

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО», ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24.12.2024 г., протокол заседания № 19

О присуждении Буланову Евгению Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства», **в виде рукописи**, по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия принята к защите 16.09.2024 (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Российская Федерация, 603022, Нижегородская область, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23 (приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №561/нк от 03.06.2021).

Соискатель – Буланов Евгений Николаевич, 10 октября 1987 года рождения. В 2009 году соискатель с отличием окончил специалитет химического факультета государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по специальности «Химия», диплом о высшем образовании ВСА 0812832.

В 2012 году соискатель окончил очную аспирантуру федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (приказ № 594/нк-5 от 20.08.2012, диплом ДКН № 165936).

В 2023 году Буланову Е.Н. присвоено ученое звание доцента по специальности «Неорганическая химия» (приказ Министерства науки и высшего образования РФ от 14.09.2023 № 1808/нк-2).

В период подготовки диссертации работал на кафедре аналитической и медицинской химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» в должности доцента.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической и медицинской химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Князев Александр Владимирович, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Официальные оппоненты:

1. Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Института химии

силикатов им. И.В. Гребенщикова;

2. Пушкин Денис Валериевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»;

3. Ширяев Владимир Семенович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии высокочистых бескислородных стекол, заместитель директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

дали **положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в своем положительном отзыве, подписанном директором членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук Комлевым Владимиром Сергеевичем, указала, что диссертация Буланова Евгения Николаевича на тему «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства» соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в части пунктов п. 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, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича полностью соответствует всем

требованиям к докторским диссертациям Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции. Автор диссертации, Буланов Евгений Николаевич, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Соискатель имеет 154 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 90 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 29 работ.

Недостовверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Буланова Е.Н. отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

Главы в монографиях:

1. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Stasenko K.S., Skoblikow N.E., Knyazev A.V. Crystal-Chemical and Thermodynamic Aspects of Isomorphic Substitutions in Bioceramic Materials // Chapter 2 in “Bioceramics: Advances in Applications and Research” edited by Micheal B. Heidelberg, Nova Science Publishers, Inc. NY. 2022. P. 65-108. ISBN 979-8-88697-137-8

2. **Bulanov E.N.**, Knyazev A.V. High-temperature in situ XRD investigations in apatites. Structural interpretation of thermal deformations // Chapter 7 in “Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications”. Nova Science Publishers, Inc. NY. 2014. P. 173-200. ISBN: 978-1-63321-500-9

Публикации в журналах:

1. **Bulanov E.N.**, Vasileva A.A., Golitsyna O.N., Shvareva A.G., Knyazev A.V. Search for new apatite-like phases for lead utilization based on crystal structure and thermal expansion // Journal of the Serbian Chemical Society. 2024. V. 89. Issue 3. P. 415-428.

2. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Egorikhina M.N., Zaslavskaya M.I., Aleynik D.Ya. On the role of vanadium in the structure and properties of calcium-bismuth-sodium oxyapatite // Solid State Sciences. 2024. V. 151. Article number 107527.
3. Vasileva A.A., Kazakovtsev S.A., Guseinov D.V., Ezhevskii A.A., Egorikhina M.N., Aleynik D.Ya., **Bulanov E.N.** Synthesis, some physicochemical and biomedical properties of colored apatite-structured compounds with Mn^{5+} and Cr^{5+} // ChemistrySelect. 2024. V. 9, 9, article number e202400524. P. 1-17.
4. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Ostrovskaya Yu.V., Egorikhina M.N., Zaslavskaya M.I., Aleynik D.Ya. Synthesis, crystal structure and biological activity of bismuth-sodium-oxoapatite // Ceramics International. 2024. V. 50. Issue 7. Part A. P. 11150-11157.
5. **Bulanov E.N.**, Vasileva A.A., Kazakovtsev S.A., Golitsyna O.N., Syrov E.V., Knyazev A.V. Search for new apatite-like pigments: from synthesis to color measurements // Ceramics International. 2023. V. 49. P. 34097-34104.
6. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Shvareva A.G., Korokin V.Z., Knyazev A.V. Synthesis and thermal expansion of $SrREE_4(SiO_4)_3O$ apatites // Bulletin of Materials Science. 2023. V. 46. article number 229.
7. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Golitsyna O.N., Kyashkin V.M., Knyazev A.V. Unexpected morphotropic transition in apatites and its possible influence on the application of apatite-based materials // Ceramics International. 2022. V. 48. Issue 7. P. 9858-9863.
8. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Golitsyna O.N., Egorikhina M.N., Aleynik D.Ya., Skoblikow N.E., Knyazev A.V. Crystal-chemical and morphological interpretation of biocompatibility of compounds in Ca-Na-Bi-fluorapatite system // Dalton Transactions. 2022. V. 51. P. 969 – 977.
9. **Bulanov E.N.**, Petrov S.S., Knyazev A.V. New iodine-apatites: synthesis and crystal structure // Turkish Journal of Chemistry. 2021. V. 45. Issue 5. P. 1444-1453.

