

УТВЕРЖДАЮ
Директор Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
д.х.н. А.А. Трифонов



2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Усольцева Андрея Николаевича на тему: «Галогенидные и полигалогенидные комплексы висмута и теллура: синтез и физико-химические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Работа А.Н. Усольцева посвящена исследованию строения и свойств солей органических катионов с галогенидными и полигалогенидными комплексами. Выбранная тема является весьма актуальной, поскольку на данный момент существует значительный научный фундаментальный интерес к исследованию так называемых «галогеновых» связей. С другой стороны, огромный практический интерес к галогеновым комплексам обусловлен их использованием для создания солнечных батарей «перовскитного» типа.

Диссертационная работа изложена в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы.

Сформулированные выводы обоснованы и соответствуют полученным результатам. Общее содержание диссертационной работы и все основные выводы в полной мере представлены в автореферате.

С методологической и технической точки зрения работа выполнена очень грамотно с использованием разнообразных физико-химических методов исследования, в частности рентгеноструктурного, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, а также спектроскопии ИК и диффузного отражения при различных температурах. Полученные результаты аккуратно и подробно описаны в тексте диссертации, поэтому их достоверность не вызывает сомнений. Результаты опубликованы в пяти научных статьях в ведущих тематических журналах (*CrystEngComm*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *J. Mater. Chem. A* и др.), а также представлены в виде докладов на российских и международных конференциях.

С научной точки зрения одним из наиболее значимых достижений является проведенный автором систематический анализ строения полигалогенид-теллуратных комплексов, в том числе смешанного типа $[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)$. Показано, что термическая стабильность полигалогенидных комплексов теллура при замене мостикового фрагмента Br_2 на I_2 увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Кроме того, показано, что природа катиона не оказывает влияния на термохромные свойства иодовисмутатов(III) и бромотеллуратов(IV), а ключевым фактором является отношение Vi/I или Te/Br , соответственно.

Полученные результаты и выводы диссертационной работы представляют интерес для исследователей, специализирующихся в области химии галогенидных комплексов и материалов для солнечных батарей. Они могут быть использованы в исследованиях, проводимых в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), Московском

государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете и других научных организациях.

В работе отсутствуют сколь-нибудь существенные недостатки. Однако, с научной точки зрения есть вопросы, которые не освещены в диссертации и которые было бы интересно и полезно обсудить в ходе защиты:

1. Одной из важных целей работы является накопление объема структурных данных для установления корреляций между строением органического катиона и структурой образующихся галогенид- или полигалогенидных комплексов. Однако, было бы полезно проанализировать, насколько возможны такого рода корреляции в принципе, учитывая, что кристаллическая упаковка в данном случае определяется большим количеством слабых взаимодействий. Известны ли какие-либо подобные корреляции для других родственных классов соединений, например, для органических полигалогенидов или, в более общем виде, солей органических катионов со сложными неорганическими анионами?
2. Насколько надежно воспроизводятся полученные кристаллические фазы? При каких отклонений от соотношения исходных реагентов начинает образовываться другая кристаллическая фаза или смесь фаз? Если полученные кристаллы растворить и подвергнуть повторной кристаллизации – будет получена та же фаза или другая?
3. В большинстве случаев соединения в работе получают кристаллизацией из раствора и выход продуктов колеблется в рамках 50–80%. Если продолжить кристаллизацию (постепенным упариванием маточного раствора или добавлением осаждающего растворителя) можно ли увеличить выход до практически количественного или с какого-то момента начнет образоваться другая кристаллическая фаза?

В целом можно заключить, что содержание диссертационной работы А.Н. Усольцева соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе». По актуальности, научному уровню проведенных исследований, новизне и значимости полученных результатов, личному вкладу автора диссертация полностью соответствует критериям, установленным п.9–14. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции от 01.10.2018). Таким образом автор работы А.Н. Усольцев заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на коллоквиуме лаборатории № 102 Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН 10 апреля 2019 года.

Доктор химических наук, Старший научный сотрудник
Лаборатории пи-комплексов переходных металлов (№102)
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Перекалин Дмитрий Сергеевич

11.04.2019

119991, Москва, ул. Вавилова 28,

телефон: +7-499-135-9378, email: dsp@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. Перекалина Д.С. заверяю.

*Учредитель секретарь
ИИЭОС РАН*

Тулакова Е.Н./