

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 03 июля 2025 г. № 7

О присуждении Папежук Марине Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, строение и свойства модифицированных гидроксипатитов и композитных материалов на их основе» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) принята к защите 30 апреля 2025 г., протокол № 6, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказы о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель, Папежук Марина Владимировна, 07 мая 1996 года рождения, в 2018 г. с отличием окончила бакалавриат ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2020 году – магистратуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 Химия, профиль Неорганическая химия, в 2024 году – аспирантуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль 02.00.01 Неорганическая химия. В настоящий момент работает инженером в НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Волынкин Виталий Анатольевич, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей, неорганической химии и ИВТ в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Уфлянд Игорь Ефимович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону;

Голощанов Дмитрий Леонидович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твёрдого тела и наноструктур ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (г. Иваново), в своем положительном отзыве, подписанном Агафоновым Александром Викторовичем, доктором химических наук, заведующим научно-исследовательским отделом «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», профессором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, указала, что диссертация Папежук М.В. соответствует требованиям п.п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями) и паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а ее автор Папежук Марина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы по теме диссертации, из них 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science и 17 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций, а также 1 базу данных. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В работах соискателя подробно описана технология синтеза композитных полимерных волокон с

внедрением гидроксиапатитов, реализованная посредством электроформования. Описан процесс синтеза микрокристаллического гидроксиапатита с добавлением полимерных органических компонентов и последующее формование волокон на его основе методом электроформования (Папезжук М.В., Иванин С.Н., Якупов Р.П., Бузько В.Ю., Сухно И.В., Гнеуш А.Н. Синтез микрокристаллического гидроксиапатита с полимерными органическими добавками и получение волокон на его основе методом электроформования // Журнал сибирского федерального университета. 2024. Т. 17. №1. С. 138–150 и Papezhuk M.V., Ivanin S.N., Yakupov R.P., Buz'ko V.Y.; Sukhno I.V, Gneush A.N., Petriev I.S. Obtaining polyvinylpyrrolidone fibers using the electroforming method with the inclusion of microcrystalline high-temperature phosphates // International Journal of Molecular Sciences. 2024. V. 25. № 4. 2298.). Изучены антибактериальные свойства и процессы биорезорбции гидроксиапатитов, в том числе с цинковым замещением, показан потенциал данных материалов для медицинских применений (Papezhuk M.V., Ivanin S.N., Volynkin V.A., Yakubov P.P., Vasilyeva L.V. Synthesis, properties and antibacterial activity of zinc-substituted hydroxyapatite // Inorganic materials. 2024. V. 60. № 8. С. 1012 – 1022.). Исследована перспектива использования производных 2-меркаптоникотиновой кислоты как антибактериальных компонентов, а также изучены структура и свойства функционализированных циклодекстринов и их комплексных соединений (Папезжук М.В., Волинкин В.А., Болотин С.Н., Панюшкин В.Т. Синтез никотината и меркаптоникотината β -циклодекстрина и их комплексообразование с Cu(II) // Макрогетероциклы. 2024. Т. 17. № 1. С. 34–44. Папезжук М.В., Волинкин В.А., Панюшкин В.Т. Строение и свойства функционализированных циклодекстринов и комплексных соединений на их основе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 3. Т. 71. № 3. С. 430–442.).

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и всероссийского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы, все положительные, в ряде из них имеются замечания и вопросы по литературному обзору (ведущая организация); вопросы по экспериментальной части (ведущая