10. **Буланов Е.Н.**, Петров С.С., Сюй Ц., Князев А.В., Скобликов Н.Э. Синтез и кристаллическая структура некоторых Ва-апатитов // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 65. № 4. С. 427-431.
11. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Aleynik D.Y., Egorikhina M.F., Charykova I.N., Knyazev A.V. Making bioceramics from CaBiPO-apatite // Bulletin of Materials Science. 2021. V. 44. Article 17. P. 1-5.
12. **Bulanov E.N.**, Silina N.E., Lelet M.I., Knyazev A.V., Smirnova L.A., Aleynik D.Y., Charykova I.N. Studying the physicochemical properties of nanohydroxyapatite-chitosan composites // Bulletin of Materials Science. 2020. V. 43. Article 91. P. 1-6.
13. Корокин В.Ж., **Буланов Е.Н.**, Князев А.В. Получение биомиметических материалов на основе коллагена и гидроксиапатита // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 365-369.
14. Knyazev A.V., **Bulanov E.N.**, Smirnova N.N., Korshak K.S., Xu Z., Sarmini Yu.A. Synthesis, structure and thermodynamic properties of Ba₅(MnO₄)₃Cl apatite // Journal of Chemical Thermodynamics. 2019. V. 129. P. 30-35.
15. **Bulanov E.N.**, Boldin M.S., Knyazev A.V., Korokin V.Z., Popov A.A. Obtaining Ceramic Materials from Hydroxyapatite Using Spark-Plasma Sintering // High Temperature Materials and Processes. 2018. V. 37. Issue 7. P. 613-618.
16. **Bulanov E.N.**, Korshak K.S., Lelet M.I., Knyazev A.V., Baikie T. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity // Journal of Chemical Thermodynamics. 2018. V. 124. P. 74-78.
17. Knyazev A.V., **Bulanov E.N.**, Smirnova N.N., Korokin V.Zh., Shushunov A.N., Blokhina A.G., Xu Ziyang. Thermodynamic and thermophysics properties of synthetic britholite SrPr₄(SiO₄)₃O // Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. V. 108. P. 38-44.
18. **Bulanov E.N.**, Wang J., Knyazev A.V., White T., Manyakina M., Baikie T., Lapshin A.N., Dong Z. Structure and thermal expansion of calcium-thorium apatite, [Ca₄]^F[Ca₂Th₄]^T[(SiO₄)₆]O₂ // ACS Inorganic Chemistry. 2015. V. 54. P. 11356-11361.

