

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУН «Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН»
Федеральный научный центр
химии - корп. РАН

В.К. Иванов

«20» ноября 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» на диссертационную работу Коробейникова Никиты Алексеевича «**Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства**», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Коробейникова Никиты Алексеевича посвящена разработке подходов к синтезу полигалогенидных соединений Sn(IV), Sb(III), Bi(III), Se(IV) и Te(IV). Высокий интерес к галогенидным комплексам р-элементов, проявляемый научным сообществом в последние два десятилетия, обусловлен как их высоким структурным разнообразием, так и наличием у них практически полезных физических свойств, в частности, люминесцентных и фотокаталитических, а также потенциальной возможностью их применения в качестве фотовольтаических материалов. Характерной особенностью полигалогенидных соединений является наличие в их кристаллической структуре особого типа нековалентных взаимодействий – галогенной связи. Разработка химических подходов к тонкой настройке операционных параметров физических свойств полигалогенометаллатов (в частности, ширины запрещённой зоны) посредством управления энергетикой и геометрией галогенных связей методами инженерии кристаллов является одним из «перегретых» научных направлений. Таким образом, **актуальность**

диссертационной работы Коробейникова Никиты Алексеевича вполне обоснована и находится в поле важных фундаментальных исследований современной неорганической химии.

В результате проведения систематического экспериментального исследования Н.А. Коробейниковым найдены пять новых структурных типов, ранее не встречавшихся в химии полигалогенметаллатов, что безусловно является важным вкладом в развитие синтетической и структурной неорганической химии. Разработаны оригинальные подходы, позволившие получить обширную серию полииодо-бромостаннатов(IV) и полибромобромостаннатов(IV). Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы полихлорид-хлорометаллатные соединения олова(IV), свинца(IV), висмута(III) и селена(IV). Всё это составляет **научную новизну** диссертационной работы Н.А. Коробейникова.

Теоретическая и практическая значимость.

Диссертация Н.А. Коробейникова представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, позволяющих существенно расширить возможности синтеза стабильных полигалогенидных комплексов Sn(IV), Sb(III), Bi(III), Se(IV) и Te(IV), так и с точки зрения вероятного практического применения этих соединений для создания экспериментальных фотовольтаических устройств.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 8 таблиц и 106 рисунков, список литературы включает 259 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цель и задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, разъясняет методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения, сообщает о своём личном вкладе, степени достоверности результатов работы и публикациях.

Автор основательно подошел к анализу литературных данных по теории и истории галогенной связи, потенциальным областям применения соединений с галогенной связью и по строению полигалогенидных соединений висмута, сурьмы, селена, олова и теллура. Все эти важные вопросы освещены в **литературном обзоре**.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся

необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы. Методики проведения всех экспериментов по синтезу комплексных соединений описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Индивидуальность и фазовая чистота большинства соединений надёжно подтверждена при помощи элементного анализа и рентгенофазового анализа.

В разделе «**Обсуждение результатов**» проанализированы особенности разработанных синтетических подходов к получению новых соединений, осмыслены результаты структурных исследований, представлены данные квантово-химических расчётов, а также результаты исследования спектральных свойств и термической устойчивости.

В разделе «**Заключение**» подведены основные итоги диссертационного исследования.

В разделе «**Основные результаты и выводы**» представлены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Н.А. Коробейникова не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза координационных соединений, изучению их физических свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, вопросы и комментарии**:

1. Анализ значительного массива литературных данных, проведённый в главе 1 диссертационной работы, не заканчивается никаким выводом. Основываясь на результатах проведённого анализа, было бы логично более строго обосновать постановку цели и задач исследования, сформулированную во введении к диссертационной работе.
2. В экспериментальной части диссертационной работы при описании процедур синтеза многих соединений диссертантом используется фраза: «При частичном упаривании раствора образуются кристаллы...».

Выращивание пригодных для РСА монокристаллов является очень важным этапом в работе химика-синтетика. В связи с этим следовало конкретизировать степень упаривания реакционных растворов. Например, 1/3 от общего объёма и 3/4 от общего объёма будут считаться частичным упариванием, однако, разница между двумя этими значениями весьма существенна. Следует дополнительно отметить, что из описания методик синтеза можно понять, что упаривание растворов в большинстве случаев происходило естественным образом (из открытой посуды при комнатной температуре), тем не менее, следовало сформулировать это явным образом.

3. Тексты диссертации и автореферата содержат значительное число опечаток, несогласованных предложений и других технических ошибок, мешающих адекватному восприятию смысла проделанной работы.
4. На с. 65 диссертационной работы указано: «Все квантовохимические расчёты (single-point calculations) были основаны на теории функционала плотности (DFT). В качестве начальных координат атомов были взяты данные рентгеноструктурного анализа». Тем не менее, из анализа дальнейшей информации складывается впечатление, что расчёты были выполнены для относительно небольших групп атомов, «вырезанных» из кристаллической структуры, которая представляет собой бесконечную супрамолекулярную сеть. Известно, что такой подход может приводить к систематическим ошибкам.
5. Значительный массив данных, полученный в результате проведения квантово-химического исследования топологии распределения электронной плотности взаимодействий галоген...галоген не позволил выявить никаких корреляций по типу «структура-свойство». При этом, совершенно не очевидно по какой причине представлению материала квантово-химических расчётов в диссертации уделено достаточно много места.
6. В случае пиридиновых катионов может наблюдаться перенос заряда с аниона на π^* (разрыхляющую)-орбиталь катиона. Такие взаимодействия могут характеризоваться энергиями, сравнимыми с галогенными или даже водородными связями. Тем не менее, в работе совершенно не анализируются особенности контактов углерод...галоген между органическими катионами и галогенметаллатами.
7. В рамках данного диссертационного исследования проделана серьёзная работа по определению значений ширины запрещённой зоны ряда

галогенидных комплексов. В качестве попытки систематизации этого массива данных автор ограничивается лишь одним комментарием общего плана (с. 117 диссертации): «Соединения обладают низкими значениями ширины запрещенной зоны и термической стабильностью, достаточной для перспективных применений в фотовольтаических элементах». Вместо этого хотелось бы увидеть попытку анализа причин, обуславливающих тот факт, что при сильно отличающихся кристаллических структурах, описанных в работе полигалогенидных соединений, ширины запрещённых зон подавляющего большинства из них укладываются в достаточно узкий диапазон значений.

Высказанные замечания не затрагивают сути большинства результатов, выводов диссертационной работы и положений, выносимых на защиту. От прочтения диссертационной работы остаётся общее положительное впечатление.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Н.А. Коробейникова является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Южно-Уральском государственном университете, МГУ им. М.В. Ломоносова.

Соответствие специальности «1.4.1. Неорганическая химия». Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): 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. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

По материалам диссертации опубликовано 12 статей в журналах «Inorganica Chimica Acta», «Inorganic Chemistry», «Journal of Cluster Science», «Chemistry – A European Journal», «CrystEngComm», «Molecules», «Polyhedron»,

«Mendeleev Communications», «Inorganics», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа «**Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства**» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Коробейников Никита Алексеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол №9 от 06 ноября 2024 г.).

Старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаёвский Станислав Александрович

20.11.2024 г.

119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН
+7(495)775-65-85 (доб. 4-02); sanikol@igic.ras.ru; info@igic.ras.ru

