

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Института наук о Земле СПбГУ

 / Чистяков К.В. /

« 30 » 08 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Актуальность темы диссертации

Минералоподобные кислородсодержащие соединения Se^{4+} обладают рядом полезных как в фундаментальном, так и в прикладном значении свойств, среди которых нелинейно оптические, каталитические, ионнообменные и др. Кристаллы на основе селена являются перспективными компонентами когерентных лазеров, играющих важную роль в медицине, промышленности и научных исследованиях. Пористая структура селенитных материалов позволяет использовать данные соединения в качестве сорбентов токсичных металлов и катионного обмена. В кристаллохимическом аспекте существенную роль в играет стереохимически активная неподеленная электронная пара, что способствует образованию низкоразмерных и нецентросимметричных структур. При добавлении магнитно-активных катионов в структуру возможно проявление нелинейного магнетизма. Помимо этого, исследования в области минералогической кристаллографии селена в оксидах и оксоосолях позволяют глубже понять процессы трансформации минералов с этим элементом в природных системах, а также предсказывать возможность обнаружения новых минеральных видов.

Обоснованность и достоверность результатов исследований

Обоснованность и достоверность результатов работы базируется на взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости экспериментов и сопоставлении результатов с данными, опубликованными другими авторами. Выполнен ряд воспроизводимых синтетических экспериментов. Исследованы кристаллические структуры методом монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента, структуры решены с высоким фактором сходимости. Для чистых образцов проведен рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопическое исследование, подтверждающие чистоту образца и правильность решения структуры. Качественный химический состав установлен исходя из условий проведения синтеза и по данным микронзондового полуколичественного химического анализа.

Научная новизна проведённых исследований и полученных результатов

1. Синтезировано 24 новых соединения. В процессе расшифровки и уточнения структур выявлено 12 новых структурных типов.
2. Полученные результаты показали, что селенистая кислота может образовывать молекулярные кристаллы не только с галидными комплексами, но и с оксоанионами. Оксогруппы выступают в качестве акцепторов при образовании систем водородных связей. Селенофильные и/или галофильные взаимодействия являются важными структурными стабилизаторами в большинстве изученных новых структур.
3. Впервые синтезировано и структурно охарактеризовано 2 новых полиморфа $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$. Выявлены предпочтительные условия кристаллизации для каждой из

известных модификаций. Высокая кислотность среды, регулируемая летучими кислотами, как например, трифторуксусной кислотой, контролирует разнообразие кристаллизующихся кислых селенитов.

4. Впервые получены безводные селенит-бромид кадмия и меди, а также селенит-хлорид висмута с диселенитными группами.

5. Структуры новых селенитов с органическими молекулами относятся к низкоразмерным и разделяются на ковалентный неорганический и ионный органический слой, объединенные посредством водородных связей.

6. На примере новых соединений $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{SeO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Pb}_2(\text{ReO}_4)_2(\text{HPO}_3)\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})$ продемонстрирована возможность замещения протона неподеленной электронной парой на катионах Se^{4+} без искажения основного структурного мотива.

7. Методом химических газотранспортных реакций, синтезирован аналог саррабусита. Уточнена кристаллическая структура. Установлен новый тип [2+2+2] смешанно лигандной координации катиона Cu^{2+} . Весьма вероятно образование саррабусита на fumarолах вулканов, а не только в зонах окисления, откуда известен на сегодня минерал.

8. Изучение условий кристаллизации, а также структур полученных соединений, позволило не только расширить понимание кристаллохимии селенитов, но и предсказать возможность образования в природе некоторых структурных типов (напр. $\text{Cd}_7\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_8\text{Br}_2$).

Теоретическая и практическая работы

В настоящей работе приведены результаты по синтезу нескольких серий безводных и гидратированных селенитов различными методами, выполнен кристаллохимический анализ (приведены таблицы координат атомов, межатомных расстояний, параметров элементарных ячеек и структурные особенности). Данные, полученные в ходе исследования кристаллических структур новых соединений включены в банк структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Полученный комплекс сведений существенно расширяет данные по кристаллохимии этих групп соединений. Новые данные могут быть использованы для изучения корреляций типа состав-структура-свойства.

Соединения Se^{4+} обладают рядом полезных как в фундаментальном, так и в прикладном значении свойств, среди которых нелинейная оптика, катализ, ионный обмен и др. В кристаллохимическом аспекте существенную роль играет стереохимически активная неподеленная электронная пара, что способствует образованию низкоразмерных и нецентросимметричных структур. Введение органических катионов в структуру позволит изучить поведение полученных соединений в зависимости от вариации параметров системы. Помимо прочего, исследования в области минералогии селена позволяют изучить его преобразование в естественных условиях и предсказать возможность обнаружения новых минералов и их трансформацию при изменении физико-химических параметров

Личный вклад автора

Автор принимал участие в синтезе неорганических соединений и самостоятельно синтезировал часть представленных в настоящей работе новых соединений. Автор выполнял рентгеноструктурный анализ новых соединений, получал данные микронного анализа и инфракрасной спектроскопии. Обсуждение и интерпретация результатов исследования, написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Замечания по диссертационной работе

Существенные недостатки работы не выявлены.

Общая характеристика диссертационной работ

Представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне. Особенно следует отметить большое количество новых соединений и новые структурные

типы, представленные в данной работе. Результаты исследования опубликованы в 7 научных статьях, неоднократно были представлены на научных конференциях различного уровня.

Учитывая сказанное выше, диссертация Гришаева Василия Юрьевича «Кристаллохимия новых минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов» представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, является научно-квалификационной работой, содержащей данные о кристаллических структурах новых соединений. Полученные результаты важны для разработки новых материалов, а также поиска и исследования минералов.

