

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 02.04.2024 г. № 2

О присуждении Цыгановой Анне Анатольевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и изучение физико-химических свойств композиционных материалов на основе фосфатов кальция и полисахаридов» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 23.01.2024 г. (протокол заседания № 1) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защита диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Цыганова Анна Анатольевна, 29.09.1993 года рождения, в 2017 г. окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского». В 2022 г. окончила аспирантуру заочной формы обучения на кафедре неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского». Работает в должности младшего научного сотрудника кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор геолого-минералогических наук, профессор, Голованова Ольга Александровна, заведующий кафедрой неорганической химии ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского».

Официальные оппоненты:

– **Бойцова Татьяна Борисовна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», кафедра неорганической химии, заведующий кафедрой;

– **Федосеев Виктор Борисович**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, лаборатория фотополимеризации и полимерных материалов, ведущий научный сотрудник, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), в своем положительном отзыве, подписанном доктором физико-математических наук, профессором, заведующим лабораторией физики наноструктурных биоконструктивных Шаркеевым Юрием Петровичем и кандидатом технических наук, научным сотрудником той же лаборатории Комаровка Екатериной Геннадьевной, указала, что в работе предложены способы синтеза композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и полисахаридов, свойства которых возможно корректировать, изменяя условия синтеза; установлены механизмы взаимодействия неорганической и органической составляющих композиционных материалов; выявлены зависимости физико-химических свойств композиционных материалов от условий синтеза и соотношения наполнитель/матрица; показана универсальность полученной смеси фосфатов кальция и возможность ее применения в качестве материала для получения плотной керамики. В рамках диссертационной работы показана возможность применения полученных материалов для биомедицинских приложений. Результаты работы могут быть

использованы при разработке композиционных имплантатов для травматологии, стоматологии, реконструктивно-восстановительной хирургии и рекомендованы для применения в научных травматологических и ортопедических центрах России. Диссертационная работа Цыгановой Анны Анатольевны «Синтез и изучение физико-химических свойств композиционных материалов на основе фосфатов кальция и полисахаридов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая содержит решение важной научной задачи создания биосовместимых композиционных материалов на основе кальций-фосфатов и биополимеров, способных сочетать в себе универсальные качества костной ткани, для биомедицинского применения, в том числе для регенеративной медицины. По своей актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, обоснованности выводов и положений, выносимых на защиту, диссертационная работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. от 25.01.2024 г.). Автор работы, Цыганова Анна Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, все по теме диссертации, в том числе: 6 статей (объемом 43 страницы), входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России в области химических наук, 1 статья (объемом 5 страниц) в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по другим группам специальностей, 2 патента, которые согласно п. 11 «Положения о присуждении ученых степеней» приравниваются к публикациям, в которых излагаются основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени, и 13 тезисов докладов на конференциях различного уровня. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных соискателем ученой степени, заимствованный материал без ссылки на его авторов и/или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных Цыгановой А.А. в соавторстве, без ссылок на своих соавторов. Авторский вклад соискателя составляет около 82 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. Голованова, О.А. Направленный синтез октакальциевого фосфата и изучение его свойств / О.А. Голованова, **А.А. Цыганова**, Е.С. Чиканова // Физика и химия стекла. – 2016. – Т.42. – № 6. – С. 798-806. [Golovanova, O.A. Targeted synthesis of octacalcium phosphate and a study of its properties / O.A. Golovanova, **A.A. Tsyganova**, E.S. Chikanova // Glass Physics and Chemistry. – 2016. – V. 42. – № 6. – P. 615–620] (*№72 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 17.02.2016 г.; Q4 – согласно международной классификации; K2 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1*)

2. **Цыганова, А.А.** Роль ионов Mg^{2+} , Sr^{2+} и F^- при кристаллизации октакальциевого фосфата / А.А. Цыганова, О.А. Голованова // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 12. – С. 1292–1301. [**Tsyganova, A.A.** Role of Mg^{2+} , Sr^{2+} and F^- ions in octacalcium phosphate crystallization / A. A. Tsyganova, O. A. Golovanova // Inorganic Materials. – 2017. – V. 53. – № 12. – P. 1261–1269] (*№88 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 25.09.2017 г.; Q3 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1*).

