



1938

ИМЕТ РАН

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ****Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки****ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ****им. А.А. Байкова****Российской академии наук****(ИМЕТ РАН)**

119334, г. Москва, Ленинский пр., 49

Тел. +7 (499) 135-20-60, факс: +7 (499) 135-86-80

E-mail: imet@imet.ac.ru <http://www.imet.ac.ru>

ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702

ИНН/КПП 7736045483/773601001

УТВЕРЖДАЮ**Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии
наук****чл.-корр. РАН, д.т.н.****В.С. Комлев**«29» 10 2024 года29.10.2024 № 12202- 6215-708

На № _____ от _____

«Отзыв ведущей организации»

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) на диссертацию Буланова Евгения Николаевича «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность диссертационного исследования

Диссертационная работа Буланова Е.Н. посвящена получению и комплексному физико-химическому и медико-биологическому исследованию фаз со структурой апатита, химический состав которых может быть описан общей формулой $M_{10}(TO_4)_6L_2$, 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 $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$; 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 $M_6M'_4(SO_4)_6L_2$ - $M = Na, K; M' = Ca, Cd, Pb; L = F, Cl$;

$\text{Pb}_{10}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}$; с замещением в позициях Т - $\text{Ca}_{10}(\text{P}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_z\text{O}_4)_6\text{O}$, $\text{Sr}_{10}(\text{P}_x\text{V}_y\text{Cr}_z\text{O}_4)_6\text{F}_2$ ($x + y + z = 1$) и L - $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_x\text{Cl}_{1-x})_2$.

Соединения со структурой апатита, общая формула которых может быть представлена как $\text{M}_{10}(\text{TO}_4)_6\text{L}_2$, где М – крупные катионы металлов с зарядом от 1+ до 4+, Т – металлы, металлоиды и неметаллы, образующие тетраэдрические группы с кислородом, L – галогены и другие одно- или двухзарядные анионы, рассматриваются в многочисленных исследованиях в качестве матриц для связывания радионуклидов и тяжелых металлов, ионных проводников, биоматериалов и др. Такое многоплановое применение апатитов требует глубокого понимания взаимосвязи состава, структуры и свойств указанных веществ. В настоящее время свойства материалов на основе соединений со структурой апатита описываются феноменологически, т.е. исключают возможность широкого априорного прогнозирования поведения в реальных условиях эксплуатации на этапе выбора химического состава будущего материала. Для решения данной проблемы необходимы детальные систематические исследования связи кристаллической структуры апатитов с составом и зависящих от состава свойствами, в том числе с использованием различных вариантов моделирования. В связи с вышесказанным диссертационное исследование Буланова Е.Н., включающее рассмотрение способов получения фаз со структурой апатита, изучение изоморфизма, изодиморфизма, полиморфизма и морфотропии, а также их теплофизических и биологических свойств, обладает высокой степенью актуальности для современного материаловедения.

Целью диссертационной работы, сформулированной автором, являлось «получение веществ со структурой апатита, исследование их строения и свойств для последующего создания материалов различного назначения». Для достижения этой цели на разных этапах её выполнения автором были сформулированы и успешно решены задачи получения представительного ряда индивидуальных соединений и твёрдых растворов со структурой апатита, их физико-химического (изучение кристаллической структуры, термических деформаций, изобарной теплоёмкости) и медико-биологического исследования (изучение цитотоксичности, антибактериальной активности).

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 639 наименований, содержит 369 страницы машинописного текста, 127 рисунков, 29 таблиц и 5 приложений.

В первой главе приводится широкий обзор литературы, посвященной исследованию соединений со структурой апатита. Отдельное внимание

уделено минералогической классификации апатитов, особенностям их кристаллического строения и подходов к его описанию, возможностям изо- и гетеровалентных замещений, а также областям применения материалов на основе соединений со структурой апатита. В конце главы дается обоснование необходимости дальнейших исследований апатитов с точки зрения оптимизации известных и разработки новых способов их получения, кристаллохимических явлений (изоморфизм, полиморфизм, изодиморфизм, морфотропия), теплофизических свойств (тепловое расширение, теплоемкость), а также поведения в условиях *in vitro* экспериментов по определению цитотоксичности и антимикробной активности ряда представителей.

Во второй главе указаны основные методы и подходы, использованные для характеристики объектов исследования с точки зрения их физико-химических и медико-биологических свойств, а также дается описание применявшегося оборудования и программного обеспечения.

Третья глава посвящена вопросам классификации и получения объектов исследования. В разделе описываются как традиционные подходы твердофазного синтеза, так и модифицированные растворные методы, в том числе позволившие масштабировать синтез гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Приведены методики синтеза индивидуальных соединений - ортофосфатов и ортованадатов, галогенид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионов ($\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), иодид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионов, гидроксиапатита кальция (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, хроматов(V), гипоманганатов. Рассмотрены особенности синтеза твёрдых растворов фаз в системах с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом в позиции М (силикаты, фосфаты, сульфаты), позиции Т (изоморфизм Р-V. «безгалогенные» апатиты) и позиции L.

