

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Буланова Евгения Николаевича «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства» посвящена исследованию соединений и твердых растворов, относящихся к структурному классу апатита – одному из самых многочисленных и разнообразных по химическому составу.

Указанные вещества известны уже на протяжении более двухсот лет. Начав свой путь в истории человечества как полудрагоценные камни, на сегодняшний день соединения со структурой апатита стали основой материалов для различных технологий: люминесцентные покрытия, катализаторы, биоматериалы и др.

Благодаря достаточно высокой гибкости кристаллической структуры апатита указанный класс представлен огромным разнообразием химических составов, что и объясняет востребованность апатитных материалов для разных целей. При этом четкого понимания границ существования структурного класса несмотря на многолетние исследования до сих пор нет.

В связи с вышесказанным получение и исследование структуры и свойств новых апатитов представляется актуальной задачей современной неорганической химии и материаловедения.

Рукопись имеет традиционную для диссертации структуру.

Во введении сформулированы актуальность темы исследования и степень её разработанности, цель и задачи работы, научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, основные защищаемые положения, сведения об апробации работы (27 статей, 2 главы в коллективных

монографиях, 2 патента РФ и более 50 тезисов докладов на конференциях различного уровня).

Литературный обзор, основанный на анализе более 230 источников, включающих как «классические» работы, так и современные публикации последних пяти лет, дает достаточно полную картину проведенных до соискателя исследований, акцентируя внимание на очевидных «белых пятнах» рассматриваемого направления.

Глава 2, посвященная детализации методологии и методов исследования содержит краткую информацию об используемых приборах и программном обеспечении, позволяющую убедиться в высокой степени достоверности полученных результатов.

В главах 3-7 представлены итоги объемной работы по получению, исследованию структуры и кристаллохимических явлений, термических деформаций, термодинамических свойств, цитотоксичности и антибактериальной активности представительной выборки фаз со структурой апатита, а также материалов на их основе.

Авторский взгляд на основные кристаллохимические явления – изоморфизм, полиморфизм, морфотропию и изодиморфизм – на примере структурного типа апатита сочетает классические представления, описанные в ряде классических работ (Урусов, Уайт), так и расширение этих воззрений. Так, в разделе 4.3 автор приходит к интерпретации изменения кристаллической структуры в ряду $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ – $\text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ как изодиморфизму с морфотропным превращением. Очевидна природа такого промежуточного описания наблюдаемых явлений: без возможности достоверного подтверждения упорядоченности катионов в позициях $4f$ и $6h$ структуры апатита невозможно вещества указанных составов интерпретировать как индивидуальные соединения.

Связь «состав-структура-свойства» неоднократно рассматривалась на примере большого числа объектов, разных как по химической природе (органические и неорганические), так и по их происхождению (природные и

синтетические). Чаще всего речь идет об интерпретации физических свойств монокристаллов или аномалий их поведения в меняющихся внешних условиях, в частности температуры. В представленной диссертационной работе предпринята попытка объяснить также и биологическую активность ряда объектов исследования через распределение ионов по позициям кристаллической структуры с учетом их координационного окружения, что, несомненно, можно отнести к сильным сторонам исследования. Нецитотоксичность и отсутствие антибактериальной активности висмут-апатитов обусловлено, как оказалось, прочной фиксацией ионов висмута в кристаллической структуре. Данный факт позволил опровергнуть выводы цикла работ, посвященных антибактериальной активности висмут-апатитов, и, возможно, предупредить поспешное внедрение такого рода материалов в клиническую практику.

Представленная Булановым Е.Н. диссертация является результатом сложного, значительного по количеству полученных данных, целенаправленного исследования и представляет его логическое завершение. Диссертант получил значительные по объему и важные с теоретической и практической точки зрения результаты, существенно расширяющие и углубляющие научную информацию о строении и свойствах соединений со структурой апатита.

Все сказанное выше позволяет сделать вывод о несомненной новизне, обоснованности и достоверности научных положений, сформулированных в диссертации.

Отмечая высокий научный теоретический и экспериментальный уровень диссертационной работы Буланова Е.Н., по ней можно сделать ряд замечаний:

1. Используемые автором в схемах реакций при описании синтеза выражения “газообразные продукты реакции” или “растворимые продукты реакции” выглядят неоднозначно. Целесообразно было бы установить экспериментально эти продукты или указать предположения об их природе.

2. Обнаруженная автором “очевидная линейная корреляция” между углами поворота полиэдров φ и соотношением средних радиусов ионов выглядит, судя по величинам R^2 (0.59, 0.65, 0.69), не вполне очевидной.

3. Утверждение о том, что “с размером частиц связаны аномальные значения показателя искажения кристаллической структуры полученных апатитов” (стр. 154) нуждается в дополнительной аргументации. Кроме того, не вполне понятно, что автор подразумевает под показателем искажения, так как очевидных показателей в таблице 3 Приложения 2, где они должны встретиться, найти не удалось.

4. Не до конца понятной остается интерпретация увеличения теплоемкости $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ при температурах ниже 8 К. Если это действительно связано со стереохимической активностью неподеленной электронной пары висмута, то почему этот эффект проявляется, как утверждает и сам автор диссертации, очень редко? Почему он не наблюдается для, например, $\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$, в структуре которого содержатся ионы Pb^{2+} , обладающие той же $6s^2$ неподеленной электронной парой?

Указанные вопросы и замечания не умаляют научной ценности диссертационной работы и не затрагивают ее основных положений.

Диссертационная работа Буланова Е.Н. соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия в части пунктов: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, а экспериментальный материал в полной мере описан и обсужден в публикациях соискателя.

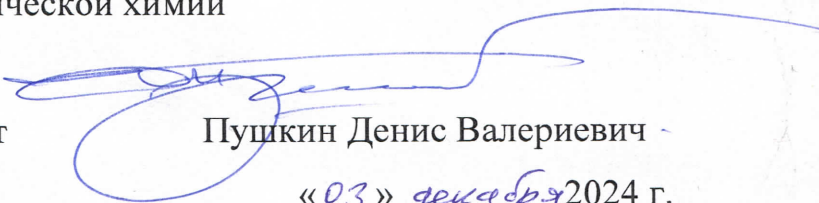
По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям согласно Положению о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции. Автор диссертации, Буланов Евгений Николаевич, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой неорганической химии

Самарского университета

доктор химических наук, доцент


Пушкин Денис Валериевич

«03» декабря 2024 г.

Почтовый адрес: 443011 Российская Федерация,

г. Самара, ул. Академика Павлова, 1

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева»

Телефон: +7(846)334-54-45

E-mail: pushkin.dv@ssau.ru