3. **Цыганова, А.А.** Синтез композиционного материала на основе смеси фосфатов кальция и альгината натрия / А.А. Цыганова, О.А. Голованова // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 11. – С. 1224-1229. [**Tsyganova, A.A.** Synthesis of a composite material based on a mixture of calcium phosphates and sodium alginate / A. A. Tsyganova, O. A. Golovanova // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – № 11. – P. 1156–1161] (*№94 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 03.08.2018 г.; Q3 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1*).

4. **Цыганова, А.А.** Синтез композиционного материала на основе смеси фосфатов кальция и альгинат-хитозанового полиэлектролитного комплекса / А.А. Цыганова, О.А. Голованова, А.Н. Еловский // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 888-893. [**Tsyganova, A.A.** Manufacturing of a Composite Based on a Mixture of Calcium Phosphates and an Alginate–Chitosan Polyelectrolyte Complex / A. A. Tsyganova, O. A. Golovanova, A. N. Elovsky // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65. – № 7. – P. 975–980] (*№246 и 552 из Перечня*

изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, по состоянию на 31.12.2020 г.; Q3 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: кандидата технических наук, доцента, доцента кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» **Вартанян М.А.**; кандидата химических наук, доцента кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» **Гусевой Е.В.**; кандидата химических наук, научного сотрудника отдела материаловедения и физико-химических методов исследования Центра новых химических технологий ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) **Делягиной М.С.**; кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории механизмов реакций ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук **Сименела А.А.**; кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук **Скачкова В.М.**; кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории органического синтеза ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» **Тугульдуровой В.П.**; доктора геолого-минералогических наук, профессора кафедры кристаллографии Института наук о Земле ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» **Франк-Каменецкой О.В.**

Все отзывы **положительные**. Имеются вопросы и замечания: 1. С чем связано заметное отличие фазового состава минеральной части композиционного материала на основе ПЭК альгинат натрия – хитозан (рис. 16) от такового в остальных изученных органоминеральных композитах? 2. На основании чего выбирали температурно-временной режим обжига керамики из полученных в работе порошков фосфатов кальция, насколько характеристики керамических образцов соответствуют известным аналогам? 3. Чем обусловлено изменение фазового состава обожженных керамических образцов по сравнению с исходной шихтой, какое влияние окажет присутствие вновь образовавшихся фосфатов

кальция на процесс биорезорбции материала? (**Вартанян М.А.**); 1. Какими факторами продиктован выбор используемых в работе полисахаридов – строением, наличием функциональных групп, определенными химическими свойствами? (**Гусева Е.В.**); 1. С чем связано увеличение удельной поверхности образцов на основе полиэлектролитного комплекса альгинат натрия – хитозан при увеличении температуры сушки от 25 до 200°C (с. 13)? 2. Какой из полученных композиционных материалов является наиболее перспективным для дальнейших исследований? 3. Что показали результаты термогравиметрического анализа полученных композиционных материалов? В автореферате данная информация не представлена. Возможно, это сделано в самой диссертационной работе (**Деягина М.С.**); 1. В тексте даются понятия и аббревиатуры, которые не определены сразу в тексте автореферата, или не определены совсем, например фосфаты кальция или SBF; 2. Имеется ряд неудачных выражений, например, «образование комплексных соединений и полная сшивка ионами кальция» (**Сименел А.А.**); 1. С чем связана обратная температурная зависимость величины удельной поверхности композиционных материалов на основе ПЭК альгинат натрия-хитозан в процессе сушки? 2. Какие теоретические дескрипторы возможности образования фосфатов кальция в выбранных условиях использовались? Отражает ли предложенный методологический подход термодинамическую вероятность образования продуктов? 3. Учитывалось ли влияние различных значений pH изучаемых сред в экспериментах по установлению начальной скорости растворения синтезированных образцов? 4. Механизмы взаимодействия наполнителя и матрицы в большей степени установлены с привлечением метода ИК-спектроскопии, помимо колебательных характеристик были ли выявлены дополнительные факторы, обуславливающие ту или иную природу взаимодействия данных компонентов? 5. Насколько полученные в работе образцы соответствуют требованиям, предъявляемым к остаопластическим материалам? (**Тугульдурова В.П.**); 1. Автор не объясняет, почему во всех синтезированных композитах неорганическая компонента представление октакальций фосфатом, брушитом и гидроксипатитом. Остается непонятным, почему выбрана смесь этих фосфатов, а не один из них. Чем смесь лучше? Кроме того, фосфатная компонента охарактеризована не полно. Соотношение фосфатов не приведено, не обсуждается, как на него влияют условия синтеза. 2. Раздел научная новизна во введении написан таким образом,

