

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Шванской Ларисы Викторовны 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 синтезу, рентгеноструктурным и спектроскопическим исследованиям, а также сравнительному кристаллохимическому анализу соединений, относящихся к классу селенитов с катионами тяжелых металлов. Многие представители этого класса обладают потенциальными технологическими свойствами, среди которых нелинейно-оптические, каталитические, ионно-обменные. Что делает значимой и актуальной информацию о новых полученных соединениях не только с фундаментальной точки зрения – обогащения области структурной химии, но и важно с практической точки зрения для развития материаловедческого направления. Является ценным, что при синтезе новых соединений Василий Юрьевич использовал методы, имитирующие природные процессы образования селенитов в fumarолевых зонах и зонах окисления рудных месторождений. Это позволило в том числе получить минералогически вероятные фазы и в частности минералоподобный, хлор-бромидный аналог редкого минерала саррабусита, для которого была установлена необычная координация для катионов меди,  $\text{Cu}^{2+}$ .

Научная новизна работы является очевидной: синтезировано 24! новых соединения с катионами четырехвалентного селена, из которых одно является синтетическим аналогом минерала. Расшифрованы кристаллические структуры всех новых соединений и выявлены 12 новых структурных типов. Полученные кристаллохимические данные являются существенным вкладом в химию неорганических соединений.

Представленные результаты и их обсуждение подтверждают и обосновывают положения, выносимые на защиту. Достоверность же полученных в работе данных, выводов и обобщений обусловлена использованием комплекса современных экспериментальных методов исследования кристаллических веществ, включающего монокристалльную и порошковую рентгеновскую дифракцию, рентгеноспектральный микроанализ для определения элементного состава исследуемых кристаллов, инфракрасную спектроскопию пропускания. Достоверность также подтверждается количеством и качеством опубликованных работ по теме диссертации. Всего опубликовано 7 статей в журналах, входящих в список ВАК и международные системы цитирования Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

При прочтении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. При описании кристаллических структур полиморфных разновидностей  $((\text{Na}/\text{K})\text{Cl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$  достаточно подробно описаны структурные особенности обсуждаемых фаз: искажение координационных полиэдров, взаимодействие слоевых фрагментов и т.п. Однако отсутствует элементарная информация о параметрах э.яч. изоструктурного фазе  $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -II, калиевого аналога. Эта информация является необходимой при сравнении кристаллических структур и позволила бы более наглядно видеть искажение кристаллической структуры в целом при замещении щелочных катионов.

2. На стр. 23 при объяснении факта неуспешной попытки получения смешанных кристаллов  $((\text{Na},\text{K})\text{Cl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III говорится, что «система на основе хлорида натрия представляется наиболее структурно универсальной». Не понятно, что здесь имеется ввиду под «универсальностью» кристаллической структуры. Кристаллы  $(\text{NaCl})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ -III были получены методом термического испарения. Как считает

диссертант, возможно ли, что попытка получения смешанных кристаллов была бы удачной при увеличении скорости испарения раствора, т.е. создания более критических условий?

3. Стр. 28. Не корректно указана программа с помощью которой расшифрованы кристаллические структуры серии соединений  $(enH_2)[M(HSeO_3)_2X_2]$ . «Структуры были решены прямыми методами с использованием программного обеспечения WinGX версии 2020.1 (Глазго, Великобритания) (Farrugia et al., 1999)». WinGX - оболочка, включающая комплекс программ. В которой программами для расшифровки являются: SHELX, SIR-92, SUPERFLIP.

4. Поскольку большое внимание при описании кристаллических структур уделено водородным связям, целесообразно было при их описании пользоваться терминологией, характеризующей силу водородных связей, например, согласно работам: Jeffrey, G. A., & Jeffrey, G. A. (1997). An introduction to hydrogen bonding: Oxford university press New York. 12; Steiner, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1), 48-76.

