оболочка» в пьезоэлектрических сенсорах для определения макролидных антибиотиков / Е.В. Бизина, О.В. Фарафонова, Н.И. Золотарева, С.С. Гражулене, Т.Н. Ермолаева // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78. – № 11. – С. 1032–1042.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов: 1) Суханов П.Т. д.х.н., проф. кафедры физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный

университет инженерных технологий»; 2) Шеховцова Т.Н., д.х.н., проф., профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; 3) Русанова Т.Ю., д.х.н., доц., заведующий кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»; 4) Стожко Н.Ю., д.х.н., проф., заведующий кафедрой физики и химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»; 5) Дмитриенко С.Г., д.х.н., проф., профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; 6) Решетилов А.Н., д.х.н., проф., заведующий лаборатории биосенсоров института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН, ФИЦ Пущинский научный центр биологических исследований РАН.

Все отзывы положительные. Замечания носят рекомендательный характер.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в области аналитической химии, в том числе разработки методов анализа с использованием наноматериалов, химических и биологических сенсоров, а также компетентностью, позволяющей оценить актуальность, достоверность, научную новизну и значимость результатов диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** пьезоэлектрические сенсоры с распознающим слоем на основе магнитных углеродных наноматериалов, сформированным под действием внешнего магнитного поля, для определения ципрофлоксацина, пенициллина G, аристоксиевой кислоты и антибиотиков макролидного ряда (азитромицин, эритромицин);

- **предложен** способ формирования высокочувствительного и устойчивого распознающего слоя на основе магнитного углеродного нанокompозита, включающего многостенные углеродные нанотрубки, магнитные наночастицы Fe_3O_4 , белковые конъюгаты или наночастицы

молекулярно импринтированных полимеров «ядро-оболочка», под действием внешнего магнитного поля;

- **доказано** влияние размера магнитных наночастиц, полученных различными способами, структуры углеродных нанотрубок и соотношения концентраций наноматериалов, входящих в состав нанокомпозита, на характеристики распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора, заключающиеся в изменении устойчивости и стабильности распознающего слоя, а также величине предела обнаружения определяемого вещества и диапазоне детектируемых концентраций;

- **введены** представления о влиянии условий возможного применения разработанных иммуно- и ПМО-сенсоров с распознающим слоем на основе магнитных углеродных наноматериалов, сформированным под действием внешнего магнитного поля, для определения антибиотиков и аристолохиевой кислоты в продуктах питания.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказаны** закономерности создания устойчивого распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора под действием внешних магнитных сил с использованием магнитных углеродных нанокомпозитов, состоящих из магнитных наночастиц и углеродных нанотрубок;

- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс современных физико-химических методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, ИК-спектрометрия, УФ-спектрометрия, пьезокварцевое микровзвешивание;

- **изложены** представления об особенностях синтеза полимеров с молекулярными отпечатками со структурой «ядро-оболочка», полученных методами свободнорадикальной и золь-гель полимеризацией, и возможности их применения в распознающем слое пьезоэлектрического сенсора на основе магнитных углеродных нанокомпозитов;

- **раскрыты** оригинальные варианты определения оптимального соотношения темплата, функционального мономера и кросс-мономера во время синтеза полимеров с молекулярными отпечатками свободнорадикальной

полимеризацией по интенсивности максимумов на спектрах поглощения в УФ-области спектра;

- **изучена** возможность применения магнитных углеродных нанокompозитов при формировании распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора под действием внешнего магнитного поля для существенного сокращения продолжительности подготовки сенсора к анализу и повышению его стабильности;

- **проведена модернизация** способа перевода магнитного углеродного нанокompозита в дисперсное состояние за счет применения водного раствора Тритон Х-100 и ультразвуковой обработки.

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

- **разработаны и апробированы** пьезоэлектрические иммуносенсоры с распознающим слоем на основе магнитных углеродных нанокompозитов, включающих многостенные углеродные нанотрубки и наночастицы магнетита, сформированным под действием внешнего магнитного поля для определения антибиотиков и аристолохиевой кислоты и ПМО-сенсоры для определения антибиотиков макролидного ряда;

- **определены** аналитические характеристики (диапазон определяемых концентраций и предел обнаружения) пьезоэлектрических иммуно- и ПМО-сенсоров для определения антибиотиков (пенициллин G, ципрофлоксацин, эритромицин, азитромицин) и аристолохиевой кислоты;

- **создан** способ формирования распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора на основе магнитных углеродных нанокompозитов, состоящих из магнитных наночастиц Fe_3O_4 и углеродных нанотрубок, под действием внешнего магнитного поля для определения антибиотиков и природных токсинов в пищевой продукции;

