

**Отзыв официального оппонента на диссертацию Сергея Александровича Адонина :
«Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные
производные: синтез, строение и свойства»**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Значительный интерес к галогенметаллатам постпереходных элементов – Pb(II), Sb(III), Bi(III), Te(IV)) в последние годы обусловлен появлением возможности использования иодидных комплексов Pb(II) в качестве светопоглощающих компонентов солнечных батарей (“солнечные батареи перовскитного типа”). Несмотря на достаточно высокую эффективность, серьезной проблемой остается их невысокая устойчивость к фотодegradации. Таким образом, актуальной задачей является поиск и изучение альтернативных галогенметаллатов постпереходных элементов для фотовольтаических устройств. Помимо этого, в современной литературе описаны и другие физико-химические свойства галогенометаллатов (в частности, фотохромизм, люминесценция, пьезо- и сегнетоэлектрические эффекты, сольватохромизм), представляющие интерес при создании сенсоров и функциональных материалов. Следует отметить также бурное развитие химии нековалентных связей в последнее десятилетие, позволившее развить новые подходы к пониманию природы взаимодействий в конденсированном состоянии, биосистемах, созданию функциональных материалов и медицинских препаратов.

С учётом вышеизложенного, тему диссертации, представленную к защите С.А. Адониним, следует признать актуальной.

Диссертация С.А. Адонина состоит из введения, трех разделов, заключения, выводов и списка литературы (321 пункта). Диссертацию иллюстрируют 114 рисунков, она содержит 35 таблиц и изложена на 256 страницах.

Во введении лаконично сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В первом разделе, вместо обычного многостраничного литературного обзора, кратко перечислены немногочисленные обзоры по химии галогенометаллатов и отмечается, что к моменту начала работы не существовало достаточно общего и современного обзора о структурных типах галогенидных комплексов постпереходных элементов, их ключевых физико-химических свойствах, что побудило автора опубликовать результаты анализа имеющейся литературы в виде трех обзорных статей, ссылки на которые и предлагаются читателю вместо традиционного литературного обзора.

Во втором разделе описаны собственно результаты автора по синтезу, структурным, спектроскопическим, термо- и квантовохимическим исследованиям галоген- и полигалогенметаллатов. Далее следует заключение, выводы и экспериментальная часть, содержащая описание методик измерения физико-химических свойств, синтеза и аналитические данные новых соединений.

Диссертация С.А. Адонина выполнена в лучших традициях новосибирской школы неорганической химии. Работу отличает новаторский подход к, казалось бы, хорошо известным типам соединений, большой объем четко систематизированных данных о синтезе, термохимических, структурных энергетических характеристиках для более чем ста новых галоген- и полигалогенометаллатов.

Основные результаты всестороннего исследования галогенидных комплексов элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидов, представленные в диссертационной работе, можно обобщить в следующем:

- 1) синтезировано около ста галогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура с катионами алкиламмония, производными N-гетероциклов. Строение подавляющего большинства новых соединений изучено методом РСА, что позволило классифицировать их, наряду с известным, по структурным типам, многие из которых (в частности, полигалогениды висмута) выявлены впервые;
- 2) при изучении реакций в системах типа « $[MX_6]^{n-} + nHX + \text{cation}X_n + \text{дигалоген}$ », где $M = \text{Sb, Bi(III), Te(IV)}$, $X = \text{Cl, Br, I}$, дигалоген = Br_2, I_2 ; выявлены реакции, ведущие к образованию полигалогенид-содержащих комплексов;
- 3) с учетом перспективности данного класса соединений для создания фото-активных материалов, систематически исследованы такие важные физико-химические свойства полученных соединений как термическая стабильность, спектры поглощения, термохромизм, люминесценция;
- 4) с использованием современных расчетных методов изучена супрамолекулярная агрегация металлгалогенидов и их полигалогенных производных за счет галогенных связей типа $X \cdots X$ ($X = \text{Cl, Br, I}$);
- 5) изучены корреляции между условиями образования, кристаллическим строением продуктов и их физико-химическими свойствами.

В целом, выносимые на защиту положения, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость не вызывают у оппонента существенных замечаний.

С практической точки зрения, результаты работы представляются важными для направленного создания новых перспективных сенсоров и материалов для фотовольтаических устройств.

