

## **Заключение диссертационного совета МГУ.014.8**

### **по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от «14» февраля 2025 г. № 174

О присуждении Преображенскому Илье Ивановичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Материалы для регенерации костной ткани на основе фосфатов магния-натрия: керамика и наполненные гидрогели» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела принята к защите диссертационным советом «13» декабря 2024 г., протокол № 169.

Соискатель Преображенский Илья Иванович, 1996 года рождения, в 2024 году окончил аспирантуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по направлению «Химические науки».

Соискатель работает в должности научного сотрудника в лаборатории прикладных сверхпроводниковых систем отдела сверхпроводниковых, криогенных и магнитных технологий Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий НИЦ Курчатовский институт с ноября 2024.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель:

**Путляев Валерий Иванович** — кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени

М.В.Ломоносова», химический факультет, доцент кафедры неорганической химии.

Официальные оппоненты:

**Клямкин Семен Нисонович** — доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, профессор;

**Кецко Валерий Александрович** — доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, центр коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов, главный научный сотрудник;

**Тетерина Анастасия Юрьевна** — кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, лаборатория «Керамических и композиционных материалов» (№20), научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твердого тела, что подтверждается наличием большого количества публикаций в высокорейтинговых журналах. Клямкин Семен Нисонович, Кецко Валерий Александрович и Тетерина Анастасия Юрьевна обладают высокими компетенциями в области химии твердого тела и неорганической химии. Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по направленности к теме диссертационной работы и посвящена получению новых функциональных материалов и анализу взаимосвязи «состав–структура–свойства» неорганических материалов. **Клямкин Семен Нисонович** является экспертом в области получения и исследования

функциональных неорганических материалов, *Кецко Валерий Александрович* является экспертом в области исследования физическими методами веществ и материалов, *Тетерина Анастасия Юрьевна* является специалистом в области биокomпозиционных материалов для регенеративной медицины.

Соискатель имеет 15 научных публикаций, в том числе по теме диссертации 9 статей, из них 8 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

1. **Preobrazhenskiy I.I.**, Deyneko D.V., Titkov V.V., Murashko A.M., Putlyayev V.I. Study of magnesium-sodium double phosphates ceramic for bone treatment // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49, № 17. – P. 29064-29073. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.06.182. JIF=5.1 (WoS). Объем 0.63 п.л. Личный вклад автора 60%.
2. **Preobrazhenskiy I.I.**, Putlyayev V.I. Ceramics based on double magnesium–sodium phosphates for bone regeneration // *Mendeleev Communications*. – 2023. – V. 33, № 4. – P. 531-533. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.029. JIF=1.9 (WoS). Объем 0.19 п.л. Личный вклад автора 70%.
3. **Преображенский И.И.**, Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Экспериментальное изучение двойной системы  $Mg_3(PO_4)_2-Mg_4Na(PO_4)_3$  // *Неорганические материалы*. – 2023. – Т. 59, № 5. – С. 521-528. DOI: 10.31857/S0002337X23050147. JIF=1.4 (РИНЦ). Объем 0.50 п.л. Личный вклад автора 60%.
4. **Preobrazhenskiy I.I.**, Putlyayev V.I. The ability to control swelling and degradation processes of hydrogels based on a mixture of PEGMA/PEGDA monomers // *Mendeleev Communications*. – 2023. – V. 33, № 1. – P. 83-85.

DOI: 10.1016/j.mencom.2023.01.026. JIF=1.9 (WoS). Объем 0.19 п.л. Личный вклад автора 70%.

5. **Преображенский И.И.**, Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы  $Mg_4Na(PO_4)_3 - Mg_3(PO_4)_2$  в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 367-373. DOI: 10.31857/S0002337X22030125. JIF=1.4 (РИНЦ). Объем 0.44 п.л. Личный вклад автора 70%.
6. **Преображенский И.И.**, Путляев В.И. Трехмерная печать биоматериалов на основе гидрогелей (обзор) // Журнал Прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 6. – С. 685-699. DOI: 10.31857/S0044461822060020. JIF=1.0 (РИНЦ). Объем 0.94 п.л. Личный вклад автора 60%.
7. **Preobrazhenskiy I.I.**, Tikhonov A.A., Evdokimov P.V., Shibaev A.V., Putlyayev V.I. DLP printing of hydrogel/calcium phosphate composites for the treatment of bone defects // Open Ceramics. – 2021. – V. 6. – 100115. DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100115. JIF=2.9 (WoS). Объем 0.75 п.л. Личный вклад автора 60%.
8. **Преображенский И.И.**, Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брусшитом и октакальциевым фосфатом // Известия АН. Серия химическая. – 2020. – Т. 8. – С. 1601-1603. <https://elibrary.ru/item.asp?id=43862779>. JIF=2.1 (РИНЦ). Объем 0.19 п.л. Личный вклад автора 60%.