19. Князев А.В., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж. Синтез, строение и тепловое расширение апатитов $\text{Sr}_5(\text{AO}_4)_3\text{L}$ ($\text{A} = \text{P}, \text{V}, \text{Cr}$; $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) // Неорганические материалы. 2015. № 3. С. 245-256.
20. Knyazev A.V., Bulanov E.N., Korokin V.Zh. Thermal expansion of solid solutions in apatite binary systems // Materials Research Bulletin. 2014. V. 61. P. 47-53.
21. Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N., Korokin V.Zh., Shushunov A.N., Blokhina A.G. Low-temperature heat capacity and thermal expansion of synthetic caracolite $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ // Thermochimica Acta. 2014. V. 596. P. 1-5.
22. Князев А.В., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж. Синтез и тепловое расширение соединений $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SO}_4)_3\text{L}$ (L -галоген) со структурой апатита // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 559-567.
23. Князев А.В., Буланов Е.Н., Коршунов А.О., Крашенинникова О.В. Синтез и тепловое расширение некоторых лантаноид-содержащих апатитов // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1222-1227.
24. Князев А.В., Буланов Е.Н., Алейник Д.Я., Чарыкова И.Н., Земсков А.Е., Калентьев А.В. Синтез и исследование нано-размерного гидроксиапатита на модели in vitro // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. №5. С. 88-94.
25. Князев А.В., Буланов Е.Н., Лапшин А.Н. Синтез, спектроскопическое исследование и фактор-групповой анализ хлорид трисванадатов двухвалентных катионов $\text{M}^{\text{II}}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. №3. С. 87-91.
26. Князев А.В., Буланов Е.Н., Власова Е.В. Синтез вискероидов из гидроксиапатита // Перспективные материалы. 2012. №2. С. 42-45.
27. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. Apatite-structured compounds: synthesis and high-temperature investigation // Materials Chemistry and Physics. 2012. V. 132. P.773-781.

Патенты:

1. Буланов Е.Н., Князев А.В. Способ получения биосовместимых висмут-апатитов // Патент РФ № RU 2776293 C1 Дата подачи заявки 10.12.2021. Опубликовано 18.07.2022

2. Буланов Е.Н., Князев А.В., Корокин В.Ж., Блохина А.Г. Способ получения наногидроксипатита // Патент РФ № 2614722. Дата подачи заявки 17.12.2015. Опубликовано 29.03.2017. Бюл. № 10.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», ведущей организации. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В тексте имеются жаргонные (некорректные или неадекватные по физическому смыслу) термины и фразы: «Объекты с тройным изоморфизмом, ... Объекты с двойным изоморфизмом»

2. Стр.11: «...более 30 индивидуальных соединений и более 70 составов твердых растворов со структурой апатита? Результаты уточнения кристаллической структуры более 35 апатитов» - что означает «более» конкретно?

3. Стр. 78 и далее: В представленных схемах реакций синтеза 3.8-3.10 ($\rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{растворимые продукты реакции}; \dots \text{M}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{L}_2 + \text{газообразные продукты реакции}$); 3.19-3.22, 3.24-3.27... - записи «растворимые продукты реакции....., газообразные продукты реакции» не содержат информации, о каких продуктах идет речь?

4. Стр. 84: Что означает «большой КПД ионной проводимости по сравнению с существующими иттриевыми ионными проводниками»?

5. Стр. 90: Утверждение, что «...при синтезе твердых растворов системы $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$. Особенностью данной системы является то, что крайние ее члены - не индивидуальные соединения, а твёрдые растворы» не согласуется с ссылкой [393] и таблицей 6.1г, согласно которым $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ – индивидуальные фазы;

6. Стр. 187: Утверждение, что «...эффекты неочевидной природы при более низких температурах (897К и 464К (рисунок 5.11) – являются обратимыми» не подтверждены кривыми охлаждения или высокотемпературным РФА;

7. Стр. 193: Рисунок 5.15 Кривые ДСК синтезированных смешаннотетраэдрических апатитов вблизи точек плавления – для эффектов сложной формы природа регистрируемых превращений и характер плавления не рассмотрен;

8. Стр. 322: В Таблице 1 Приложения 1: Составы твердых растворов в системах с тройным изоморфизмом обозначение точки на тройной диаграмме – для Са-содержащих фаз тройные диаграммы в тексте диссертации отсутствуют;

9. В тексте диссертации было бы уместно привести сводную таблицу с параметрами синтезированных диссертантом апатитов;

10. Свинец является одним из компонентов ряда материалов, полученных и исследуемых диссертантом с целью использования для восстановления костной ткани. Хотелось бы оценить токсичность этих материалов.

