

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»

Диссертационная работа Гришаева В.Ю. посвящена решению актуальной научной задачи – направленного синтеза и кристаллохимического исследования новых соединений на основе четырехвалентного селена. Синтезированы и изучены разнообразные селениты, содержащие галогены, катионы двухвалентного свинца и таких переходных металлов, как медь. Получен ряд новых соединений с Se(IV), содержащих протонированные органические молекулы. Все полученные новые соединения могут быть разделены на 4 семейства. При синтезе ряда новых соединений диссертант моделировал условия образования родственных структурно минеральных фаз в природных геологических обстановках. В дополнение к очень подробному кристаллохимическому анализу Гришаевым В.Ю. проанализированы инфракрасные спектры и сигнал ГВГ (не для всех соединений). Для всех представленных в работе соединений получены достоверные результаты решения кристаллических структур с низкими факторами расходимости и других параметров уточнения.

Показано, что характерным кристаллохимическим фактором новых соединений, полученных в работе, является неподеленная электронная пара Se^{4+} . Этот фактор является ответственным за образование особых структурных полостей в кристаллических архитектурах новых соединений.

Интересным минералогическим аспектом работы является уточнение кристаллической структуры минерала сарабуссита - необычного селенит-хлорида свинца и меди. Только основные структурные особенности были определены для этого минерала методами электронной дифракции больше 10 лет назад. Исследования синтетического аналога сарабуссита позволили Гришаеву В.Ю. уточнить смешаннолигандную координацию двухвалентной меди и отнести ее к новому, не описанному ранее, типу.

Новизна работы является очевидной и подробно изложена в вводной главе диссертации. Установлено 11 новых структурных типов, не имеющих аналогов среди минералов и синтетических соединений. Еще 10 новых соединения являются изоструктурными уже известным и описанным в литературе. В тексте подробно дается синтез новых соединений, а для целого ряда соединений приводятся практически важные свойства (сигнал ГВГ, например). Такое количество новых структурных данных является серьезным вкладом в Неорганическую кристаллохимию.

Защищаемые положения хорошо обоснованы. В первую очередь, практически все результаты, изложенные в работе, опубликованы в классических рецензируемых изданиях кристаллографического профиля (семь статей), что дополнительно подтверждает достоверность исследований. Структурные данные депонированы в базы данных, да и в самой работе приводятся необходимые таблицы для оценки представленных структурных экспериментов.

Относительно вопросов и замечаний:

1. Сами формулировки защищаемых положений довольно громоздки, но это достаточно типично для работ в области структурной химии и минералогической кристаллографии.
2. Во втором защищаемом положении неочевидно, почему отсутствие галоген-ионов в структурах гидратированных селенитов свинца приводит к слабо асимметричной координации катиона Pb^{2+} , так как речь идет об оксоосолях Pb^{2+} , где координация свинца должна быть сильно асимметричной из-за наличия дополнительных атомов кислорода в координационной сфере Pb^{2+} .
3. В качестве небольших недочетов следует отметить использование диссертантом устаревшего термина “тепловые параметры” вместо одобренного союзом кристаллографов термина “параметры атомных смещений”. Кроме того, форма таблиц, содержащих параметры уточнения кристаллических структур не стандартизирована, например далеко не везде приведена область по θ , по которой проведено уточнение. Диссертанту следует обратить на это внимание на защите, и привести области для всех соединений.

4. Что такое “ручное уточнение” в понимании Василия Юрьевича? Такой термин встречается в работе.

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.

Член диссертационного совета
профессор каф. кристаллографии
Института наук о Земле,
доктор геолого-минералогических наук



Филатов С.К.

10.01.2025