

## ОТЗЫВ

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

Актуальность работы несомненна: кристаллохимия селенитов, природных и синтетических, является относительно слабоизученной, несмотря на практические приложения этих соединений в нелинейной оптике, катализе, ионном обмене и др. Собственные минералы селена редки, чаще этот элемент встречается в виде примесей в сульфидах. Своеобразие кристаллохимии и свойств селенитов неизменно привлекает внимание многих исследователей из области материаловедения. Существенную роль играет стереохимически активная неподеленная электронная пара, что способствует образованию нецентросимметричных структур и определяет такие области применения как нелинейная оптика. Это говорит о **практической значимости** исследований.

Автором выполнена большая экспериментальная работа по синтезу новых соединений, разработаны разнообразные методики синтеза селенитов от методов кристаллизации из раствора до газотранспортных реакций. Синтез составляет существенную часть исследования диссертанта – в результате получено 24 новых соединения, из которых одно является синтетическим аналогом минерала саррабусита. Расшифрованы кристаллические структуры этих новых соединений и обнаружено 12 новых структурных типов, выполнен кристаллохимический анализ нескольких новых семейств соединений, не изученных ранее. Полученные результаты подтверждают **научную новизну** работы.

Исследование двух новых полиморфов  $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$  продемонстрировало многообразие полиморфных модификаций в данной серии соединений. Высокая кислотность среды, регулируемая летучими кислотами, как например, трифторуксусной кислотой, контролирует разнообразие кристаллизующихся кислых селенитов. В результате работы впервые получены безводные селенит-бромид кадмия и меди, а также селенит-хлорид висмута с диселенитными группами. 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  $\text{Se}^{4+}$  без искажения основного структурного мотива. Установлен новый тип  $[2+2+2]$  смешанно-лигандной координации катиона  $\text{Cu}^{2+}$ .

Не вызывает сомнения личный вклад В.Ю. Гришаева, который включает непосредственное участие в синтезе всех соединений, съемке монокристаллов и расшифровке кристаллических структур под руководством своего научного руководителя. Позитивным моментом является взаимодействие диссертанта с коллегами других факультетов и специальностей, что позволило изучить сигнал генерации второй гармоники для нескольких новых соединений. Гришаев Василий Юрьевич показал высокий квалификационный уровень, использовал разнообразные методы исследования довольно неустойчивых при стандартных условиях соединений.

**Структура и объем.** Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), трех глав, в которых представлены результаты исследования, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, 44 рисунка, 21 таблицу и список библиографических ссылок из 160 наименований.

Несмотря на многочисленные достижения, есть несколько вопросов и замечаний. Остановимся на двух из них:

1. Три главы с результатами работы выглядят несколько разрозненно друг от друга, все смысловое значение которых связано только кристаллохимией четырехвалентного селена.
2. Почему не приведены координаты атомов в структуре  $\text{Bi}_5(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_5\text{Cl}_3$ ? Среднеквадратичные ошибки длин связей  $\text{Bi}-\text{O}$  в этой структуре практически во втором знаке после запятой, случайно ли это? Учитывали ли поглощение? Форма кристалла не указана.

В целом диссертация оставляет хорошее впечатление. Высказанные замечания не снижают новизны и значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в научных изданиях, индексируемых в базах «Scopus» и «Web of Science», а также представлены четыре доклада на конференциях разного уровня, тезисы опубликованы.

Содержание диссертации Гришаева Василия Юрьевича на тему: «Кристаллохимия новых минералоподобных селенитов с одно- и двухвалентными катионами металлов» соответствует специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны

Нарушений пунктов 9, 11 Порядка присуждения Санкт-Петербургским государственным университетом ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук соискателем ученой степени мною не установлено.

Диссертация соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете» и рекомендована к защите в СПбГУ.

9.01.2025

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,  
Главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов,  
Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
– Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

*Бубн*

Бубнова Р.С.

*Подпись Р.С. Бубновой заверено*

*И.С. директора филиала*

*НИИ «Курчатовский институт» – НИЯР-ИХС*



*(А.В. Здравков)*