В четвёртой главе рассматриваются различные кристаллохимические явления на примере структурного типа апатита. Приводится экспериментально обоснованная систематика полиморфных превращений объектов исследования, рассматриваются вопросы изо- и гетеровалентного изоморфизма в основных позициях кристаллической структуры, впервые детально рассматриваются явления изодиморфизма и морфотропии в двойных системах с участием компонентов со структурой апатита.

Пятая глава посвящена исследованию теплового расширения апатитов. В разделе описываются обнаруженные взаимосвязи величин коэффициентов линейного и объемного теплового расширения, а также параметров анизотропии теплового расширения с химическим составом апатитов (Силикаты, Фосфаты, Сульфаты, твёрдые растворы с замещением в позиции

$T = P-V$ и позиции L) и особенностями их кристаллической структуры. Обнаруженные в сериях твердых растворов аномалии теплового расширения интерпретируются как процессы упорядочения замещаемых групп атомов.

В **шестой главе** представлены результаты изучения температурных зависимостей изобарных теплоемкостей и расчета термодинамических функций ряда апатитов. По рассчитанным величинам фрактальной размерности делается вывод о необходимости пересмотра подхода к описанию кристаллической структуры апатитов (от каркасной к слоистой). В главе продемонстрировано возможное применение термодинамических расчетов для моделирования процессов с участием апатитов на примере исследования изменения химического состава гидроксиапатита костной ткани при добавлении стронция.

Седьмая глава содержит результаты медико-биологических исследований воздействия апатитов на функциональные характеристики клеток человека в системе *in vitro*. Приведены экспериментальные данные исследования биологической совместимости синтезированного по запатентованной автором методике гидроксиапатита, а также рассматриваются варианты создания материалов с его участием, в частности изготовление керамики на основе синтезированного гидроксиапатита, керамики из гидроксиапатита и оксида циркония, взаимного влияния гидроксиапатита и хитозана при синтезе гибридных материалов. Также здесь представлены результаты исследования цитотоксичности $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$ и антибактериальной активности апатитов состава $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$), полученных химической модификацией гидроксиапатита, и даются рекомендации по применению некоторых из них.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Выполнен синтез 34 индивидуальных соединений и 38 фаз твердых растворов, большая часть которых получена и изучена впервые. Проведено уточнение кристаллической структуры 36 фаз со структурой апатита (более половины – впервые) и для рядов индивидуальных соединений с однотипной анионной подрешёткой и твердых растворов установлена обратная линейная корреляция величины $r_{\text{cp}}(M)/r_{\text{cp}}(T)$ и угла «скручивания» метапризм M_4fO_9 (φ).

2. На примерах систем $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_{12}$ (совершенный изоморфизм между крайними членами с разной структурой – собственно изодиморфизм) и $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (ограниченный ряд твердых растворов в системе крайних членов с разными структурными типами – изодиморфизм с морфотропным превращением) впервые детально

рассмотрены явления изодиморфизма и морфотропии для структурного типа апатита. По данным *in situ* терморентгенографии установлены три вида полиморфных переходов, происходящих в апатитах при повышении температуры: понижение симметрии в рамках гексагональной сингонии (предположительно $P63/m \rightarrow P63$ или $P\bar{6}$): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; понижение симметрии от гексагональной до моноклинной (предположительно $P63/m \rightarrow P21/m$ или $P21$): $\text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_6\text{Cd}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$; изменение симметрии от гексагональной до ромбической (предположительно $P63/m \rightarrow Pna21$): $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$. Кроме того, обнаружен низкотемпературный переход для $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$, предположительно приводящий к формированию сверхструктуры.

3. По данным экспериментального изучения термических деформаций и анализа диаграмм термического расширения 53 фаз со структурой апатита выявлена связь параметра анизотропии теплового расширения с химическим составом (видом катиона М - изотропное расширение в случае Ca, Sr, Ba и анизотропное с приоритетным направлением расширения с – для Cd и Pb, или видом иона Т в случае твёрдых растворов - анизотропное расширение с приоритетным направлением расширения а – для силикатов, с приоритетным направлением расширения с – для сульфатов и фосфатов) и высокотемпературным упорядочением кристаллической структуры при наблюдаемых полиморфных превращениях. Для апатитов состава $\text{Sr}_2\text{PЗЭ}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, где PЗЭ: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb, обнаружена вторичная периодичность изменения величины коэффициента объёмного теплового расширения, обусловленная спецификой заполнения 4f-подуровня электронами. Аномалии термических деформаций твёрдых растворов в бинарных системах $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ предположительно объясняются процессами упорядочения замещаемых ионов.

