

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Коробейникова Никиты Алексеевича «Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.**

Диссертационная работа Н.А. Коробейникова посвящена синтезу и изучению строения и некоторых свойств полигалоген-галогенметаллатов алкиламмонийных и пиридиниевых катионов. Исследованы соединения постпереходных металлов: олова, свинца, сурьмы, висмута, селена и теллура. Интерес к этим соединениям в обширном классе галогенметаллатов заключается в потенциальном применении этих соединений в качестве замены известных токсичных соединений свинца в перовскитных фотовольтаических устройствах. Работа построена стандартным образом и содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, результаты и выводы, список литературы.

Во введении описывается постановка задачи, актуальность и научная новизна, степень разработанности, приводится краткое описание методологии исследования, указан личный вклад автора и выносимые на защиту положения. В целом актуальность и значимость работы хорошо обоснована как с фундаментальной точки зрения, так и с практической: изучаемые полигалоген-галогенметаллаты дают богатый материал для исследования влияния галогенной связи на структуру и свойства кристаллических соединений. Галогенная связь играет роль в некоторых биологических процессах, позволяется в определенной мере управлять кристаллическими упаковками, создавать органические катализаторы и т. д., и таким образом находит применение как в биомедицине, так и в науке о материалах. В этом смысле представленная работа актуальна в контексте супрамолекулярной химии, то есть исследования надмолекулярной организации материи, которая в свою очередь оказывает влияние на свойства веществ, в том числе и практически значимые. Также, с практической точки зрения работа актуальна, поскольку создает основу для создания новых фотовольтаических устройств перовскитного типа, в которых токсичные соединения свинца заменяются на менее токсичные элементы.

Первая глава представляет собой обзор литературы и состоит из двух частей, логичным образом охватывающих два ключевых аспекта данной работы: понятие галогеновой связи и структурное разнообразие полигалогенметаллатов постпереходных металлов. Обзор литературы массивный, занимает 53 страницы и насчитывает около 140 источников. Первая половина обзора, посвященная галогенной связи, читается с большим интересом и описывает историю развития данной области, определение, свойства и приложения галогеновой связи. Во второй части обзора обсуждается структурное разнообразие полигалогенметаллатов. Эта часть составлена в фактологической манере, сводится к перечислению структурных типов и некоторых особенностей строения таких комплексов. Раздел дает детальное представление о строении соединений, с которыми автор имеет дело в своей работе. Не отрицая того факта, что автором собран и систематизирован большой литературный материал, следует признать, что этому разделу не хватает аспекта обсуждения и обобщения, а также некоторого заключения, подводящего итог проделанной работе с литературой.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводится описание разработанных синтетических протоколов для синтеза описываемых комплексов, а также описание использованных физико-химических методов анализа, которые включают РСА, РФА, КР-спектроскопию, электронную спектроскопию поглощения в режиме диффузного отражения, ТГА и элементный анализ. Также приводится описание примененных методов теории функционала плотности и анализа в теории атомов в молекулах (QTAIM). Синтетические протоколы весьма просты и читателю не составит труда их воспроизвести. Автор выполнил довольно большой объем экспериментальной работы. Стоит отметить, что автор приводит описание только тех экспериментов, в которых получались искомые полигалоген-галогенметаллаты, а в тех случаях, когда в разных экспериментах образуются соединения иного типа (чаще всего это, предположительно, простые галогенметаллаты без включения молекулярных галогенов в структуру), либо в результате синтеза не образовывались монокристаллы пригодные для РСА, объекты не изучались.