что не позволяет сравнить полученные результаты с данными предшественников и оценить научную новизну работы без дополнительного прочтения соответствующей литературы (Франк-Каменецкая О.В.).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в области дизайна и синтеза биосовместимых материалов медицинского назначения и методах их исследования, обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ИФПМ СО РАН – широко известна своими достижениями в области материаловедения, разработки и создания новых материалов, включая наноматериалы и изделия из них. Сотрудниками ИФПМ СО РАН, в частности сотрудниками лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов, на семинаре которой обсуждался отзыв на диссертацию Цыгановой А.А., достигнуты большие успехи в области разработки имплантатов различного медицинского применения, методов получения биопокровов на основе кальций фосфатов, установлении структуры и свойств биокomпозитов на основе наноструктурированных и ультрамелкозернистых сплавов на основе титана, циркония и ниобия, оксидных, кальций-фосфатных и силикатно-фосфатных биопокровов для дентальной имплантологии, травматологии и ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и т.д. По этому направлению сотрудниками указанной лаборатории опубликовано большое количество статей в таких журналах, как, например, Letters on Materials, Surfaces and Interfaces, Materials Characterization, Applied Surface Science, International Journal of Molecular Sciences, Materials, Cell and Tissue Biology, Journal of Surface Investigation Известия вузов. Физика (Russian Physics Journal) и др., материалы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– *синтезированы* новые биосовместимые композиционные материалы на основе смеси фосфатов кальция и полисахаридов (альгината натрия, хитозана, гиалуроновой кислоты и их комплексов);

– *установлено*, что в композитах, в которых матрицей выступает альгинат натрия и его комплексы происходит образование комплексных соединений и сшивка ионами кальция, для гиалуроновой кислоты – взаимодействие карбоксильных групп с ионами кальция;

– *показано*, что основные свойства композитов (морфологию, удельную поверхность, резорбируемость и т.д.) можно корректировать за счет варьирования условий синтеза и соотношения наполнитель/матрица;

– *установлена* возможность формирования кальций-фосфатного слоя на поверхности композитов в моделируемой биологической жидкости, что свидетельствует о биоактивности синтезированных композитов;

– впервые на основе смеси фосфатов кальция (гидроксиапатита, брусита, октакальция фосфата) *получены* образцы плотной керамики, представленные фазами трикальциевого фосфата и пирофосфата кальция.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в работе разработан обоснованный подход к анализу возможности и условий формирования различных фосфатов кальция в зависимости от pH среды, ионной силы раствора и концентрации осадкообразующих ионов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные на основе смеси фосфатов кальция композиционные материалы и керамика являются перспективными для применения при изготовлении имплантатов для регенеративной медицины (ортопедии, травматологии, стоматологии, реконструктивно-восстановительной хирургии).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– *использование современных методик* сбора и обработки зарубежных и отечественных источников информации (с привлечением международных баз данных) для оценки текущего состояния проблемы;

– *воспроизводимость результатов*, полученных с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования на современном научном оборудовании;

– *согласованность выводов*, сформулированных в диссертации, с ранее полученными экспериментальными и литературными данными.

Все это подтверждает **достоверность и обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, основная часть которых получена лично автором или при его непосредственном участии. Диссертант принимал участие в постановке цели и задач исследования, планировании и непосредственном проведении экспериментальных исследований, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, подготовке материалов к публикации.

По своему содержанию **диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия** по следующим пунктам:

п.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования. Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области синтеза и изучения физико-химических характеристик биосовместимых композиционных материалов на основе кальций-фосфатов и биополимеров, такими как ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации; ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, а также научными травматологическими и ортопедическими центрами России, такими как Российский научный центр «Восстановительная травматология и ортопедия» имени академика Г.А. Илизарова, «Новосибирский научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии им. Я.Л. Цивьяна», Национальный медико-хирургический Центр имени Н. И. Пирогова, Российский научный центр хирургии имени академика Б.В. Петровского и другими учреждениями.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель ответила на замечания и вопросы, задаваемые ей в ходе заседания.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 02.04.2024 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за синтез и выявление закономерностей влияния условий его проведения на физико-химические характеристики новых композиционных и керамических материалов, перспективных для создания эффективных композитов медицинского назначения, присудить Цыгановой Анне Анатольевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.П. Барабанов

Е.В. Николаева

02.04.2024 г.