Бубновой Риммы Сергеевны, доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории структурной химии оксидов филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, официального оппонента. В качестве вопросов и замечаний отмечено следующее:

1. В тексте диссертации и автореферата имеет место несогласованность между приведенными количественными данными. **Во введении (научная новизна)** указано «получение 70 соединений и твердых растворов, для которых проведено уточнение структуры», что предполагает уточнение 70 структур. На **защиту** выносятся «получение 30 соединений и

более 100 твердых растворов, среди которых структура уточнялась для более 35 апатитов», что, в свою очередь, подразумевает получение более 130 соединений и уточнение 35 структур. В **выводах** работы «синтезировано более 100 фаз (более 30 индивидуальных соединений и более 70 составов твёрдых растворов)». В тексте автореферата (с. 8) указано, что «всего было получено более 100 индивидуальных соединений и твёрдых растворов со структурой апатита, более 70 из которых синтезированы и идентифицированы впервые», что предполагает уточнение (?) 70 структур. По-видимому, эта несогласованность обусловлена большим объемом эксперимента, но таких несовпадений в докторской диссертации желательно избегать.

2. В диссертационной работе доказательная база происходящих при высоких температурах структурных переходов иногда не очень ясна, поскольку опирается лишь на появление новых рефлексов. Табличных данных с результатами уточнения структур высокотемпературных полиморфов не приводится (в т. ч. в приложениях), а на рисунках представлены только экспериментальные дифракционные картины образцов (например, **рис. 4.6**). Какими структурными моделями описывались высокотемпературные полиморфы? Кроме того, при обсуждении наблюдаемых с температурой изменений в дифракционных картинах игнорируется возможность протекания иных высокотемпературных процессов, например, твердофазного разложения с образованием новых фаз, отсутствие которых можно было бы подтвердить результатами фазового анализа.

3. Текст диссертации (с. 104–108), автореферат (с. 9). Чем обусловлено разделение полиморфных переходов на протекающие с «понижением симметрии «гексагональная → моноклинная» и «изменением симметрии «гексагональная → ромбическая»? В обоих случаях происходит понижение симметрии. Относительно полиморфных переходов (**рис. 4.7**) в $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$: к какому роду, по мнению соискателя, относятся эти переходы?

4. Текст диссертации (с. 111): «Однако при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ появился заметный дополнительный рефлекс при 24° угла 2θ », что автор связывает с образованием сверхструктуры. Не проверяли ли, не мог ли данный рефлекс соответствовать фазе H_2O (лед), которая весьма часто наблюдается вблизи данных температур при проведении низкотемпературных измерений.

5. Текст диссертации (с. 188 и рис. 5.126). Не вполне убедительным выглядит заключение о структурной перестройке образца, поскольку не рассматривается возможность протекания других процессов (см. п. 2 выше). Проверялся ли фазовый состав образца при 923 K? Могут ли наблюдаемые на ТГА и дифракционной картине эффекты / изменения являться следствием предплавления образца?

6. С. 191, п. 5.3. «Этот факт может быть объяснён равенством тепловых колебаний замещающихся ионов.» Какие данные сопоставлялись? Изотропные параметры смещения атомов? В таблице 2 (приложение) они обозначаются V_{eq} , хотя обозначать изотропные параметры смещения атомов эквивалентными не корректно.

Глава 5. и Выводы. Слабо анизотропное тепловое расширение апатитов повсеместно описывается как изотропное, однако, изотропное расширение – характеристика кубических соединений, к которым изучаемые объекты не относятся.

7. Замечания по стилю, неудачные формулировки:

– Текст диссертации к рис. 4.6. Следовало бы указать, для каких температур приведены рентгенограммы высокотемпературных модификаций.

– С. 324. Стоило ли приводить 4–5 знаков после запятой при уточнении заселённости?

– Встречаются неудачные формулировки («способности мышьяка формировать структуру апатита не только в степени окисления +5, но и +3», «что для случая изоморфизма в положении М», «Составы ... продемонстрировали дифракционную картину» и др.).

Пушкина Дениса Валериевича, доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой неорганической химии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», официального оппонента. В качестве вопросов и замечаний отмечено следующее:

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?

Ширяева Владимира Семеновича, доктора химических наук, заместителя директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, официального оппонента. В качестве вопросов и замечаний отмечено следующее:

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).

