

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу 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 направлена на получение и исследование структуры и физико-химических свойств веществ со структурой апатита, как новых функциональных материалов различного практического назначения. По своему содержанию и поставленным задачам работа направлена на решение одной из важнейших проблем современной химической науки – получение новых соединений и материалов с практически важными свойствами.

Соединения со структурой апатита зарекомендовали себя в качестве универсальной основы материалов различного назначения достаточно давно, однако за прошедшее время интерес к ним, согласно количеству посвященным им научных статей и патентов, не только не иссяк, но и возрос. В настоящее время многие научные группы в мире занимаются разработкой и созданием новых химических композиций апатитов с целью получения материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Основными прикладными направлениями химических исследований являются разработка новых материалов и лекарств. Потребность в повышении эффективности уже существующих веществ указанного назначения или создании новых соединений диктуется постоянно обновляющимися технологическими задачами. Чаще всего при этом применяется классический подход, заключающийся в создании рядов твердых растворов и поиск среди них состава, для которого интересующее свойство проявляется наиболее ярко. Такая, зарекомендовавшая себя десятилетиями (если не столетиями), стратегия исследований может привести к необходимому результату, однако является при этом очень ресурсоемкой, в первую очередь с точки зрения временных затрат.

Решением проблемы является детальное изучение интересующего структурного типа во всех его кристаллохимических проявлениях с привязкой к исследованию конкретных физико-химических или медико-биологических свойств. Именно такому подходу посвящено исследование

соединений со структурой апатита, представленное Булановым Е.Н. в рассматриваемой диссертационной работе. Следовательно, представленные результаты имеют высокую **актуальность** для современной неорганической химии и материаловедения.

В ходе исследования было синтезировано и изучено более 70 новых индивидуальных соединений и твердых растворов различных составов апатитов, проведено уточнение кристаллической структуры более 35 апатитов. Это позволило обнаружить корреляцию химического состава апатитов и их кристаллической структурой, детально описать явления протекания изо- и гетеровалентного замещения катионов и анионов в веществах рассматриваемого структурного типа, специфику взаимосвязи явлений изодиморфизма и морфотропии в некоторых бинарных системах, полиморфные превращения, а также особенности теплового расширения и взаимодействия с живыми клетками различной природы. Можно с уверенностью констатировать, что **полученные результаты исследований отмечаются значительной научной новизной и вносят существенный вклад в развитие неорганической химии как науки.**

Отдельно стоит отметить, что полученные результаты используются соискателем в рамках спецкурсов «Химия твердого тела» и «Кристаллохимия новых неорганических материалов» на физическом факультете ННГУ. Кроме того, данные теоретического моделирования и экспериментальные результаты исследования кристаллической структуры объектов исследования, а также их связи с составом, теплофизическими свойствами и биологической активностью могут быть использованы при разработке новых материалов для различных отраслей промышленности, в первую очередь – для получения изделий медицинского назначения, а именно для создания биокерамик для восстановления костной ткани и пигментов для эстетической косметологии, что подчеркивает **теоретическую и практическую значимость работы.**

Сам текст диссертации имеет традиционную для такого рода работ структуру: введение, литературный обзор, описание методов исследования и теоретических подходов, результаты и их обсуждение, выводы, заключение, список литературы и приложения.

Литературный обзор, давая исчерпывающую информацию о способах синтеза соединений рассматриваемого структурного типа, их кристаллической структуре, вариациях изоморфных замещений, завершается рассмотрением областей применения материалов на основе апатитов и

описанием направлений исследований, «с одной стороны, существующих в зачаточном состоянии, с другой – наиболее перспективных с точки зрения практической значимости», коим и посвящена диссертационная работа.

Глава 2 содержит достаточно лаконичное описание физико-химических методов исследования и непропорционально широкое освещение методик, используемых для оценки биосовместимости, цитотоксичности и антибактериальной активности. Возможно, такой дисбаланс обусловлен нетипичностью подобных исследований для диссертаций по неорганической химии, а потому скорее оправдан, чем нет.

Глава 3 содержит информацию о способах получения объектов исследования. Как следует из представленной информации, наиболее оптимальным подходом получения соединений со структурой апатита является твердофазный (керамический синтез) с некоторыми вариациями конкретного способа реализации, обусловленными химической природой целевого продукта (манганаты, силикаты, хроматы). Также указано, что растворный способ получения гидроксиапатита и твердофазные способы получения висмутсодержащих оксиапатитов были запатентованы.

Глава 4, посвященная кристаллохимическим исследованиям, с одной стороны, значительно дополняет и расширяет представления об изоморфных замещениях в рассматриваемом структурном типе, с другой стороны, содержит информацию о впервые обнаруженных полиморфных, морфотропных превращениях, а также изодиморфизме апатитов, что очередной раз подчеркивает новизну и значимость проведенного исследования.

