

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации УСОЛЬЦЕВА АНДРЕЯ НИКОЛАЕВИЧА на тему **ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА И ТЕЛЛУРА: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Не более 10 лет прошло с тех пор, как появилось сообщение о фотогальванической эффективности иодплюмбата метиламмония, однако исследования этого и родственных соединений позволили на сегодня добиться эффективности преобразования солнечного света на уровне 22-23%, и работы по повышению эффективности продолжаются. Наряду с высокой эффективностью галоплюмбаты привлекают тем, что они легки в производстве, достаточно просто наносятся из раствора на подложки и относительно устойчивы химически и термически. Тем не менее, несмотря на высокую фотогальваническую эффективность промышленные перспективы иодплюмбатов не так велики, поскольку токсичность свинца ограничивает возможное применение его производных. Как следствие, возник интерес к галогенидным комплексам других металлов как потенциальным материалам для фотогальванического преобразования солнечного света. Согласно литературным данным металл-комплексобразователь должен отвечать нескольким требованиям, в числе которых легкая поляризуемость электронной оболочки и устойчивость по отношению к окислению и восстановлению. Анализ различных источников позволил определить круг наиболее вероятных претендентов, состоящих из трех химических элементов – сурьмы, висмута и теллура. Следовательно, диссертация Усольцева А.Н. посвящена весьма актуальному направлению современной неорганической химии.

Основным результатом работы Усольцева А.Н. стали разработка и оптимизация методов синтеза бромо- и иодовисмутатов и теллуридов, а также их полигалогенидных производных, что позволило синтезировать свыше 60 новых

комплексов, охарактеризовать их разными методами, включая рентгеноструктурный и термический анализ, а также исследовать термооптические и оптоэлектронные свойства, что определяет новизну работы.

Диссертационная работа Усольцева А.Н. построена по классическому типу. Во введении обоснованы актуальность и значимость работы, определены цели и задачи исследования и сформулированы выносимые на защиту положения. Вторая глава представляет собой литературный обзор. В нем систематизированы данные о галогенидных комплексах висмута и теллура и подчеркнута их структурное разнообразие. Третья глава посвящена описанию проведенного эксперимента. В ней собраны сведения о синтетических методиках и о приборных методах, применявшихся в настоящей работе. В четвертой главе изложены результаты и их обсуждение. По результатам работы сделано заключение и сформулированы выводы. Диссертация завершается списком цитируемой литературы и приложением. Вся работа (включая приложение) изложена на 116 страницах, сопровождается 176 литературными ссылками, проиллюстрирована 79 рисунками и 10 таблицами.

В результате выполнения диссертационной работы Усольцевым А.Н. были получены некоторые очень интересные результаты, заслуживающие отдельных комментариев. Прежде всего, автору удалось показать, что состав и строение получаемого в растворяющей реакции продукта зависит от многих условий, включая соотношение реагентов и состав или строение органического катиона. Это важное наблюдение, поскольку, в отличие от химии комплексных соединений переходных металлов, в растворе висмутовых и теллурических производных содержатся простые анионы с одним (максимум – двумя) центральными атомами. Следовательно, состав и строение продуктов реакции не может быть предопределено формой существования производных висмута или теллура в растворе, и требуется эмпирическая закономерность, позволяющая с определенной надежностью предсказывать продукты реакции. Кроме того, в диссертационной работе продемонстрировано, что в то время как висмут (+3) и теллур (+4) не способны в условиях реакций претерпевать окислительно-восстановительные превращения, анионы Br^- и I^- могут окисляться, превращаясь

в соответствующие полигалогениды или даже галогены, встраивающиеся в структуру продукта реакции. В результате образуются более сложные продукты – полигалогенидные комплексы висмута(III) и теллура(IV). Наконец, еще одним достижением настоящей работы можно назвать обнаружение сильного термохромизма иодовисмутатов и бромотеллуридов, практически не зависящего от природы органического катиона. Последний результат представляет собой фундаментальный интерес, не связанный с проблемой создания фотогальванических материалов, что не снижает его значимости.

Все полученные результаты достоверны, их надежность и качество обсуждения не вызывают сомнения. Результаты рентгеноструктурного и химического анализа и данные ИК-спектроскопии надежно показывают индивидуальность и строение соединений. Дополнительная аттестация обеспечивается термическим анализом и оптической спектроскопией (спектроскопией диффузного отражения). В отдельных случаях применены квантовохимические расчеты для анализа химических связей, в частности, слабых галогенных взаимодействий.

Тем не менее, имеются два замечания по диссертации:


1. При описании кристаллических структур и затем при описании химической связи в новых соединениях совершенно обходится стороной вопрос взаимодействия катиона с анионом, хотя даже из анализа состава катионов становится понятно, что в некоторых случаях должна играть существенную роль не галогенная, а водородная связь. Было бы интересно знать, какова энергия водородных связей, насколько она сопоставима с энергией галогенных связей, исследованных в работе, и как водородная связь влияет (или не влияет) на порядок относительного расположения катионов и анионов в кристаллической структуре.
2. Некоторые данные в работе приводятся без указания ошибок, например, в таблицах 4 и 9. В частности, интересно знать, разными или одинаковыми следует принимать ширины запрещенных зон в соединениях E5, E6 и E7, если они равны соответственно 2.13, 2.14 и 2.17 эВ?

Отмеченные выше замечания не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку первое замечание имеет дискуссионный характер, а второе – частный.

По результатам диссертации Усольцева А.Н. опубликовано 10 работ, включая 5 статей в рецензируемых журналах. Автореферат диссертации отражает основное содержание работы. В работе решена научная проблема, связанная с разработкой методов синтеза и изучения закономерностей образования и строения галогенидных комплексов висмута и теллура как потенциальных оптоэлектронных материалов. Актуальности, новизна, значимость и достоверность результатов делают представленную работу соответствующей всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Усольцев Андрей Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

С результатами диссертационной работы Усольцева А.Н. следует ознакомить химические факультеты МГУ, СПбГУ, Нижегородского, Дальневосточного и Казанского (Приволжского) университетов, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, ИПХФ РАН и другие институты и университеты.

Официальный оппонент

 А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии, заслуженный профессор МГУ. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74, shev@inorg.chem.msu.ru

26.04.2019