Юхина Юрия Михайловича, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией синтеза и физико-

химического анализа функциональных материалов, **Булиной Натальи Васильевны**, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника лаборатории синтеза и физико-химического анализа функциональных материалов Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Отзыв положительный, в качестве вопросов указано следующее:

1. На стр. 15 указывается, что в структуре соединения $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ «ионы висмута преимущественно находятся в положении $6h$, поскольку координационное число 9», соответствующее позиции $4f$, «не характерно для них». Интересно, какая сила удерживает ионы висмута в позиции $6h$, если известно, что катиону Bi^{3+} также не характерно и $\text{KЧ}=7$ [В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия, 1987, с.98], соответствующее данной позиции? Далее автор сообщает, что при добавлении в данную структуру ионов Na^+ экспериментально зафиксировано их присутствие только в позиции $4f$, хотя для Na^+ характерны оба упомянутые КЧ, поэтому он может присутствовать как в позиции $4f$, так и в $6h$.

2. Как известно, концентрация ионов в той или иной кристаллографической позиции определяется исходя из величины электронной плотности в данной позиции, усредненной по всей кристаллической решетке исследуемого материала. В табл. 2 автор указывает, что при $x=1$ и 2 в позиции $4f$ одновременно находятся 3 иона с взаимно противоположными отклонениями по числу электронов относительно кальция: натрий имеет меньшую электронную плотность, чем у кальция, а висмут, наоборот, большую. Три упомянутые иона, находясь в одной позиции, дадут некое усредненное значение электронной плотности, при этом избыток плотности, создаваемый малой концентрацией висмута, должен компенсироваться натрием. Каким образом автору удалось разделить вклад трех ионов в одну величину? Каким образом установлено, что в позиции $4f$ находится именно 3 иона, а не 2 или 1+вакансия? За счет чего получилась такая высокая точность определения довольно низкой концентрации ионов?

3. На стр.23 на рис. 17 показано, что в твердых растворах $(\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ при $x=0,5$ наблюдается резкий скачок изменения коэффициента объемного теплового расширения, при этом значения соседних точек ($x=0,25$ и $x=0,7$) практически совпадают со значениями, конечных членов ($x=0$ и $x=1$) рассматриваемого ряда. Данное поведение автор объясняет «неэквивалентностью кристаллографических сайтов $4f$ и $6h$ », в которых идет замещение, т.к. при $x=0,5$ разные «катионы не могут быть распределены равномерно». В таком случае почему же эта неэквивалентность не проявляется при $x=0,25$ и $x=0,7$? Ведь это непрерывный ряд твердых растворов, в котором заместители случайным образом занимают одни и те же позиции. Если при $x=0,5$ заместители не могут распределиться равномерно, то почему это происходит при $x=0,25$ и $x=0,7$? Интересно, что противоположная динамика наблюдается автором в другой системе, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, где в структуре апатита замещение идет в анионной подрешетке, в совершенно другой и единственной позиции (рис. 18). Очевидно, что эффект, наблюдаемый при $x=0,5$, должен иметь другое объяснение, связывающее эти системы. При этом возможно должна наблюдаться взаимосвязь рисунков 17 и 8.

Скобликова Николая Эдуардовича, кандидат медицинских наук, старший научный сотрудник отдела кормления и физиологии сельскохозяйственных животных ФГБНУ «Краснодарский научный центр по зоотехнии и ветеринарии». Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

1. отмеченное (с. 25) образование связи между ионами кальция и «карбонильными группами аминокислот» правильнее было бы охарактеризовать как «... и карбонильными группами аминокислотных остатков»;

2. результаты, представленные в таблице 4 (с. 31) смотрелась бы нагляднее при ином расположении строк (от большего к меньшему содержанию ZrO_2), демонстрируя определённую динамику;

3. описанное (с. 35) «проникновение отдельных мельчайших (до 100 нм) представителей сквозь клеточную мембрану» скорее всего, носит характер активного (путём фагоцитоза) поглощения клетками, а не простого трансмембранного переноса.

Оганова Артема Ромаевича, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией исследования материалов Сколковского института науки и технологий. Отзыв положительный, содержит следующие замечания и вопросы:

1. Несмотря на достаточно большое количество объектов исследования (более 30 индивидуальных соединений и более 70 твердых растворов) и тот факт, что их «синтез» выведен в название работы, в автореферате их получению практически не уделяется внимания.

2. Согласно современным представлениям, замещение фтора на хлор в системе $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ следует рассматривать как изодиморфизм II рода, поскольку происходит непрерывное изменение структуры при непрерывном изменении химического состава, тогда как в случае системы $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ наблюдается скачкообразное изменение и состава, и структуры, что должно интерпретироваться как морфотропное превращение.