На автореферат диссертации поступило 8 дополнительных отзывов, все отзывы положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, установлены условия для формирования резорбируемой

керамики и композитных имплантов на основе фосфатов магния-натрия, в частности:

1. С использованием комплекса физико-химических методов было проведено исследование фазовых отношений в двойной системе  $Mg_3(PO_4)_2 - Mg_4Na(PO_4)_3$ , которая характеризуется наличием двух перитектически плавящихся соединений –  $MgNaPO_4$  ( $983^\circ C$ ) и  $Mg_4Na(PO_4)_3$  ( $1140^\circ C$ ).
2. Впервые изучено спекание и проведена характеристика микроструктуры керамики на основе магний-натриевых фосфатов. Наибольшие значения прочности наблюдаются для керамики на основе тетрамагнийнатриевого фосфата,  $Mg_4Na(PO_4)_3$ , что связано с образованием более плотной структуры.
3. Показано, что прочностные свойства керамических материалов в двухкомпонентной системе  $Mg_3(PO_4)_2 - Mg_4Na(PO_4)_3$  определяются в значительной мере характером фазовых переходов в фосфатах магния-натрия. Значительные объемные эффекты полиморфных превращений  $MgNaPO_4$  вызывают растрескивание керамики.
4. Впервые проведено исследование кинетики растворения фосфатов магния и магний-натриевых фосфатов при  $pH = 5$  (в растворах лимонной кислоты) для моделирования процесса резорбции *in vitro*. На основе экспериментальных данных выведен ряд растворимости исследованных фосфатов; показано, что исследованные материалы на основе фосфатов магния являются цитосовместимыми.
5. Изучена зависимость физико-химических свойств (способность к набуханию и резорбции, механические свойства) гидрогелей из полиэтиленгликоль метакрилата (ПЭГМА) и полиэтиленгликоль диакрилата (ПЭГДА) и композитов на их основе от состава (концентрации фотоинициатора, соотношения мономеров, доли и типа наполнителя) для выявления условий стереолитографической 3D печати макропористых композитов заданной архитектуры. Изучены кинетика набухания и резорбции гидрогелей и показана возможность управления этими процессами за счет использования смеси мономеров и наполнения фосфатами магния.

**Практическая значимость** работы Преображенского И.И. заключается в определении условий изготовления макропористой резорбируемой керамики на основе фосфатов магния и магний-натриевых фосфатов с относительной плотностью более 85%; описании составов фотоотверждаемых суспензий (соотношение мономеров, количеств фотоинициатора, воды и наполнителя) и основных параметров стереолитографической печати (фоточувствительность, критическая энергия полимеризации) для формирования композитных имплантатов на основе гидрогелей, наполненных фосфатами магния, со структурой «гиرويد». Предложено соотношение мономеров ПЭГМА/ПЭГДА с улучшенной способностью к набуханию и резорбции в модельной среде лимонной кислоты по сравнению с гидрогелями на основе ПЭГДА. Полученные впервые прототипы имплантатов на основе фосфатов магния и магний-натриевых фосфатов обладают достаточным уровнем резорбции, не вызывают острого цитотоксичного воздействия и могут быть рекомендованы для дальнейших медико-биологических исследований *in vivo* в качестве резорбируемых остеозамещающих имплантатов.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Фазовые отношения в двухкомпонентной системе  $Mg_3(PO_4)_2 - Mg_4Na(PO_4)_3$  характеризуются наличием двух перитектически плавящихся соединений  $MgNaPO_4$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$ , полиморфные превращения которых имеют определяющее значение для создания керамических материалов и синтеза фосфатов магния-натрия.
2. Спекание керамики на основе фосфатов магния-натрия, а также смесей  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$  следует проводить при температурах в диапазоне 800 - 1000°C. Увеличение температуры спекания от 900 до 1000°C ведет к увеличению прочности на сжатие для всех составов; наибольшие значения

прочности для керамики на основе  $Mg_4Na(PO_4)_3$  связаны с отсутствием фазовых превращений с большим объемным эффектом.

3. Керамические материалы на основе фосфатов магния и магний-натриевых фосфатов обладают практически постоянной скоростью растворения в модельной среде (растворе лимонной кислоты) при  $pH=5$ , что позволяет их рекомендовать в качестве резорбируемых материалов. В ряду растворимости исследованных фосфатов магния, выведенном на основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов, наибольшей растворимостью обладает пирофосфат магния, что определяет его перспективность как резорбируемого наполнителя композитных имплантатов.
4. Материалы на основе фосфатов магния не оказывают острого цитотоксичного воздействия на клетки остеобластов, поддерживают пролиферацию клеток и могут быть рекомендованы к использованию в качестве керамических матриц при создании материалов для тканевой инженерии.
5. Использование смеси мономеров ПЭГМА/ПЭГДА улучшает способность соответствующих гидрогелей к набуханию, их резорбируемость в модельной среде лимонной кислоты и эластичность по сравнению с гидрогелями на основе ПЭГДА.
6. Установленные в работе параметры стереолитографической печати были использованы для изготовления прототипов композитных имплантатов на основе гидрогелей из смеси мономеров ПЭГМА/ПЭГДА, наполненных  $Mg_2P_2O_7$ , со структурой «гиرويد», которые продемонстрировали незначительное изменение пористости после набухания и могут быть рекомендованы для дальнейших медико-биологических испытаний.

На заседании 14 февраля 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Преображенскому И.И. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя

Диссертационного совета

д.х.н., чл.-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

к.х.н.

Хасанова Н.Р.

«14» февраля 2025 г.