Рассмотрение термических деформаций структуры апатитов, представленное в **Главе 5**, по своей сути также представляет собой блок принципиально новых результатов, поскольку до публикаций соискателя данное направление практически не рассматривалось в научной периодике и существовало только в виде незначительного количества разрозненных публикаций. Существенным результатом здесь можно назвать прослеживание взаимосвязи химического состава апатита с величинами коэффициентов теплового расширения, а также обоснование рассмотрения каркасного, согласно общепринятой версии, строения объектов исследования как квазислоистого.

К аналогичному выводу об особенностях кристаллической структуры апатитов автор приходит и в **Главе 6**, содержащей результаты

экспериментального определения температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей пяти апатитов. Рассчитанные по результатам эксперимента величины фрактальной размерности структуры также соответствуют скорее слоистому ее характеру, чем каркасному. Кроме того, в разделе приводится красноречивый пример использования термодинамических функций веществ для моделирования поведения материалов на их основе в реальных условиях на примере изучения внедрения стронция в материал нативной костной ткани. **К сожалению, и это можно указать как замечание, моделирование проведено на основании литературных данных, тогда как описанные в разделе 6.1 результаты самого соискателя для моделирования не использовались.**

Наконец, 7-ая глава показывает возможные пути практического применения полученных данных на примере разработки материалов на основе гидроксиапатита. При этом рассматриваются два пути улучшения свойств материала по сравнению с чистым ГАП: создание композитов с другими неорганическими (оксид циркония) и органическими веществами (хитозан, коллаген) и изоморфные замещения для модификации состава апатита. В первом случае самым значимым результатом стало воспроизведения процесса формирования минерализованных ГАПом фибрилл коллагена *in vitro* как начальной стадии формирования костной ткани, во втором случае – получение ряда висмут-апатитов ($\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_6\text{Bi}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и др.), обладающих способностью стимулирования пролиферации клеток при отсутствии цитотоксичности.

Диссертация заканчивается вполне обоснованными выводами, сделанными по итогам объемного и достоверного исследования.

Основные результаты и выводы сформулированы ясно и соответствуют поставленным цели и задачам.

При положительной оценке диссертационной работы, у оппонента после прочтения возник ряд вопросов:

- 1) Не указана чистота прекурсоров при получении образцов апатитов, а также степень чистоты полученных соединений.
- 2) Стр.89. «В первом приближении синтез (апатитов с фосфором) проводили при $x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$, однако в интервале $0,875 < x < 0,970$ целевого продукта получить не удалось.» Вторая часть фразы не согласуется с первой.

- 3) Гл.3. Соискатель при получении апатитов ссылается на известные из литературы схемы и методы синтеза. Поэтому было трудно установить - при получении разного вида апатитов были использованы известные методы или вновь разработанные? Являются ли данные методы оптимальными?
- 4) Стр.126. Как было обнаружено образование вторичной фазы $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$?
- 5) В диссертации проведен детальный анализ структуры различных апатитов. Как влияют состав и особенности структуры апатитов на их функциональные свойства?
- 6) Стр. 154. Какой химический состав вискеров, образовавшихся при синтезе $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{I}_2(\text{т})$?
- 7) Стр.157. На рис.4.46 приведены зависимости для параметров элементарных ячеек a и c . В то время как в тексте зависимость для параметра c не обсуждается. Чему обусловлен максимум для зависимости для параметра c ?
- 8) Почему из всех физико-химических свойств при исследовании выбранного набора апатитов были выбраны только тепловое расширение и изобарная теплоемкость?
- 9) Не указана погрешность определения ряда экспериментальных характеристик образцов апатитов: твердости по Виккерсу, трещиностойкости (Табл.7.7), плотность и пористость (Табл.7.9), результаты элементного анализа (Табл. 7.10 и 7.11).

Указанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и никак не влияют на общую положительную оценку представляемой работы. Работа произвела на меня хорошее впечатление. Диссертация выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне, имеет большую научную и практическую значимость, изложена хорошим литературным языком. Содержание работы полностью отражено в автореферате, двух главах в монографиях и 27 научных статей в журналах из перечня ВАК. Диссертант получил весьма значительные и важные результаты, существенно расширяющие и углубляющие научно-техническую информацию о химии апатитов как новых функциональных материалов.

Диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства» соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия в части

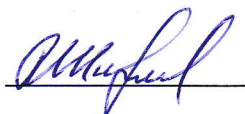
пунктов 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов и достоверности результатов диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям в соответствии с п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор, Буланов Евгений Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.01 - Неорганическая химия),
заместитель директора по научной работе, ведущий научный сотрудник
лаборатории химии высокочистых бескислородных стекол ФГБУН «Институт
химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН»

Ширяев Владимир Семенович



«26» ноября 2024 г.

Контактная информация:

Тел.: (831) 462-75-61, e-mail: shiryaev@ihps-nnov.ru

Адрес места работы:

603951, Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д.49, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ
РАН).

Подпись Ширяева В.С. заверяю

Ученый секретарь ИХВВ РАН



М.Е. Комшина