- **представлены** результаты влияния состава нанокompозита (размер магнитных наночастиц, структура углеродных нанотрубок и соотношения наноматериалов, входящих в состав нанокompозита), способа перевода нанокompозита в дисперсное состояние, а также природы элементов распознавания (антитела, полимеры с молекулярными отпечатками) на

характеристики распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора и чувствительность определения антибиотиков и природных токсинов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов диссертации обеспечены системностью исследования, применением современных методов анализа, использованием сертифицированного оборудования. Аналитический сигнал сенсора регистрировали в статическом режиме на измерительной установке CPNA-330, ЗАО «ЭТНА». Размер и форму наночастиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронно-ионном микроскопе Scios 2 DualBeam Thermo Scientific, «Thermo Fisher Scientific», и методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе SOLVER P47-PRO, ЗАО «Нанотехнология-МДТ». Образование связей, характер функциональных групп на поверхности наночастиц различной природы, а также связей, образующихся при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками, контролировали методом ИК-спектроскопии с применением ИК-Фурье спектрометра Irtaffinity-1, «Shimadzu». Соотношение компонентов реакционной смеси устанавливали спектрофотометрическим методом в УФ-области спектра, «Флюорат - 02 – Панорама». Результаты соответствуют современным представлениям по рассматриваемой тематике и согласуются с другими экспериментальными данными, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, их практической апробации, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) Контролировали ли температуру системы при ультразвуковом диспергировании? 2) Конъюгат образует связи и взаимодействует с карбоксильными группами на поверхности углеродных нанотрубок. Каким образом внешнее магнитное поле влияет на формирование распознающего слоя? 3) В диссертации не приводятся характеристики магнита,

использованного в работе. 4) Как рассчитывали в работе предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций? 5) При описании методики оптимизации получения магнитных углеродных нанокомпозитов используются два основных критерия – наименьшая масса слоя и устойчивость слоя, измеряемая по числу повторных циклов измерения. Достаточно ли этих показателей для оптимизации? 6) Отсутствуют сведения об антителах, использованных в пьезоэлектрических иммуносенсорах. 7) Как Вы оценивали устойчивость слоя на основе магнитных углеродных нанокомпозитов? Каковы показатели данной величины для иммуно- и ПМО-сенсоров? Как долго распознающие слои могут сохранять магнитные свойства, если сенсор не будет эксплуатироваться?

Соискатель Бизина Екатерина Вячеславовна ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию: 1) Использовалась ультразвуковая ванна с функцией подогрева. Температуру измеряли с помощью погружного термометра. В течение первых 15 минут осуществляли подогрев до 90°C. После поддерживали температуру системы на уровне 25-30°C. 2) Компонентом, отвечающий за чувствительность распознавания целевого аналита, являются углеродные нанотрубки, на них располагаются сайты связывания. Магнитные наночастицы позволяют закрепить нанокомпозит на поверхности сенсора под действием внешних магнитных сил. 3) Использовали неодимовый магнит марки N35 с величиной магнитной индукции 1,17-1,22 Тесла, размером 10x10x2 мм, магнит имел аксиальную намагниченность и в ячейке располагался северным полюсом по отношению к пьезоэлектрическому сенсору. 4) Предел обнаружения рассчитывали по формуле 3S-критерия, диапазон определяемых содержаний определяли как область значений концентраций, ограниченную измерением аналитического сигнала с заданной точностью – 0,33. 5) Основными критериями, в этом случае, служат масса распознающего слоя, от которой зависит чувствительность определения целевого аналита, и устойчивость покрытия, отвечающая за количество повторных циклов измерения на одном покрытии, это главные показатели для формирования покрытия пьезоэлектрического сенсора. 6) Для определения ципрофлоксацина и

аристолохиевой кислоты использовали поликлональные антитела, полученные в МГУ и предоставленные д.х.н., проф. Ереминым С. А. Для определения пенициллина G использованы поликлональные антитела фирмы «Absam», Великобритания. 7) Устойчивость биослоя оценивали по числу циклов измерений, при котором аналитический отклик сенсора не претерпевал изменения более, чем на 5%. Число повторных циклов измерения для иммуносенсоров составило 33 цикла, для ПМО-сенсоров – 21 цикл. Если говорить о уже сформированном распознающем слое, то при снятии воздействия магнитного поля будет происходить разрушение слоя. Если же иметь в виду сам нанокompозит, магнитные свойства сохраняются на протяжении длительного времени (более года).

На заседании 07 февраля 2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по разработке иммуно- и ПМО-сенсоров с распознающим слоем на основе магнитных углеродных нанокompозитов, сформированным под действием внешнего магнитного поля, для определения антибиотиков и природных токсинов в пищевой продукции, имеющей значение для развития аналитической химии присудить Бизиной Е.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного

совета 24.2.288.07

Ученый секретарь диссертационного

совета 24.2.288.07

07.02.2024 г.



Семенов Виктор Николаевич

Столповская Надежда Владимировна