4. Методом адиабатической калориметрии экспериментально измерены температурные зависимости изобарной теплоёмкости 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 $G^\circ(T) - H^\circ(0)$). Наличие низкотемпературных аномалий теплоёмкости при температурах 5-15 К автор связывает со спиновым упорядочением Mn^{5+} в $\text{Ba}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{Cl}_2$, эффектом Кондо в $\text{Sr}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, вкладом фононов висмута или эффектом стереохимически активных электронов его свободной 6s 2 пары в $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$. Сочетание результатов расчётов фрактальной размерности

структуры по данным теплоёмкости и результатов *in situ* терморентгенографии позволило интерпретировать кристаллическую структуру апатитов как квазислоистую, а не каркасную. Впервые проведено термодинамическое моделирование поведения гидроксиапатита в условиях повышенного поступления в живой организм ионов стронция и показано, что химический состав минерального компонента кости может измениться до $\text{Ca}_7\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

5 Получены новые апатиты с доказанной нецитотоксичностью: $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$), $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ 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. Впервые воспроизведён первый этап формирования костной ткани путём минерализации фибрилл рыбного коллагена кристаллами гидроксиапатита *in vitro*.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы

Работа представляет собой системное исследование соединений $\text{M}_{10}(\text{TO}_4)_6\text{L}_2$ со структурой апатита различного состава: ортофосфаты и ортованадаты - $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$, $\text{T} = \text{P}, \text{V}$, $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{I}_2$ - $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$; хроматы (V) - $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$, $\text{T} = \text{Cr}$, $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}$; гипоманганаты - $\text{Ba}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{L}_2$ - $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}$; $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{SO}_4)_2$; оксисиликаты $\text{M}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$, $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ кроме $\text{Ce}, \text{Pm}, \text{Yb}$ и $\text{Ca}_6\text{Th}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$; галогенид сульфаты $\text{M}_6\text{M}'_4(\text{SO}_4)_6\text{L}_2$ - $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}' = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}$; твёрдые растворы $(\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{8-2x}\text{Pb}_{2x}\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$,

$\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и с замещением в позициях Т - $\text{Pb}_{10}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{P}_x\text{Cr}_y\text{MnzO}_4)_6\text{O}$, $\text{Sr}_{10}(\text{P}_x\text{V}_y\text{Cr}_z\text{O}_4)_6\text{F}_2$ ($x + y + z = 1$) и L - $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_x\text{Cl}_{1-x})_2$. В работе существенно расширена кристаллохимия соединений со структурой апатита на основе анализа и прогнозирования возможности реализации в них явлений изоморфизма, изодиморфизма, морфотропии, полиморфизма, структурной гомологии. Представленный в диссертации экспериментальный материал по кристаллографическим характеристикам, теплофизическим и термодинамическим свойствам синтезированных соединений может быть включён в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической, бионеорганической, физической химии, кристаллохимии. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы 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. Ряд полученных материалов могут быть рекомендованы в качестве основы при создании биокерамических материалов для восстановления костной ткани, а также пигментов для эстетической косметологии.

Результаты работы можно охарактеризовать как результаты высокого качества и уровня. Материал, представленный в диссертации, написан хорошим и понятным научным языком. Основное содержание работы отражено в 27 статьях в зарубежных и отечественных периодических изданиях, двух главах в монографиях, индексируемых международной библиографической базой Scopus. Результаты разработок защищены двумя патентами РФ. Содержание автореферата достаточно полно и адекватно отражает содержание диссертации.

По содержанию диссертационной работы можно задать следующие вопросы и сделать следующие **замечания**:

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 твёрдых 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 идёт речь?;

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

5. стр. 90: Утверждение, что «...при синтезе твёрдых 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 её члены – не индивидуальные соединения, а твёрдые растворы» не согласуется со ссылкой [393] и таблицей 6.1г, согласно которым $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Pb}_{8,00}\text{Bi}_{2,00}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ - индивидуальные фазы;

6. стр. 187: Утверждение, что «...эффекты неочевидной природы при более низких температурах (897 К и 494 К) (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 твёрдых 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.

Указанные вопросы и замечания не ставят под сомнение достоверность полученных Булановым Е.Н. результатов и не опровергают основных положений диссертации.

Заключение

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.

Диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича представляет собой исследование, вносящее существенный вклад в развитие неорганической химии, в частности представлений о связи химического состава и строения соединений со структурой апатита, имеющее определяющее значение в вопросах изучения термических деформаций апатитов, а также развивающее направление получения биоматериалов на основе химически модифицированного гидроксиапатита.

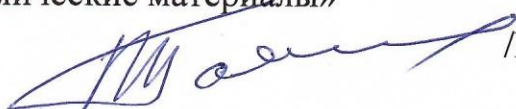
По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича полностью соответствует требованиям,

предъявляемым к докторским диссертациям согласно Положению о порядке присуждения 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.

Диссертация Буланова Евгения Николаевича и отзыв были обсуждены на заседании секции Учёного Совета ИМЕТ РАН «Неорганическая химия и керамические материалы» **«18» сентября 2024 года** (протокол №4).

Зам. председателя секции Учёного Совета ИМЕТ РАН
«Неорганическая химия и керамические материалы»

Доктор химических наук

 /Падалко А.Г./

Доктор химических наук

 /Каргин Ю.Ф./

Доктор химических наук

 /Киселёва Н.Н./

Доктор технических наук

 /Калита В.И./

Секретарь секции Учёного Совета ИМЕТ РАН
«Неорганическая химия и керамические материалы»

Кандидат технических наук

 /Фомин А.С./

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Адрес: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49

<https://imet.ac.ru/>

E-mail: imet@imet.ac.ru

Тел.: +7 (499) 135-20-60