В третьей главе (обсуждение результатов) приводится описание полученных в ходе исследования результатов. Глава разделена на пять подглав, описывающие различные подклассы полученных соединений. Все подглавы построены одинаковым образом: краткое описание синтетического подхода – результаты РСА с обсуждением упаковок – данные РФА, КР-спектроскопии – термическая стабильность – оптические свойства – краткий анализ межмолекулярных взаимодействий на основании квантов химических расчетов. Синтез комплексов, как указано выше, довольно простой. Каждую подглаву

предварят короткий комментарий выбора условий синтеза. Вариация условий не проводилась, что оставляет вопрос об оптимизации условий открытым. Основная часть обсуждения касается кристаллических структур получаемых комплексов, с акцентом на вторичные взаимодействия в кристаллической структуре, в частности галогенные связи. Автором проделана серьезная работа по анализу молекулярного строения и кристаллических упаковок. Основное внимание уделено строению анионной части, влияние вариации катиона комментируется минимально. Более того, на иллюстрациях кристаллических структур практически не приводятся катионы, что несомненно следовало бы сделать. В первой подглаве, посвященной полииодо-иодвисмутатам и стибатам сделана попытка классифицировать полученные структуры по типам упаковочных мотивов, что добавляет ценности приведенному описанию. Было бы здорово привести подобную классификацию и для других групп соединений в остальных подглавах. Интересная находка – получение фаз состава иодвисмутат  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$  – три молекулы иода ( $\{[\text{Bi}_2\text{I}_9][\text{I}_2]_3\}^{3-}$ ), ранее не наблюдавшихся в подобных превращениях.

Фазовая чистота полученных соединений подтверждается данными РФА. Оценена термическая стабильность полученных соединений с помощью ТГ/ДСК. Показано, что комплексы разного состава обладают различной стабильностью. Можно выделить как высокостабильные фазы, которые претерпевают распад только при нагревании выше  $150^\circ\text{C}$ , фазы, которые начинают разлагаться уже при  $50^\circ\text{C}$ , так и совсем нестабильные, разлагающиеся уже при комнатной температуре в течение минут после извлечения из маточного раствора. Хотелось бы видеть некое обобщение полученных данные и выводы о влиянии состава на термическую стабильность соединений данного класса.

Данные спектроскопии КР доказывают наличие молекул галогенов в составе кристаллических фаз, а спектры диффузного позволили оценить ширину запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны полученных соединений, определенная таким методом, лежит в диапазоне 1.37 – 2.22 эВ. Во многих случаях данная величина сравнима с шириной запрещенной зоны иодоплюмбата метиламмония – стандартного материала для перовскитных солнечных батарей, и близка теоретически определенному оптимальному значению 1.34 эВ при котором достигается максимальная эффективность фотоэлемента.

Выводы о наличии галогенных связей, основанные на изучении особенностей кристаллических структур, автор подкрепляет данными квантово-химических расчетов, в первую очередь анализа распределения электронной плотности по теории атомов в молекулах (QТАИМ, теория Бейдера). С одной стороны, это стандартная методология описания нековалентных взаимодействий:

нахождение путей связывания (bond paths) и критических точек связей (3, -1) позволяет говорить о наличии взаимодействия. С другой стороны, теория атомов в молекулах получает достаточно много критики в сообществе (см. например R. Taylor, CrystEngComm, 2020, 22 (43), 7145–7151. <https://doi.org/10.1039/D0CE00270D>), поскольку часто критические точки связей находятся и в тех случаях, когда нельзя однозначно отнести определенные таким образом контакты к связывающим. В этих случаях хотелось бы видеть результаты других расчетных методов, таких как анализ натуральных орбиталей связей (NBO), что позволило бы более надежно установить характер взаимодействия. Однако, принимая во внимание экспериментальный синтетический характер работы, можно признать сделанные выводы достаточно обоснованными в рамках выбранной парадигмы.

В целом следует признать, что автор выбрал фактологическую манеру изложения, и диссертации не хватает аспекта обсуждения и обобщения. Многие детали остались вне текста, хотя их следовало обсудить и привести в явном виде. Например, остается за кадром обсуждение влияния катиона на упаковку и состава солей на термическую стабильность.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов физико-химического анализа, теоретическим анализом экспериментальных данных, и не вызывает сомнения. Высокий современный научный уровень исследования подтверждается уровнем отечественных и международных журналов, в которых опубликованы 12 статей, включающих результаты диссертационного исследования. Результаты работы прошли достойную апробацию в виде докладов на 12 конференциях.

