

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу на соискание ученой степени кандидата химических наук Тошева Отабека Улугбековича на тему:

«Керамические материалы в системах  $M_2O-CaO-P_2O_5$  ( $M = Na, K$ ), полученные обжигом цементно-солевого камня, для биомедицинских применений» по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа Тошева Отабека Улугбековича посвящена актуальной теме – развитию научно-технологических основ создания биосовместимых керамических материалов на основе фосфатов кальция, применяемых в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани. Повышение резорбируемости имплантов является одной из важнейших задач материаловедения, решаемых с помощью изменения физико-химических и текстурных параметров, в частности, повышения растворимости при идентичности текстуры. Имеющийся опыт создания биосовместимых имплантов направлен на взаимосвязь процессов их постепенного растворения в естественной среде организма и локального образования новой костной ткани. Варьирование соотношением  $Ca:P$  является инструментом повышения значения ПР в группе соединений фосфатов кальция с ионной природой химической связи, где за счет перехода к веществам с меньшим значением ПР в сравнении с ГАП или модифицировании катионной подрешетки в структуре фосфата ионами щелочных металлов  $K^+$  и  $Na^+$  обеспечивается снижение энергии кристаллической решетки.

Результаты диссертационного исследования Тошева Отабека Улугбековича представляют собой оригинальную технологию, которая заключается в синтезе гидрофосфатов кальция ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и/или  $CaHPO_4$ ) в пастах на водной основе (ВКТС) в присутствии образующихся цитрат-ионов, обеспечивающих пролонгированный эффект твердения цементно-солевому камню и пластическое формование массы для получения изделий сложной формы; последующем терморазложении, обеспечивающим ультрапористую текстуру, компонентный состав ( $Ca_2P_2O_7$ ,  $CaCO_3$ ,  $CaO$ ) – контролируемый рост зерен менее растворимого  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ .

**Анализ содержания диссертации.** Диссертация состоит из списка сокращений и терминов, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов по результатам работы, списка литературы и приложений. Материал представлен на 160 страницах, содержит, 17 таблиц, 79 рисунков и 259 ссылок на первоисточники.

**Во введении** представлено обоснование актуальности направления исследования, сформулирована цель и задачи для ее достижения, выбраны объекты и предмет исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность экспериментальных данных, сведения об апробации работы и публикациях.

**В литературном обзоре** представлено описание строения, химического и биологического состава костной ткани, выполнен сравнительный анализ фосфатно-кальциевых керамических материалов, а также натрий и калийзамещенных трикальцийфосфатов биомедицинского назначения; приведены способы получения изделий на их основе; составы и методы получения керамических материалов на основе CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, функциональные свойства, достоинства и недостатки; условия твердения цементных материалов, обеспечивающие пластическое формование. На основе литературного обзора сформулирована цель диссертационного исследования и задачи для ее достижения.

**В экспериментальной части** приведены характеристики исходных реагентов и способы получения цементно-солевого камня и керамики на их основе, методы экструзионной трехмерной печати для изготовления изделий, а также методы исследования объектов; компонентный состав и технология синтеза цементно-солевых паст, методы физико-химического и физико-механического анализа полученных материалов: РФА, РФЛА, РЭМ, ИК – спектроскопия, МС-спектрометрии, комплексный термический анализ, пенетрометрический метод, распределение частиц по размерам, растворимости, а также биологических *in vitro* и *in vivo*, гистологических и биохимических исследований образцов.

**В обсуждении результатов исследования** интерпретируются полученные данные и описываются физико-химические свойства цементно-

солевых камней на основе исследуемых образцов смесей при затворении дистиллированной водой, термообжигом. Описаны фазовый состав, морфология и микроструктура цементно-солевых камней; поведение исследуемых составов в процессе синтеза, изменение характеристик образцов керамики после обжига цементно-солевого камня различного состава в исследуемом температурном диапазоне и экспериментально установленные оптимальные условия спекания. Получены новые данные о физико-механических характеристиках образцов, биологическом и биохимическом поведении материалов.

