

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 специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертационная работа Василия Юрьевича Гришаева посвящена синтезу и исследованию кристаллохимии широкого ряда новых селенитов. Актуальность работы, ее теоретическая и практическая значимость обусловлены набором разнообразных свойств, которыми обладают минералоподобные селенсодержащие материалы. Результаты, полученные автором в ходе исследования кристаллических структур новых соединений, включены в банк структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) и существенно расширяют информационную базу по кристаллохимии этих групп соединений. Кроме того, нужно отметить, что изучение соединений селена в положительных степенях окисления (что соответствует условиям окружающей среды) является актуальным и с более общей точки зрения – в связи с важной биологической ролью этого элемента. Синтез новых селенитов, содержащих различные катионы и анионы, позволяет понять особенности поведения Se в различных природных и техногенных системах.

Научная новизна работы не вызывает сомнения – автором синтезированы 24 новых соединения, расшифрованы их кристаллические структуры и выявлены 12 новых структурных типов. Несомненно, впечатляет и является достоинством диссертации огромный объем выполненной автором экспериментальной работы и разнообразие изученных соединений. Все инструментальные исследования проводились с использованием современной приборной базы. По теме работы опубликовано 7 статей в авторитетных международных журналах.

Диссертация состоит из введения, краткого литературного обзора и трех глав, в которых изложены собственно результаты работы диссертанта – кристаллохимические особенности синтезированных им соединений. Все главы построены сходным образом: сначала излагается методика синтеза, затем описание монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента и кристаллических структур синтезированных соединений.

Литературный обзор (глава 1) включает два параграфа. Первый называется «Геохимия и минералогия селена». Здесь можно сделать довольно много частных замечаний относительно отдельных неточностей и не слишком удачных формулировок, но главное даже не в этом. Этот параграф, занимающий всего две страницы и представляющий собой краткий набор отрывочных сведений о селене как химическом элементе, некоторых его минералах и условиях их образования, вряд ли отвечает такому общему названию. Он в целом кажется неудачным и, в общем-то, не обязательным (во всяком случае, в таком виде) для данной работы, представленной на соискание степени в области химических, а не геолого-минералогических, наук. Второй параграф называется «Кристаллохимия селена». Эта область автору явно ближе, но и здесь название, наверное,

могло бы быть более конкретным – ведь речь в нем идет только о кристаллохимии соединений селена в степени окисления +4. Не очень понятно и присутствие в данном параграфе сведений о свинце и меди.

Глава 2 (наибольшая по объему) содержит описание синтеза и результатов кристаллохимических исследований очень разнообразных соединений: двух модификаций $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$, серии кислых селенитов с катионами различных переходных металлов, органическими катионами, анионами Cl^- , Br^- , NO_3^- , а также соединений, содержащих селенистую кислоту. Объем выполненной автором экспериментальной работы и невероятное разнообразие полученных соединений впечатляет, однако оно же делает чтение этой главы наиболее трудным. Иногда автор это затруднение усугубляет – например, на с. 29 пишет, что данные по соединениям с катионом pipH_2^{2+} , приведены в таблице 2.5, а они приведены в табл. 2.6; в названии параграфа 2.2.3 (с. 32) указаны соединения не только с enH_2^{2+} , но и с pipH_2^{2+} , а это не так. В этой главе лишь для одного из синтезированных образцов – $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II – автор приводит ИК-спектр. Из краткого описания остается неясным, почему это сделано только для этого соединения и какую дополнительную информацию это позволило получить? Второй вопрос касается двух кислых селенитов кадмия – $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $(\text{pipH}_2)[\text{Cd}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$. Какие отличия в условиях проведения синтеза привели к получению безводной и гидратированной форм?

В Главе 3 объектом исследования являются гидратированные средние селениты свинца с дополнительными анионами (селенит-нитрат и перренат-селенит), а также перренат-фосфит. Первый вопрос по этой главе повторяет предыдущий вопрос, связанный с проведением синтеза. На с. 64 автор пишет, что новое соединение $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является вторым по счету селенит-нитратом свинца, после описанного в литературе безводного соединения $\text{Pb}_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)_2$. Какие условия (например, температура, давление, скорость смешения растворов, длительность созревания осадка и т.д.), с точки зрения автора, являются определяющими факторами для получения безводного или гидратированного соединения? Возможен ли переход с течением времени одной формы в другую, стабильную? Второй вопрос связан с проведением рентгенофлуоресцентного микроанализа. Для этого и некоторых других синтезированных соединений сказано, что анализ не выявил “наличия элементов с атомным номером больше 11 (Na), кроме тех, которые входят в формулу соединения”. Но хотелось бы более детальной информации. Например, соотношение Se и Pb для образца $\text{Pb}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – насколько оно соответствует стехиометрическому? Третий вопрос касается ИК-спектров перренат-селенита и перренат-фосфита свинца (рис. 3.6). Проявляются ли на них различия в двух молекулах воды OW1H_2 и OW2H_2 , о которых говорится при описании кристаллической структуры на с. 53?

Глава 4 посвящена изучению безводных селенитов некоторых переходных и тяжелых металлов. Как и в первой главе, здесь автором синтезирован широкий круг разнообразных соединений: селенит-бромид меди и кадмия, селенит-диселенит-хлорид висмута (который, наверное, не вполне вписывается в тему диссертации, т.к. висмут имеет степень окисления +3?), несколько селенитов свинца и меди с дополнительными бромид- и хлорид-анионами.

К сожалению, не могу не отметить, что текст диссертации в целом написан несколько небрежно – встречаются опечатки, стилистические погрешности и т.д.; это несколько снижает общее благоприятное впечатление от работы.

Вопросы и замечания, сформулированные выше, не влияют на полученные автором результаты; они носят скорее уточняющий или рекомендательный характер. По постановке задач, объему и высокому уровню проведенных исследований, представленная работа, несомненно, соответствует уровню кандидатской диссертации. Василий Юрьевич Гришаев продемонстрировал при ее выполнении очевидные способности химика-синтетика и владение современными методами кристаллохимии.

С учетом всего вышесказанного полагаю:

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.

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/доктора (выбрать) 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.

Член диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук,
доцент, профессор кафедры геохимии
Института наук о Земле СПбГУ



Чарыкова М.В.

04.01.2025