Диссертационная работа логично выстроена, доступно изложена и легко читается.

По представленной диссертации у оппонента имеются замечания частного и общего свойства:

Частные замечания:

Имеются отдельные неточности в определениях:

- 1) Наряду с традиционными тетраалкиламмонийными катионами, на стр. 165 упоминаются и некие «полиалкиламмонийные катионы».
- 2) Определенная избыточность присутствует в словосочетании «супрамолекулярные контакты».
- 3) На стр. 157, анализируя публикационную активность одного из цитируемых в тексте диссертации исследователей химии тяжелых халькогенов, автор делится своими опасениями за его судьбу: «хотелось бы верить, что столь стремительное прекращение карьеры было связано с выходом на заслуженный отдых и последующему гедонистическому времяпровождению, к которому располагает размер норвежских пенсий, а не с более трагичным исходом, от которого, к сожалению, не застрахован ни один химик-синтетик...»

Кажется, что уместнее определить такое прекращение карьеры не как «*стремительное*», а как «*внезапное*».

Кроме литературных отступлений, в описании результатов иногда встречаются предположения автора, с которыми, и без того интересный текст, становится еще более увлекательным. К сожалению, они не подтверждаются ссылками или экспериментально, и по своей логике просто допускают возможно существования ситуации, обратной или отличной от только что сформулированной автором:

- 1) Стр. 177. «для некоторых катионов наблюдается образование полииодидных, но не полибромидных производных (**K5**). *Можно предположить*, что возможна и обратная ситуация»;
- 2) Стр.111 *«можно предположить, однако*, что для некоторых катионов это может приводить к образованию комплексов со структурами иного типа».
- 3) Стр. 31 *«Можно предположить*, что такие закономерности могут быть найдены, например, применением алгоритмов анализа bigdata к большим массивам кристаллографических данных, однако на данном этапе утверждать, что эта задача решается в принципе, нельзя».

Обширные фрагменты, формально относящиеся скорее к литературному обзору, встречаются в разделах, посвященных результатам. Но следует признать, что при этом они органично вписываются в обсуждение и вполне уместны.

Учитывая большое число новых соединений представленных в работе (более ста), в отсутствие единой таблицы, бывает сложно «вычислить» структуры по их кодовым обозначениям соединений, даже с поправкой на удачную классификацию и перечисление всех новых соединений в экспериментальной части. Подобная таблица (гиперссылки в электронном варианте, или любой другой способ быстро понять по кодовому обозначению о какой структуре идет речь) - это скорее субъективное пожелание, чем объективное замечание, особенно если соотнести возможный размер такой таблицы (для 99 соединений!) с разумными ограничениями по объему печатной работы.

В качестве основного общего замечания по существу представленной работе следует отметить отсутствие анализа направленности и типа галогенных связей. В обсуждаемых структурах металлгалогенидов и их полигалогенидных производных встречаются оба основных типа галогенных (и халькогенных) связей (т.н. type I и type II), и учитывая большой объем структурных и квантовохимических данных, такой анализ мог бы не только прояснить характер связывания в отдельных случаях, но и установить более общие структурные закономерности. Это было бы полезно как для описания конкретных типов полигалоген металлатов, так и для лучшего понимания природы галогенной связи как таковой.

Перечисленные замечания не затрагивают основные выводы и итоги работы. Представленные выводы являются результатом добросовестно и на высоком уровне проведенных экспериментов, расчетов, тщательной систематизации и анализа полученных данных в сопоставлении с имеющимися в литературе. Автореферат диссертации и публикации по теме работы полностью отражают ее основное содержание. Материалы диссертации представлены в трех обзорах и 36 статьях в рецензируемых (и индексируемых Scopus и Web of Science) отечественных и зарубежных научных журналах.

Диссертация Сергея Александровича Адонина «Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства». соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства». по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, в последней редакции от 21.04.2016 №335), а её автор, Адонин Сергей Александрович, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки).

Ведущий научный сотрудник лабораторией химии обменных кластеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
доктор химических наук по специальности
02.00.01 - неорганическая химия (химические науки)

Торубаев Юрий Валентинович



30 августа 2019 г.

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Телефон: +7 (495) 954-38-41, e-mail: torubaev@igic.ras.ru