**В заключении и выводах** представлены обобщение полученных результатов и факты достижения поставленной цели.

Результаты независимых методов исследования согласуются между собой и свидетельствуют о их достоверности положений, выносимых на защиту и корректности выводов.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Впервые осуществлен синтез гидрофосфатов кальция ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и/или  $\text{CaHPO}_4$ ) в пастах на водной основе (ВКТС), выявлены особенности формирования микроструктуры цементно-солевого камня из порошковых смесей, включающих тетрагидрат цитрата кальция и дигидрофосфаты кальция/натрия/калия.
2. Впервые установлено, что присутствие в ВКТС цитрат-ионов, образующихся вследствие протекания реакции химического связывания, увеличивает продолжительность процесса твердения, что позволяет осуществлять пластическое формование цементно-солевого камня, а также изделий сложной формы.
3. Установлено, что формированию ультрапористой керамики с субмикронным размером зерен (200-600 нм), благоприятствует гетерофазное взаимодействие продуктов термического разложения компонентов цементно-солевого камня ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), сдерживающих рост зерен  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

**Практическая значимость** заключается в:

1. Предложенном новом методе получения однофазных и композитных керамических материалов в системах  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{K}_2\text{O-}$

CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> обжигом цементно-солевого камня и последовательности превращений, приводящих к формированию заданного фазового состава керамических материалов.

2. Получении ультрапористой, субмикронной, биосовместимой и биорезорбируемой керамики на основе β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с достаточной для медицинских манипуляций прочностью на сжатие (1,6 - 1,8 МПа).
3. Подтвержденной биосовместимости керамических материалов в системе CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> методами *in vitro* и *in vivo*, позволяющей рекомендовать их для лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены на 14 конференциях, включая Международную научную конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" (Москва, 2018, 2019, 2021, 2022, 2025 годы); Всероссийскую конференцию молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии" (Звенигород, 2019; online, 2020; Красновидово, 2021 и 2022 годы); XIX Российскую ежегодную конференцию молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, 2022 г.); The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, "Mendeleev 2021" (Saint-Petersburg, Russia, 2021); XI Всероссийскую конференцию молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2021 г.); уСAM 2020 (young Ceramists Additive Manufacturing Forum) (Online conference, Berlin, Germany, 2020); Всероссийское совещание "Биоматериалы в медицине" (Москва, 2017 г.).

**Публикации:** 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела», в том числе журналы уровня 1 Белого списка, а также журналы, входящие в Scopus и Web of science.

**Автореферат** в достаточной мере отражает основные результаты диссертационной работы, представляющей законченное научное исследование.

#### **Замечания и вопросы по диссертации и автореферату:**

1. Химические реакции 7-12 описывают формирование фазового состава цементно-солевого камня с участием соли многоосновных кислот (лимонной

и ортофосфорной), концентрации анионов которых чувствительны к рН (стр. 11-14 автореферата), отметив, что некоторые из них протекали не до конца. Проводилась ли оценка чувствительности степени превращения исходных компонентов к рН, при котором осуществлялись реакции?

2. Каковы оптимальные параметры процесса затворения Т:Ж, обеспечивающие заданный состав цементно-солевых паст?

3. Как объяснить противоречия (стр. 13 автореферата и стр 101 диссертации): в ряду образцов Са(рН=2), Na(рН=3), CaNa (рН=4,6) концентрация ионов водорода возрастает, а численные значения рН свидетельствуют об обратном?

4. Чем объясняются отличия систем с  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  (рис. 7, стр. 17 автореферата и рис. 79, стр.122 диссертации)?

5. Приводя механические характеристики образцов СаК и CaNa, автор рекомендует их в качестве костных имплантов, отмечая преимущество последнего по значениям прочности на сжатие и изгиб, но не показывая изменений по ключевым свойствам образцов в ряду «без иона  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ ».

6. При описании механизма резорбируемости автором используется фаза гидроксиапатита, в то время как реальная костная ткань имеет структуру гидроксифторапатита. На каких характеристиках рассматриваемых образцов это может отразиться?

7. В материалах диссертации не указан метод определения пористости образцов, как оценивалась их ультрапористость?

Указанные замечания не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе Тошева Отабека Улугбековича. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на

соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Тошев Отабек Улугбекович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

профессор кафедры Технология неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, профессор

Почиталкина Ирина Александровна

Дата: 30.05.2026

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, стр. 1,  
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Телефон:

e-mail:

Подпись Почиталкиной Ирины Александровны заверяю

Ученый секретарь:

Макаров Николай Александрович