организация); к обоснованию выбора полимеров для получения волокон (ведущая организация; официальный оппонент д-р. хим. наук Уфлянд И.Е.) и влиянию использованных полимерных добавок в процессе синтеза гидроксиапатитов на скорость растворения материалов (официальный оппонент канд. физ.-мат. наук Голощапов Д.Л.); методике определения параметров кристаллической решетки гидроксиапатитов (д-р. хим. наук Гамов Г.А.), воспроизводимости термогравиметрических кривых, скорости нагревания и атмосфере (д-р. хим. наук Гамов Г.А.); уточнение касаясь приведенных данных ИК-спектров (д-р. хим. наук Гамов Г.А.); температурных параметров сушки и отжига получаемых гидроксиапатитов (официальный оппонент канд. физ.-мат. наук Голощапов Д.Л.) и остаточному содержанию замещающих ионов металлов в маточном растворе (официальный оппонент канд. физ.-мат. наук Голощапов Д.Л.); стабильности комплексного соединения в полученных волокнах (д-р. хим. наук Гамов Г.А.) а также значение производного меркаптоникотиновой кислоты в получении изучаемых материалов (ведущая организация; д-р. хим. наук Глебов Е.М.); механическим характеристикам полученных композитных материалов (официальный оппонент канд. физ.-мат. наук Голощапов Д.Л.; ведущая организация); вопросы, касающиеся морфологии поверхности гидроксиапатитов и композитных волокон (ведущая организация), а также сравнения морфологии с мембраной яичной скорлупы (официальный оппонент канд. физ.-мат. наук Голощапов Д.Л.); взаимосвязи распределения гидроксиапатитов в волокнах в зависимости от использованного полимера для электроформования (ведущая организация); методологии проведения исследования гидроксиапатитов в среде симулированной биологической жидкости (официальный оппонент д-р. хим. наук Уфлянд И.Е.); рекомендации и замечания, касающиеся оформления диссертационной работы и автореферата (ведущая организация, официальный оппонент д-р. хим. наук Уфлянд И.Е, д-р. хим. наук Глебов Е.М.). В отзывах канд. хим. наук Скачкова В.М. и д-р. мед. наук Адамчика А.А. замечания отсутствуют.

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию в

пользу полученных результатов, а также согласилась с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области неорганической химии и наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, широко известна специалистами, которые имеют опыт работы и публикации по теме диссертации, а также достижения в области получения функциональных материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика синтеза наноразмерного однофазного гидроксиапатита методом золь-гель из лактата кальция и оксиэтилидендифосфоновой кислоты с размером частиц менее 100 нм, а также комплексного соединения $\text{Cu(II)-2-(}\beta\text{-циклодекстрин-сульфанил)пиридин-3-карбоксилата}$ и волокнистых композитных материалов с включением гидроксиапатитов;

предложено углубление знаний о процессах формирования и фазовых превращениях в системе нестехиометрический гидроксиапатит кальция/полимер, термической стабильности и химической активности новых материалов для биоматериаловедения и новых способах получения наноразмерных форм фосфатов кальция в органической матрице;

доказано влияние модифицирующих полимеров (поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт(ПВС)) на фазовый состав гидроксиапатитов при синтезе, распределение гидроксиапатита в волокнах, а также его химическое взаимодействие с полимерами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны:

— взаимосвязь модифицирующих ионов и полимеров с фазовым составом гидроксиапатитов, размером кристаллитов и скоростью растворения ион-замещенных гидроксиапатитов в физиологическом растворе по сравнению с немодифицированным гидроксиапатитом;

– влияние полимера на распределение гидроксиапатитов в композитном волокне и на величину краевого угла смачивания, что отражает закономерности формирования поверхности композитов.

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, метод рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа, растровая электронная микроскопия, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, который позволил детально изучить состав и строение полученных гидроксиапатитов и композитных материалов на их основе.

изложен комплексный подход к изучению строения и свойств гидроксиапатитов и получаемых материалов на их основе;

раскрыты связи и закономерности при получении композитных материалов на основе гидроксиапатита и функционализированного β -циклодекстрина;

изучена взаимосвязь между типом полимера и распределением гидроксиапатитов по полимерному волокну;

проведена модернизация представлений о влиянии поливинилпирролидона и поливинилового спирта на состав фосфатов кальция в волокнистых композитах, синтезированных методом электроформования.

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

разработаны новые композитные волокна состава ГА/ПВС, ГА/ПВП, ZnГА/ПВС, ZnГА/ПВП, CuГА/ПВС, CuГА/ПВП, FeГА/ПВС, FeГА/ПВП, ГА/Cu(II)-2-(β -циклодекстринсульфанил)пиридин-3-карбоксилат;

определены направления и перспективы использования композитного материала на основе гидроксиапатита и Cu(II)-2-(β -циклодекстринсульфанил)пиридин-3-карбоксилата как эффективного антибактериального агента против Грам(+) и Грам(-) бактерий;