При отсутствии принципиальных возражений к содержанию работы можно выделить следующие замечания:

- 1) Автору следовало строже подойти к употреблению термина «галогеновая связь». По определению IUPAC галогеновая связь — это энергетически выгодное (связывающее) взаимодействие основания Льюиса с электрофильным атомом галогена. В тексте автор разделяет сокращенные контакты I...I в кристаллических структурах на два типа: I тип с углом C-I...I близким к 180°, и II тип, с соответствующим углом около 90°. Первый тип автор в соответствии с современными представлениями относит к вынужденным контактам (эффектам упаковки), второй тип автор определяет как связывающие взаимодействия и относит к галогеновым связям. Однако на рисунках показаны сокращенные контакты, которые относятся к первому типу, но также называются галогеновыми связями. Таким образом не

понятно, считает ли автор контакты первого типа связывающими или вынужденными, и можно ли контакты первого типа отнести к галогенным связям, тем более что анализ QТАМ обнаруживает критические точки связей во всех случаях и не дает однозначного ответа на этот вопрос.

- 2) В экспериментальной части приводятся данные элементного анализа полученных соединений, однако результаты анализа отсутствуют для некоторых экспериментов. Из обсуждения результатов следует, что в некоторых случаях полученные фазы быстро разлагаются вне маточного раствора уже при комнатной температуре, что объясняет отсутствие данных элементного анализа для полученного образца. Таким образом эти фазы охарактеризованы только с помощью РСА и КР-спектроскопии и только для одного монокристалла. Кроме того, для фазы А2 приведен «корректный» анализ для неправильной брутто-формулы. Приписываемая молекулярная формула  $(1\text{-EtPy})_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_{0.75}\}$  содержит нестехиометрическое количество иода. Возникает вопрос, насколько это достоверный результат, насколько он воспроизводим и каково всё-таки расположение молекул иода в кристалле, при том, что на рисунке 61 приводится структура с эквивалентным соотношением анионов и молекул иода.
- 3) При описании структур С3, D1 и D4 не ясно, по каким положениям разупорядочены молекулы иода и брома, а также не ясно, какие положения занимают катионы в структурах G2 и G4. Кроме того, для структур указаны заселенности порядка 2-5%. Насколько это достоверные цифры и насколько они воспроизводимы?
- 4) На чем основана гипотеза о том, что высокая стабильность полихлоридов с тетраметиламмонийным катионом может объясняться наличием большого количества водородных связей (стр.107). В тексте диссертации не показаны и не обсуждаются структурные особенности тетраметиламмонийных катионов в полученных фазах.
- 5) Текст содержит большое количество опечаток и жаргонизмов, которые затрудняют чтение. Например, повсеместно термин «прозрачный» используется в значении «бесцветный», спектры «записаны», «поликристаллические образцы... забивались с гексаном в агатовой ступке» и т.д.

Указанные замечания не подвергают сомнению достоверность результатов, правильность сделанных выводов, актуальность и новизну исследования.

Таким образом можно заключить, что в научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи по синтезу и исследованию строения и свойств полигалоген-галогенметаллатов алкиламмонийных и пиридиниевых

катионов включая центральные атомы таких элементов как олово, свинец, сурьма, висмут, селен и теллур, имеющей значение для развития координационной химии постпереходных металлов, супрамолекулярной химии и науки о материалах. Считаю, что диссертация Коробейникова Никиты Алексеевича «Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства» по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Коробейников Никита Алексеевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Семенов Николай Андреевич  
22.11.2024



630090, г. Новосибирск,  
Пр. академика Лаврентьева, д.9;  
Тел.: +7(383)330-96-64  
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю  
Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н. Р.А. Бредихин



22.11.2024