

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Адолина Сергея Александровича

«Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

В настоящее время КПД преобразования света в солнечных батареях на основе органо-неорганических гибридных перовскитных материалов $APbI_3$ ($A = CH_3NH_2^+$ или $HC(NH_2)_2^+$) превышает 22% для лучших лабораторных образцов, приближаясь к характеристикам фотоэлементов на основе кристаллического кремния. Высокая эффективность, низкая себестоимость и простота изготовления гибридных перовскитных солнечных батарей позволяют считать их одной из наиболее перспективных технологий фотоэлектрических преобразователей. К сожалению, коммерциализация этого типа устройств пока затруднена из-за их чрезвычайно низкой эксплуатационной стабильности. В связи с этим, актуальной задачей является изучение фотовольтаических свойств других галогенометаллатов – Bi(III), Sn(II), Ge(IV) и др. Очевидно, что решение этой задачи требует поиска корреляций между характеристиками катиона и структурой получаемой соли, а также корреляций строение – свойство.

В этой связи работа Адолина С.А., посвященная изучению химии галогенидных и полигалогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура и поиску закономерностей между условиями их синтеза, их строением и наиболее важными физико-химическими свойствами, является **перспективным** и **актуальным** исследованием, способствующим разработке подходов к дизайну материалов с заданными свойствами.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, двух разделов, заключения, выводов, экспериментальной части и списка литературы. Работа изложена на 256 страницах, содержит 35 таблиц и 114 рисунков. Список литературы включает 321 наименование.

Во Введении автором обоснованы актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая

значимость, приведены положения, выносимые на защиту, данные об апробации результатов, информация про публикации по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Поскольку автором были опубликованы в рецензируемых журналах детальные аналитические обзоры, посвященные галогенометаллатам 15 и 16 групп, а также полигалогенид-галогенометаллатам, **то в первом разделе** диссертации им был представлен не полный литературный обзор, а лишь исторический экскурс в проблему.

В разделе II проанализированы и грамотно систематизированы полученные автором данные для галогеновисмутатов(III), бромотеллуридов(IV) и полигалогенид-галогенометаллатов. Следует отметить, что главе 3.1, посвященной галогеновисмутатам(III) и бромотеллуридам(IV), автор большое внимание уделяет изучению оптических свойств соединений и поиску корреляций строение - свойство.

После заключения и выводов следует экспериментальная часть, содержащая методики синтеза соединений, описанных в диссертации.

Изучение результатов, представленных в данной работе, позволяет заключить, что автор продемонстрировал высокую квалификацию в области координационной, а также супрамолекулярной химии, глубокое понимание текущего состояния исследований по выбранной теме и умелое применение современных экспериментальных и теоретических методов исследования.

В результате проведенных автором исследований Сергеем Александровичем Адониным были:

- 1) разработаны оригинальные методики получения более чем 100 новых структурно охарактеризованных галогенидных комплексов Bi(III), Sb(V) и Te(IV), том числе для 5 галогеновисмутатов(III), принадлежащих к новым структурным типам;
- 2) выявлены закономерности, описывающие взаимосвязь между условиями синтеза галогеновисмутатов(III), строением и составом образующихся продуктов;
- 3) разработаны методики получения и данные о строении серии полигалогенид-галогеновисмутатов(III), -антимонатов(V) и -теллуридов(IV), а также об их физико-химических свойствах (термическая стабильность, спектральные данные);
- 4) выявлены закономерности термохромного поведения иодовисмутатов(III) и бромотеллуридов(IV).

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала и написана на удивление живым для российской науки языком.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением широкого набора современных методов. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 36 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, а также 3 обзорах. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертации.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Адонина С.А., можно ответственно заявить, что **цель** работы, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными и базируются на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе.

С практической точки зрения полученные автором результаты могут быть и (как показывает анализ литературы) уже востребованы для направленного дизайна новых материалов для использования в фотовольтаических устройствах (солнечных батареях, фотодетекторах). Также результаты диссертационной работы могут быть расценены как необходимая основа для получения корреляций строение-свойство специалистами, работающими в области машинного обучения.

При этом при тщательном анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний, которые, надеюсь, станут основой плодотворной дискуссии:

Общим замечанием по характеру обсуждению результатов, представленному в работе, является очень строгое отношение автора к чужим работам, но недостаточно требовательное к своим. Я постараюсь проиллюстрировать данное утверждением цитатами из текста.

1) «Анализ кристаллических структур методом поверхностей Хиршфельда (HSA) [58] достаточно часто встречается в литературе, посвященной ГМ [59–65]. Данный подход позволяет оценить вклад отдельных типов взаимодействий в кристаллическую упаковку в целом. Необходимо признать, что в большинстве работ о ГМ данные HSA приводились *per se* – без сравнения с результатами, опубликованными ранее, и без каких-либо выводов. По сути, они зачастую служили в качестве своеобразного «декорирующего элемента», добавляемого с целью увеличения общего объема статьи, повышения ее эстетической ценности (картинки, изображающие поверхности

Хирифельда, в самом деле, выглядят очень красиво), дабы компенсировать недостаток научной, и, в конечном счете, публикации в журналах приемлемого уровня в режиме *salami slicing*.»

И далее после небольшого анализа (стр. 30) автор делает вывод

«Это заключение было представлено нами в статье [54]: «следует отметить, что, несмотря на то, что данные анализа поверхностей Хирифельда часто встречаются в статьях, посвященных ГМ, использование данного метода представляется нам избыточным, поскольку он не является информативным».

В качестве комментария хотелось бы отметить, что автор почему-то не проанализировал поверхности Хирифельда для катионов, что было вполне логично, не попытался выявить корреляций между объемом и площадью поверхности катиона с типом (размером) аниона.