5. Приведенные дифрактограммы на рис. 57 для образцов  $Pb_2(ReO_4)_2(HPO_3)(H_2O)_2$  и  $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3)(H_2O)_2$  малоинформативны, так как содержат экспериментальные данные (без теоретического профиля) и положения брэгговских пиков. Беглый анализ позволяет судить о наличии примесных пиков для  $Pb_2(ReO_4)_2(SeO_3)(H_2O)_2$ , которые следовало бы упомянуть, если уж сами дифрактограммы приведены.

6. Впечатляет замеченное автором сходство кристаллических структур  $\beta$ - $CdSeO_3$  и  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  и весьма удачна на основе этого схема поэтапного превращения структуры селенита кадмия в селенит бромид кадмия и меди со структурой типа «гость хозяин». В связи с этим возникает вопрос: возможна ли обратная трансформация структур вышеупомянутых соединений? И при каких условиях?

7. С чем связаны высокие факторы достоверности при уточнении кристаллической структуры  $Bi_5(Se_2O_5)(SeO_3)_5Cl_3$ . В описании получения экспериментальных данных представлена очень скудная информация: отсутствуют данные о качестве, размерах кристалла, каким образом учитывалось поглощение, R-фактор усреднения рефлексов, какие программы использовались при решении и уточнении кристаллической структуры?

8. При описании кристаллической структуры  $Pb_8Cu(SeO_3)_4Br_{10}$  указывается, что атомы меди находятся в редкой конфигурации по кислороду [4+4]. На каком основании выделен подобный полиэдр? Удаленные расстояния соответствуют значениям 2.967 Å. Так что, похоже, атомы меди имеют обычную квадратную координацию, например, такую же, как и в работе [Yakubovich et al., 2008], которая и цитируется автором для подтверждения наличия якобы необычной координации. В таблице 8 приложения приведены данные расчета баланса валентных усилий, но для какой координации не ясно.

9. Одним из наиболее ценных достижений автора является получение и установление кристаллической структуры смешанного бром-хлорного аналога минерала саррабусита. Ранее для  $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$  была установлена только модель кристаллической структуры, уточненная до фактора расходимости 30%, ввиду отсутствия качественных кристаллов. Диссертанту удалось уточнить структуру синтетического аналога до R-фактора 2.6%, привести качественные геометрические характеристики. Огорчило описание кристаллической структуры  $Pb_5Cu(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$  и ее изображение, приведенное на рис. 4.13, которые не дают представления о строении и взаимодействии подсистемы, образованной катионами меди, с другими структурными фрагментами. Это соединение представляет интерес для исследования низкоразмерного магнетизма. В заключении также сказано: «Пока не удалось получить чистый бромидный аналог саррабусита, что, возможно, связано со стабилизирующей ролью хлора в этой кристаллической структуре». Осуществлялись ли попытки синтеза полного аналога саррабусита? Судя по этой фразе его получение может быть легко осуществимо.

10. На мой взгляд определение «минералоподобные» в названии работы и третьем защищаемом положении было бы уместнее заменить на «минералогически вероятные». Из пяти упоминаемых соединений только  $Pb_5Cu(SeO_3)_4(Br,Cl)_4$  может являться минералоподобным, ввиду его структурной близости с минералом саррабуситом. Для остальных новых соединений не приведено данных о связи структур или структурных фрагментов с таковыми для минералов.

Приведенные вопросы и замечания не снижают научную ценность представленной диссертации и ее общую положительную оценку. Работа Гришаева В.Ю. является завершенным научно-квалификационным исследованием, которое имеет высокий уровень научной и практической значимости, а также оригинальность подходов к синтезу новых селенитов металлов и совокупность новых кристаллохимических данных, что, безусловно, подтверждает квалификацию автора, как соответствующую уровню кандидата химических наук.

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. 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

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

 Шванская Лариса Викторовна



 *М.Г. Вебер* заверяю  
канцелярией геологического ф-та

**М.Г. Вебер**