Адолина Сергея Александровича, д.х.н., профессора РАН, заместителя директора по научной работе ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН». Отзыв положительный, без замечаний.

Убаськиной Юлии Александровны, д.т.н., ведущего эксперта отдела научной экспертизы, Курчатовский комплекс химических исследований ФГБУ "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт". Отзыв положительный, без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников

ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** новые способы синтеза соединений со структурой апатита состава $M_{10}(TO_4)_6L_2$, в частности: индивидуальных соединений (ортофосфаты $M_{10}(PO_4)_6L_2$ - $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, L = F, Cl, Br$, $M_{10}(PO_4)_6I_2$ - $M = Ba, Pb$; ортованадаты $M_{10}(VO_4)_6L_2$ - $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, L = F, Cl, Br$), хроматы (V) - $M_{10}(CrO_4)_6L_2$ - $M = Ca, Sr, L = F, Cl$; гипоманганаты - $Ba_{10}(MnO_4)_6L_2$ - $L = F, Cl$; с замещением в позиции Т - $Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_4(CrO_4)_2$ и $Pb_{10}(GeO_4)_4(SO_4)_2$ и твердых растворов (на основе оксисиликатов $M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$, где $M = Ca, Sr, Ln = La - Lu$ кроме Ce, Pm, Yb и $Ca_6Th_4(SiO_4)_2O_2$; фосфатов - $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$, $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$, галогенид сульфатов $M_6M'_4(SO_4)_6L_2$ - $M = Na, K; M' = Ca, Cd, Pb; L = F, Cl$; $Pb_{10}(P_xV_{1-x}O_4)_6Cl_2$, $Ca_8BiNa(PO_4)_6-x(VO_4)_xO$; с замещением в позициях Т - $Ca_{10}(P_xCr_yMn_zO_4)_6O$, $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$ ($x + y + z = 1$) и L - $Pb_{10}(PO_4)_6(F_xCl_{1-x})_2$;

- **предложена** классификация соединений со структурой апатита на основе особенностей изменения структуры: понижение симметрии в рамках гексагональной сингонии (предположительно $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\bar{6}$: $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(CrO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(CrO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; понижение симметрии от гексагональной до моноклинной (предположительно $P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1$): $Sr_{10}(CrO_4)_6Cl_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Na_6Cd_4(SO_4)_6Cl_2$; изменение симметрии от гексагональной до ромбической (предположительно $P6_3/m \rightarrow Pna2_1$): $Na_6Ca_4(SO_4)_6F$;

- **доказано** наличие обратной линейной корреляции величины $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ и угла «скручивания» метапризм $M^{4f}O_9$ (φ) на основе изучения кристаллических структур индивидуальных соединений с однотипной анионной подрешёткой и твёрдых растворов со структурой апатита;

- **введено** в рассмотрение понятие температурочувствительности коэффициентов теплового расширения как основы описания термических деформаций кристаллической структуры.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что формирование твёрдых растворов в системе $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ – $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ может быть описано как совершенный изоморфизм между крайними членами с разной структурой, т.е. изодиморфизм, а в системе $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ – $\text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ограниченный ряд твёрдых растворов формируется в системе крайних членов с разными структурными типами, что может быть интерпретировано как изодиморфизм с морфотропным превращением;

- **применительно к проблематике диссертации результативно использованы** комплекс современных экспериментальных методов исследования: рентгенографические (порошковая рентгенография, высокотемпературная рентгенография, *in situ* терморентгенография), микроскопические (сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, флуоресцентная микроскопия), калориметрические (адиабатическая вакуумная калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия), методы оценки механических свойств материалов, биологические методы (метод прямого контакта, стандартный МТТ-тест);

- **изложены** экспериментальные методики синтеза широкого круга веществ со структурой апатита, результаты уточнения кристаллических структур индивидуальных соединений и твердых растворов, температурные зависимости параметров элементарных ячеек, термодинамические характеристики ряда апатитов, результаты аттестации механических свойств керамических и композитных органо-неорганических материалов, биологические свойства полученных соединений;

- **раскрыто** влияние распределения катионов по кристаллографическим позициям структуры апатита и морфологии на цитотоксичность и

антибактериальную активность висмутсодержащих соединений со структурой апатита;

- **изучена** связь химического состава объектов исследования с особенностями термических деформаций структуры апатита, в частности с приоритетным направлением теплового расширения;

- **проведена модернизация** существующих представлений об изо- и гетеровалентных изоморфных замещениях в структуре апатита на основе экспериментальных данных и термодинамического моделирования.