Но даже если принять, что этот метод не позволил автору как волшебная палочка сразу найти все универсальные корреляции, а, следовательно, его использование является избыточным, то зачем автор, в свою очередь, декорировал свою работу 11 таблицами (31 % от общее число таблиц) и соответствующими картинками распределения лапласиана электронной плотности и RDG для связей галоген...галоген!? **Повторяя доводы автора, необходимо отметить, что ни для одной из рассматриваемых в диссертации проблем использование топологического анализа функции электронной плотности не позволило автору выявить или объяснить какие-либо закономерности.** Другими словами, я, в свою очередь, считаю, что проведенные авторским коллективом исследования топологии распределения электронной плотности для взаимодействий галоген...галоген показали, что «они зачастую служили в качестве своеобразного «декорирующего элемента», добавляемого с целью увеличения общего объема статьи, повышения ее эстетической ценности (дабы компенсировать недостаток научной ценности).

Сами по себе топологические параметры в КТ (3,-1) не обладают столь высокой ценностью, чтобы их обязательно приводить в работах, а уж тем более в диссертации (из которой диссертант безжалостно удалил кучу добытого им материала). Более того, метод расчета функции электронной плотности, при котором авторы использовали single point расчеты очень небольших кластеров «вырванных из кристалла» без учета общей полярности среды, нормализации расстояний Х-Н, учета корпоративности взаимодействий и т.д. может приводить к систематическим ошибкам.

II. Аналогично досталось и специалистам в области люминесценции (стр. 64)

«На момент начала работы сведения о люминесцентных свойствах ГВ имели обрывочный характер. В менее чем 5 работах, опубликованных на 2016 г. (см. опубликованный нами обзор [25]) приводились спектры возбуждения и эмиссии, но не квантовые выходы и времена жизни. Учитывая разную природу катионов, присутствующих в комплексах ГВ, это не позволяло сделать общие выводы.

Удивительно, но после такой строгой оценки мировой общественности выясняется, что ни в диссертации, ни в статьях автора нет данных по временам жизни возбужденных состояний. Непонятно, почему авторы не провели исследования для иодовисмутатов, а только для хлоро- и бромпроизводных. В диссертации нет «обоснованного» отнесения переходов. Так, например, автор отмечает *«Квантовохимические расчеты, проведенные для $A4n/aq$ и $BX16$, показывают, что электронная структура $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ обнаруживает сильное сходство для $X = Cl$ и Br , что согласуется со схожей структурой спектра люминесценции. Нами было сделано следующее предположение: в обоих случаях основной вклад в люминесценцию вносит катионная часть [191]».*

Тогда возникает ряд вопросов:

- 1) Если был проведен квантово-химический расчет, то почему в работе отсутствует моделирование спектров люминесценции?
- 2) Если основной вклад в спектр люминесценции вносит катионная часть (что непонятно как доказано), то почему автор не сопоставил спектральные данные его комплексов с солями, содержащими такие же катионы, но другие анионы? Если люминесценция обусловлена катионной частью, то почему авторы не рассматривали в качестве причины различий в интенсивности люминесценции для хлоро- и бромовисмутатов внешний эффект тяжелого атома?
- 3) категорически не согласен в отнесении изменения спектральных характеристик комплексов в зависимости от числа сольватных молекул в кристалле к сольватохромизму. Конечно, наблюдаемое изменение спектральных свойств в различных сольватоморфах, как и в различных полиморфах и псевдополиморфах имеет в целом одинаковую природу – влияние среды, но к данному термину не относится.

IV. В разделе, посвященном термохромным свойствам 3.1.6, я не могу согласиться с тем, что предложенная автором методология исследования свободна от недостатков.

- 1) нет никаких доказательств отсутствия фазовых переходов и изменений геометрии в кристалле в температурном диапазоне, в котором была измерена ш.з.з.,
- 2) непонятно, почему вывод о влиянии соотношения Vi/I на ш.з.з. не был проверен для других галогенов,
- 3) как соотносятся результаты авторов с концепцией термохромизма в бромтеллуратах, предложенной Мирочником (ссылки на статьи которого не приведены в диссертации)?

V. Вызывает сожаление, что для большого числа объектов, впервые полученных в диссертации автором, а именно для полигалоген-галогенометаллатов, не было проведено исследование их оптических свойств, а также не были измерены ш.з.з. Это могло бы дополнительно позволить автору обосновать локальные выводы о влиянии галогенных связей на различные свойства данного класса соединений.

Вышеперечисленные замечания не касаются основной сути работы, не влияют на содержание выводов, сделанных на основании полученных соискателем данных, не ставят под сомнение новизну и практическую значимость полученных результатов.

Изложенный материал и полученные результаты диссертационного исследования соответствуют формуле специальности 02.00.01 – неорганическая химия и областям исследования (п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; п. 7. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные).

В целом диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных задач координационной химии, а именно разработан новый общий подход к синтезу комплексов элементов 15 и 16 групп, в структуре которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты, а также предложены пути к выявлению корреляций между условиями синтеза и строением образующихся комплексных галогенометаллат-анионов. Данную диссертационную работу можно классифицировать как **научное достижение** в области неорганической химии с высоким практическим потенциалом.

Считаю, что диссертационная работа Адонина С.А. «Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне,

достоверности результатов и практической значимости полностью соответствует всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650, а ее автор, Адонин Сергей Александрович, **заслуживает** присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
профессор кафедры физической химии
Химического факультета МГУ, профессор РАН
Лысенко Константин Александрович



Подпись Лысенко К.А. удостоверяю:
и.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
член-корреспондент РАН, профессор
Калмыков Степан Николаевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-5434

Адрес электронной почты: kostya@ineos.ac.ru

«6» сентября 2019 г.