Заключение

По итогам рассмотрения и обсуждения диссертации Гришаева Василия Юрьевича, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, по теме «Кристаллохимия новых минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов» по научной специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и выполненной в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» г. Санкт-Петербург, Россия, 2024 г., а также представленных соискателем научных публикаций, в которых излагаются основные научные результаты диссертации, приняты следующие решения, замечания и рекомендации:

Диссертационная работа Гришаева Василия Юрьевича «Кристаллохимия новых

минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов»,

представленная на соискание уч. Степени кандидата химических наук по

специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические

методы поисков полезных ископаемых соответствует требованиям и рекомендуется

к защите в Дис. Совете СПбГУ по специальности 1.6.4 Минералогия,

кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Нарушения со стороны Гришаева Василия Юрьевича

ФИО соискателя

п. 11 Приказа СПбГУ от «19» ноября 2021 г. №11181/1

не выявлены

не выявлены, выявлены

и Приказа СПбГУ от 03.07.2023 № 9287/1

не выявлены

не выявлены, выявлены

Все (либо указать исключения) основные выносимые на защиту научные материалы диссертации опубликованы в предложенных соискателем статьях:

1. *Siidra O.I., Grishaev V.Yu.* [Cd₇(SeO₃)₈]{Cu₂Br₂}, a host-guest structure derived from β-CdSeO₃. *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2024**, Принята в печать. DOI: 10.1515/zkri-2024-0072

2. Siidra O.I., Grishaev V.Yu. Synthesis and crystal structure of new hydrated lead selenite nitrate $Pb_4(SeO_3)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. *J. Struct. Chem.* **2024**, Vol. 65, N 7, 1432-1438.
3. Charkin D.O., Nazarchuk E.V., Dmitriev D.N., Grishaev V.Yu., Omelchenko T.A., Spiridonova D.V., Siidra O.I. Protonated organic diamines as templates for layered and microporous structures: synthesis, crystal chemistry, and structural trends among the compounds formed in aqueous systems transition metal halide or nitrate–diamine–selenious acid. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, Vol. 24, N 14202.
4. Siidra O.I., Grishaev V.Yu., Nazarchuk E.V., Kayukov R.A. New copper-lead selenite bromides obtained by chemical vapor transport: $Pb_5Cu^+_4(SeO_3)_4Br_6$, $Pb_8Cu^{2+}(SeO_3)_4Br_{10}$ and $Pb_5Cu^{2+}(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$, a synthetic analogue of the mineral sarrabusite. *Mineral. Petrol.* **2023**, Vol. 117, 281-291.
5. Grishaev V.Yu., Siidra O.I., Markovski M.R., Charkin D.O., Omelchenko T.A., Nazarchuk E.V. Synthesis and crystal structure of two novel polymorphs of $(NaCl)[Cu(HSeO_3)_2]$: a further contribution to the family of layered copper hydrogen selenites. *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2023**, Vol. 238, N 5–6, P. 177–185.
6. Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Omelchenko T.A., Nazarchuk E.V., Stefanovich S.Yu., Siidra O.I. $KNO_3 \cdot 3H_2SeO_3$ and $NaHSeO_3 \cdot 3H_2SeO_3$: two non-centrosymmetric co-crystals. *Solid State Sci.* **2023**, Vol. 137, 107116.
7. Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Borisov A.S., Chachin P.A., Nazarchuk E.V., Siidra O.I. A nonpolar bond to hydrogen vs. lone pair: incorporation of HPO_3^{2-} and $SeEO_3^{2-}$ into a lead pererrhenate framework. *J. Solid State Chem.* **2023**, Vol. 318, 123706.

Коллектив сотрудников кафедры кристаллографии Института Наук о Земле
СПбГУ

наименование подразделения

рекомендовал

рекомендовал / не рекомендовал / рекомендовал при условии устранения замечаний

диссертацию Гришаева Василия Юрьевича по теме «Кристаллохимия новых минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов» к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Потенциальные кандидаты в члены диссертационного совета СПбГУ:

1. Гуржий Владислав Владимирович, д.г.-м.н., профессор каф. кристаллографии Института Наук о Земле СПбГУ. vladislav.gurzhiy@spbu.ru
2. Чарыкова Марина Валентиновна, д.г.-м.н., профессор кафедры, зав. каф. геохимии Института Наук о Земле СПбГУ. m.charykova@spbu.ru
3. Бубнова Римма Сергеевна, д.х.н., и.о. заведующего лабораторией структурной химии

оксидов Института Химии Силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС). gimma_bubnova@mail.ru

4. Хольцхайд Астрид (Holzheid Astrid), доктор естественных наук (Doctor of Natural Sciences), институт наук о Земле, факультет математики и естественных наук, университет Киля (Institute of Geoscience, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Kiel), Федеративная Республика Германия (Federal Republic of Germany).

5. Шванская Лариса Викторовна, д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. lshvanskaya@mail.ru

6. Филатов Станислав Константинович, д.г.-м.н., профессор кафедры профессор каф. кристаллографии Института Наук о Земле СПбГУ. s.filatov@spbu.ru

При проведении голосования коллектива сотрудников подразделения (протокол заседания № 2 (43/1/13-02-2) от 22.03.2024) в количестве 9 человек, участвовавших в заседании из 14 человек штатного состава:

Проголосовали «за»: 9,

«против»: 0,

«воздержались»: 0.

Подписал: зав. каф. кристаллографии

(должность)

Института наук о Земле СПбГУ

(наименование структурного подразделения)

Д.Г.-М.Н.

(ученая степень)

-

(ученое звание)



(подпись)

А.А. Золотарев 30.08.2024

Расшифровка подписи, дата

