

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Усольцева Андрея Николаевича «Галогенидные и полигалогенидные комплексы висмута и теллура: синтез и физико-химические свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Усольцева Андрея Николаевича посвящена синтезу галогенидных комплексов висмута(III) и теллура(IV), детальному исследованию их структуры и оптических свойств. Известно, что галогенометаллаты являются анионными соединениями, однако, природа катиона в этих соединениях играет главную структурообразующую роль. Несмотря на то, что химия галогенометаллатов Bi(III) представлена более чем 40 структурными типами, до сих пор не существует единой синтетической стратегии, позволяющей направленно получать галогенометаллаты с заданной структурой. Достоверное предсказание оптических свойств галогенометаллатов на сегодняшний день так же не представляется возможным. Систематическое исследование, проведённое А.Н. Усольцевым, вносит значительный вклад в решение проблем направленного синтеза и предсказания оптических свойств некоторых типов галогенометаллатов. Используемая методология позволила автору настоящего диссертационного исследования получить ряд ценных для развития выбранного научного направления качественных и количественных корреляций по типу «структура-свойство». В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в том, что её автором впервые получены представители двух новых структурных типов йодовисмутатов(III) и одного нового структурного типа полийодид-бромотеллуратов(IV). В рамках систематических рядов всех соединений, составляющих предмет рассматриваемой диссертации, детально изучены термическая стабильность и оптические свойства.

Практическая значимость.

С практической точки зрения важно, что автором установлены качественные (а в ряде случаев и количественные) закономерности изменения оптических свойств и термической стабильности полученных в работе галогенометаллатов. Совокупность полученных в рамках данного диссертационного исследования новых знаний позволяет сформировать удобный подход, позволяющий оценивать прикладной потенциал галогенометаллатных соединений по части их практического использования в качестве компонент солнечных батарей перовскитного типа.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц и 79 рисунков, список литературы включает 176 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, описывает методологию и методы диссертационного исследования, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, структуре диссертации и источниках

финансирования.

В **литературном обзоре** обобщены и систематизированы известные на момент написания диссертации данные по структурной химии галогенидных комплексов Bi(III) и Te(IV) .

В заключении к литературному обзору сделаны выводы о том, что несмотря на структурное многообразие галогеновисмутатов(III), для данного класса соединений могут быть найдены новые структурные типы, а так же о малочисленности известных примеров полигалогенидных комплексов теллура.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводятся общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы, даётся вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе. Методики проведения всех экспериментов по синтезу новых веществ описаны достаточно подробно. Возможность воспроизведения всех синтетических экспериментов по этим методикам не вызывает сомнений. Чистота всех соединений надёжно подтверждена методами элементного и рентгенофазового анализа.

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из двух разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Первый раздел посвящён синтезу, изучению строения и физико-химических свойств, новых йодовисмутатов(III). Во втором разделе обсуждаются результаты по синтезу и исследованию свойств галогенидных комплексов теллура(IV). Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечение данных всех необходимых физических методов исследований.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы А.Н. Усольцева не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза галогенометаллатов, изучению химических и физических свойств новых соединений 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 и комментарии**:

1. В заключении литературного обзора на с. 40 диссертационной работы сказано, что для полигалогенидных комплексов теллура в литературе отсутствуют данные о термической стабильности и оптических свойствах. Здесь же автор указывает на отсутствие в литературе информации о систематических исследованиях температурной зависимости оптических свойств галогенидных комплексов как висмута, так и теллура. Однако, в тексте литературного обзора обсуждаются только структурные данные, а информация об оптических свойствах рассматриваемых типов галогенометаллатов отсутствует. Таким образом, вывод об отсутствии опубликованных данных по оптическим свойствам полигалогенидных комплексов теллура и висмута выглядит не совсем убедительно.
2. Одним из немногих методических недостатков диссертационной работы является отсутствие обобщённых схем синтеза. Учитывая однотипность методик синтеза в рамках

- каждого отдельно взятого класса галогенометаллатов, несколько графических схем могли бы украсить работу и облегчить восприятие её экспериментальной части.
3. При обосновании выбора растворителя на с. 61 диссертации сказано, что ДМФА и ДМСО не были использованы, т.к. целью работы являлось получение гомолигандных галогенометаллатов. Тем не менее, в разделе «Цели и задачи работы» такая конкретизация отсутствует. Чем плохи гетеролигандные галогенометаллаты?
 4. В работе не хватает рассуждений о возможности модификации полученных полигалогенидных соединений галогенпроизводными углеводородов – донорами галогенной связи. Такая модификация могла бы оказать заметное влияние на оптические свойства соединений.
 5. При исследовании термической стабильности полибромид-бромотеллуридов(IV) (с. 75–78 диссертационной работы) получены интересные результаты. Экспериментально обнаружена значительная разница значений температур, при которых от комплексов **В4** и **В7** отщепляется молекулярный бром. Было бы интересно попытаться объяснить эту разницу с помощью квантовохимической оценки энергетических параметров отщепления молекулярного брома от указанных комплексов. Такие DFT расчёты могли бы стать хорошим дополнением к результатам, полученным в рамках теории Бейдера.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация А.Н. Усольцева 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 Санкт-Петербургском государственном университете, МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 02.00.01 – неорганическая химия и её паспорту в п. 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 5 статей в авторитетных международных журналах «CrystEngComm», «European Journal of Inorganic Chemistry», «Polyhedron», «Journal of Materials Chemistry A» и «New Journal of Chemistry», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным изданиям. Результаты работы обсуждались на 5 тематических конференциях.

Диссертационная работа Усольцева Андрея Николаевича «Галогенидные и полигалогенидные комплексы висмута и теллура: 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» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент – научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Никола́евский Станислав Александрович

29.04.2019 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: +7(495)955-48-17; E-mail: sanikol@igic.ras.ru

Подпись руки С.А. Николаевского заверяю

Зав. Протокольным отделом ИОНХ РАН

Зименкова Мария Владимировна