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

- **разработаны** оптимальные методики синтеза и получены новые апатиты с доказанной нецитотоксичностью: $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10-2x}\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$), $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$ — пригодные для создания биосовместимых материалов на их основе, в том числе керамик и пигментов;

- **определена** изобарная теплоемкость апатитов $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ и выполнен расчёт основных термодинамических функций (энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, энергии Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$), а также описаны возможные причины низкотемпературных аномалий на температурной зависимости изобарной теплоемкости для некоторых апатитов;

- **создана** система практических рекомендаций по реализации первой стадии формирования костной ткани человека, т.е. синтезу периодически минерализованных кристаллами гидроксиапатита фибрилл коллагена, на модели *in vitro*;

- **представлены** предложения по созданию на основе гидроксиапатита композитных материалов с неорганическим (оксид циркония) и органическим (хитозан) компонентом, а также химической модификации самого гидроксиапатита для улучшения его биологической активности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных физических методов исследования и веществ известной чистоты, воспроизводимостью результатов при проведении исследований на разных экспериментальных установках, в том числе другими научными группами, а также согласованностью с литературными данными;

- теория построена на достоверных экспериментальных данных и согласуется с опубликованными как в классической, так и современной литературе результатами отечественных и зарубежных авторов;

- идея базируется на анализе существующих проблем неорганической химии и биомедицинского материаловедения, а также обобщении литературных данных, посвященных соединениям со структурой апатита;

- использованы современные источники информации по теме исследования, научные представления о способах получения, структуре, термическом поведении апатитов;

- установлено, что полученные данные дополняют и углубляют сведения о способах получения, кристаллической структуре, физико-химических и медико-биологических свойствах соединений со структурой апатита;

- использованы современные методы физико-химического исследования для комплексного изучения соединений со структурой апатита, а также актуальные версии программного обеспечения для обработки экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач исследования на основе широкого анализа информации по соответствующему направлению, опубликованной в актуальных научных периодических изданиях; разработке и реализации методик синтеза объектов исследования; экспериментального изучения кристаллохимических явлений на основе данных по проведенному уточнению кристаллических структур, исследованию колебательных спектров и результатов ДСК-экспериментов; проведении изучения, описании и

интерпретации теплофизических свойств объектов; организации проведения медико-биологической аттестации биологически активных апатитов, а также описании и объяснении ее результатов, систематизации теоретических выводов и анализе результатов экспериментов, подготовке публикаций.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается обоснованным и целенаправленным планом исследований, формулировкой цели работы, основных положений и выводов.

В ходе защиты диссертации членами диссертационного совета критические замечания высказаны не были. Были заданы вопросы об устойчивости нехарактерных степеней окисления хрома и марганца и их связи с биологической активностью веществ, возможностях применения гидроксиапатита в различных отраслях промышленности и в частности биомедицинских направлениях, особенностях твердофазного синтеза объектов исследования, связи дефектности кристаллической структуры и свойств апатитных материалов, влиянии ионного состава плазмы крови на результаты термодинамического моделирования внедрения стронция в гидроксиапатит костной ткани, процессах изготовления и свойствах керамик на основе гидроксиапатита.

Соискатель Буланов Е.Н. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, опираясь на лично полученные теоретические и экспериментальные результаты, а также фундаментальные законы химии.

На заседании 24 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение за разработку теоретических основ и получение практических результатов по синтезу, исследованию кристаллической структуры, физико-химических и медико-биологических свойств соединений со структурой апатита, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области неорганической химии, присудить Буланову Евгению Николаевичу ученую степень доктора химических

наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук (по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 18, против – 0, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
24.2.340.04
д.х.н., проф.



Нипрук Оксана Валентиновна

И.о. ученого секретаря совета
24.2.340.04
д.х.н.



Созин Андрей Юрьевич

24 декабря 2024 г.

