

## 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»

В диссертационной работе Гришаева В.Ю. рассматривается кристаллохимия новых соединений с селеном с кристаллическими архитектурами, родственными некоторым минералам из зон окисления и фумарол вулканов. Работа вносит серьезный фундаментальный вклад в неорганическую и структурную химию селена.

Актуальность работы В. Ю. Гришаева заключается в рассмотрении феномена «неподеленной электронной пары» и ее влиянии на структурные особенности новых соединений. Сочетание катионов с неподеленной электронной парой, анионов галогенов или нитратной группы зачастую приводят к образованию пористых, нецентросимметричных и/или низкоразмерных структур, что может быть использовано для создания материалов с нелинейными оптическими, ионно-обменными и сорбционными свойствами. При добавлении в состав магнитно-активных катионов велика вероятность проявления интересных магнитных свойств. Моделирование условий образования селенитов в зонах окисления и в фумаролах окислительного типа при синтезах новых соединений позволяют уточнить физико-химические условия образования минералов, содержащих селен, в природных условиях.

Главным достоинством работы является обилие новых великолепно охарактеризованных кристаллических структур, разделенных диссертантом на группы. Исследовано 4 отдельных семейства соединений, содержащих катион  $\text{Se}^{4+}$ : i). гидроселениты, полученные кристаллизацией из сильноокислых

водных растворов; ii). селениты и изоструктурные им новые фосфиты свинца; iii). новые селениты свинца, меди, висмута и кадмия, полученные методом химических газотранспортных реакций в кварцевых трубках; iv). «неорганические полимеры», содержащие электронейтральные молекулы селенистой кислоты. У одного нового селенита количественно охарактеризован сигнал ГВГ, свидетельствующий о нелинейной оптической активности.

Положенный в основу диссертации фактический материал обширен и представлен двенадцатью новыми структурными типами. Результаты исследований нашли отражение в 7 статьях, опубликованных в зарубежных и отечественных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, а также доложены на 4 международных и Всероссийских конференциях и совещаниях.

Не оставляет сомнения достаточный объем фактических данных и научный уровень анализа при обосновании достоверности защищаемых положений: они безусловно могут быть приняты. Все защищаемые положения базируются на многоплановых результатах исследований, полученных автором в ходе лабораторных экспериментов с помощью современных методов исследования вещества.

В заключение, несколько вопросов и замечаний по содержанию работы:

1. Выводы по работе представляют собой преимущественно перечисление результатов, без их объединения в формате единого заключения. Может диссертант сформулировать таковое?
2. Нелинейно-оптические свойства подтверждаются экспериментальными измерениями только для одного соединения. Для остальных сделаны только предположения. Чем подтверждает диссертант правильность выбора нецентросимметричных пространственных групп при расшифровке кристаллических структур некоторых новых соединений?

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, 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  
Доктор химических наук  
член-корреспондент РАН



Тананаев И.Г.