представлены рекомендации по разработке способа формирования композиционного органоминерального волокнистого композита, применимого для регенеративной медицины.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании, с применением статистической обработки данных, показана воспроизводимость результатов исследования;

теория опирается на современные концепции неорганической и координационной химии, а также на глубокое понимание взаимосвязи между структурой и свойствами синтезируемых соединений и материалов;

идея базируется на анализе практических исследований структуры и свойств гидроксиапатитов, включая влияние ионного замещения и взаимодействия с полимерами на их функциональные характеристики;

использовано сопоставление авторских данных с результатами, опубликованными в литературе другими исследователями по данной тематике;

установлено, что полученные в рамках диссертационного исследования результаты находятся в согласии с данными, представленными в независимых источниках по рассматриваемому вопросу.

Личный вклад соискателя состоит в разработке плана и реализации диссертационного исследования, анализе и систематизации литературных данных, проведении синтеза гидроксиапатитов, функционализированного производного β -циклодекстрина, комплексного соединения $\text{Cu(II)-2-(}\beta\text{-циклодекстрин-сульфанил)пиридин-3-карбоксилата}$, обработке и анализе полученных экспериментальных данных. На основании известных программных пакетов соискателем выполнена оценка параметров биодоступности прекурсора 2-меркаптоникотиновой кислоты. Экспериментальные измерения свойств комплексных соединений выполнялись на базе НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» и ИЛ УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Формулировка цели и задач работы, основных положений и выводов, а также интерпретация полученных результатов диссертационного исследования выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка статей выполнена в соавторстве.

В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания по влиянию полимерных добавок на фазовый состав и механизму замещения ионов кальция в гидроксиапатите, учету гидратной оболочки замещающих ионов, данным рентгенофазового анализа и расчету параметров

кристаллической решетки, взаимодействию Cu(II)-комплекса с гидроксиапатитом, антибактериальной активности металлзамещенных гидроксиапатитов (д-р хим. наук Буков Н.Н.); интерпретации данных растворимости гидроксиапатитов (д-р хим. наук Фалина И.В.); скорости сорбции ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в растворе SBF, распределению размеров частиц, методике определения краевого угла смачивания (д-р хим. наук Шельдешов Н.В.); воспроизводимости экспериментов с полимерными добавками, уравнению синтеза наноразмерного и железо-замещенного гидроксиапатита, сопоставимости биологической активности с известными препаратами (д-р хим. наук Гусев А.Н.); терминологии подписей к данным РЭМ, программному обеспечению для оценки биодоступности (д-р хим. наук Письменская Н.Д.); выбору 2-бромникотиновой кислоты для функционализации, тестированию биологической активности (д-р хим. наук Доценко В.В.); отсутствию патента на Cu(II)-комплекс (д-р хим. наук Заболоцкий В.И.).

Соискатель, Папежук Марина Владимировна, ответила на критические замечания: разъяснила влияние полимерных добавок на фазовый состав и механизм замещения ионов кальция в гидроксиапатите, пояснила учет гидратной оболочки замещающих ионов, прокомментировала данные рентгенофазового анализа и расчет параметров кристаллической решетки, отметила отсутствие взаимодействия Cu(II)-комплекса с гидроксиапатитом, объяснила природу антибактериальной активности металлзамещенных гидроксиапатитов, интерпретировала данные растворимости гидроксиапатитов, уточнила особенности сорбции ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в растворе SBF и распределения размеров частиц, подробно описала методику определения краевого угла смачивания, подтвердила воспроизводимость экспериментов получения гидроксиапатитов с полимерными добавками, дала разъяснения по уравнениям синтеза наноразмерного и железо-замещенного гидроксиапатита, указала на сопоставимость полученных данных биологической активности с известными препаратами, обосновала терминологию подписей к данным РЭМ, назвала программные средства, примененные для оценки биодоступности соединений, аргументировала выбор 2-бромникотиновой кислоты для функционализации, указала место проведения тестирования биологической активности, объяснила причины

отсутствия патента на Cu(II)-комплекс, а также согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 03 июля 2025 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в неорганической химии – получение и комплексное исследование композитных материалов на основе модифицированных гидроксиапатитов – присудить Папежук Марине Владимировне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 11, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

В.И. Заболоцкий

Ученый секретарь

диссертационного совета

С.А. Шкирская

03.07.2025

