

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Адолина Сергея Александровича на тему: «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

В последние годы наблюдается рост интереса к химии галогенидных комплексов (галогенометаллатов). Во многом это обуславливается тем, что некоторые из них (в частности, иодоплюмбаты(II) могут быть использованы в качестве компонентов солнечных батарей (т.н. “Perovskite-type solar cells”). Существенной проблемой, однако, является невысокая стабильность иодоплюмбатов(II), что является препятствием на пути к практическому использованию данной технологии. В связи с этим, важной задачей, является получение новых галогенометаллатов иных непереходных элементов, в частности, Bi(III), Sn(II), и др., и изучение их фотовольтаических свойств. Решение данной задачи, однако, невозможно без изучения препаративной и структурной химии соединений данного класса.

С учётом всего вышеуказанного, тему диссертации, представленную к защите Адониным С.А., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Адонина С.А. изложена на 256 страницах и состоит из введения, 3 разделов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (321 наименование). Диссертация включает 35 таблиц и 114 рисунков.

Во *введении* кратко, но ёмко сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *разделе I* дана краткая историческая справка о структурной химии галогенометаллатов и их полигалогенидных производных. Отмечается, что по теме работы опубликовано 3 обзора; по данной причине традиционный литературный обзор не был включен в состав диссертации.

В *разделе II* (глава 3.1) автор подробно описывает собственные результаты в области препаративной и структурной химии галогеновисмутатов(III), включая описание нескольких охарактеризованных впервые структурных типов (3.1.3). Глава 3.1.7 посвящена бромотеллуратам(IV), главы 3.1.4-3.1.6 и 3.1.8 – оптическим свойствам (в т.ч. термохромным) полученных соединений. Подраздел 3.2 целиком посвящен результатам в области полигалогенид-галогенометаллатов (подходы к синтезу, особенности строения, стабильность, спектроскопия). После заключения и выводов следует экспериментальная часть, содержащая описание методик синтеза соединений, описанных в диссертации.

Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие прекрасно систематизированных данных о строении и свойствах галогенометаллатов и полигалогенид-галогенометаллатов, а также надёжное экспериментальное подтверждение полученных результатов.

Основные итоги тщательно проведённой диссертационной работы сводятся к следующему:

- Разработан общий подход к синтезу комплексов элементов 15 и 16 групп, в структурах которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты, связанные между собой посредством галогенной связи. Продемонстрировано, что важнейшим фактором, определяющим состав и строение продуктов, является природа катиона, соль которого используется в синтезе,
- Применяя данный подход, впервые получены полигалогенид-галогенидные комплексы Bi(III), а также значительно расширен ряд полигалогенид-бромотеллуридов(IV),
- Систематически изучены реакции типа “[SbBr₆]ⁿ⁻ + Br₂ + CatBr” (Cat = органический катион). Как правило, продуктами являются бромантимонаты(V), в ряде случаев образующие полибромид-бромантимонаты(V) различного состава и строения (при этом соотношение Br/Sb в образующихся комплексах может достигать 11),
- Получено и охарактеризовано более 100 новых галогенидных комплексов Bi(III), Sb(V) и Te(IV). Открыто 5 новых структурных типов галогенвисмутатов(III). Выдвинуты гипотезы о взаимосвязи между условиями синтеза и строением образующихся комплексных анионов в твердом теле.
- Изучены оптические свойства хлоро- и бромовисмутатов(III) с катионами – галогензамещенными пиридиниями. Показано, что образование галогенной связи между атомами галогена катионов и галогенидными лигандами анионов в данных комплексах может вести к изменениям спектров поглощения в видимой области. Показано, что для галогенвисмутатов(III) характерен сольватохромизм, проявляющийся в изменении люминесцентных свойств,
- Впервые систематически изучено термохромное поведение галогенометаллатов (бромотеллуридов(IV) и иодовисмутатов(III)). Для данных классов соединений эмпирически получены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры.

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

С практической точки зрения полученные результаты для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах (солнечных батареях, фотодетекторах).

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, прекрасно читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

Замечания общего характера:

1. В тексте диссертации есть целый ряд не связанных с темой работы и направлением отступлений, такими как, например, рассуждения о курсе евро и норвежских пенсиях. Совершенно очевидно, что в популярном в 60-х годах прошлого века споре «физиков и лириков» диссертант явно был бы на стороне последних. О симпатии диссертанта к «лирикам» косвенно свидетельствует и ещё один экспериментальный факт: в автореферате он суммирует свои публикации в международных журналах (31) и российских (7) и получает число 39. В то же время, большинству наблюдаемых закономерностей в

диссертации не хватает прагматичного подхода «физиков», то есть анализа причинно-следственных связей и попыток поиска причин этих закономерностей. Часто диссертант констатирует факт, экспериментальный результат, отвечает на вопрос «что получилось?», но не отвечает на вопрос «почему так получилось?».

- Конкретный пример – диссертант констатирует, что меньшая интенсивность люминесценции бромовисмутатов в сравнении с хлоровисмутатами является общим эффектом. Каковы по мнению автора причины наблюдаемого эффекта? Является ли такое поведение удивительным и неожиданным? К сожалению, в диссертации убедительного ответа на эти вопросы оппонент не обнаружил;
 - Ещё один конкретный пример – показано, что галогенвисмутаты(III) могут образовывать би-, три-, тетра-, окта- и полиядерные анионы в зависимости от условий. Какова движущая сила изменения ядерности аниона? С чем, по мнению автора, это связано в первую очередь? Возможно ли, что различия в ядерности определяются строением катиона – его объёмом и наличием в нем центров нековалентного связывания?
 - Диссертант неоднократно констатирует важность выбора катиона для направленного синтеза галогенометаллатов. Однако кроме случаев, когда катион выступает в качестве донора ГС или ВС, не обсуждается роль катиона в упаковке кристалла и природа его взаимодействия с галогенометаллатом;
2. Во многих случаях диссертант при анализе ГС по геометрическим параметрам взятых из экспериментов РСА обсуждает только расстояния между взаимодействующими атомами, однако нет обязательного в таких случаях обсуждения угловых параметров этих взаимодействий – именно такой подход канонизирован ИЮПАК. Анализ угловых параметров необходим для понимания характера образующейся ГС и отнесения её к типу I (эффект упаковки) или II (реальная ГС). Для иллюстрации привожу один конкретный пример: к какому типу можно отнести контакты $\text{Vg}\cdots\text{Vg}$ в структурах обсуждаемых в разделе 3.2.3 (стр. 125–136) соединений?;
 3. В тексте диссертации нет обсуждения взаимодействий $\text{Hal}\cdots\text{C}$ между галогенометаллатом и катионом, хотя из проведённого анализа поверхностей Хиршфельда следует, что доля данных контактов довольно высока, и в некоторых примерах превышает долю контактов $\text{Hal}\cdots\text{Hal}$. В случае катионов на основе азатетрациклов может происходить перенос заряда с аниона на π^* -разрыхляющую орбиталь катиона. Данные взаимодействия могут иметь сравнимую энергетику с ГС и ВС или быть даже прочнее;

Конкретные вопросы и замечания:

1. На стр. 40–41 текста упоминается о наличии в структуре $[\{\text{Bi}_6\text{I}_{20}\}_n]^{2n-}$ коротких контактов $\text{I}\cdots\text{I}$ "между терминальными иодидными лигандами отдельных полимерных фрагментами". Какую природу имеют данные взаимодействия, можно ли их рассматривать как пример ГС?
2. В разделе 3.1.4 при обсуждении оптических свойств галогенвисмутатов с галогензамещёнными катионами делается предположение о влиянии образования таких невалентных контактов как ГС и ВС на оптические свойства соединений. Анализировал ли диссертант роль стэкинговых взаимодействий? Так, например, из анализа рис. 16 (стр. 45 диссертации) существование таких контактов между пиридилными фрагментами представляется вполне возможным;
3. Стр. 151. Привлечь внимание рисунок 88 – из него следует, что может реализоваться контакт $\text{Sb}\cdots\text{I}_2$, был ли он зафиксирован? Частично ответ есть на стр. 153 (расчёты выявили слабое взаимодействие). Каковы предположение о природе контакта?;
4. Как соотносятся между собой природа связей $\text{Sb}-\text{X}$, $\text{Bi}-\text{X}$ и $\text{Te}-\text{X}$ в изученных полигалогенметаллатных анионах с природой связи $\text{X}-\text{X}/\text{X}\cdots\text{X}$ в полигалогенидных анионах,

Выполненное С.А. Адониным исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследования (п. 1, 2, 5, 6, 7).

Считаю, что диссертация С.А. Адонина «Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Адонин Сергей Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой физической органической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор, член-корреспондент РАН

Кукушкин Вадим Юрьевич

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,
Институт химии СПбГУ, Кукушкин Вадим Юрьевич.
Тел. 8 (812) 428 6890, e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

5 августа 2019 г., Санкт-Петербург

Подпись В. Ю. Кукушкина заверяю.

5 августа 2019 г., Санкт-Петербург

Личная подпись
начальника отдела кадров №3

5.08.2019

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей