

Отзыв на автореферат диссертации
АДОНИНА Сергея Александровича
**«Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их
полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства»**,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Работа Адонина Сергея Александровича посвящена определению закономерностей образования галогенидных и полигалогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура и изучению их физико-химических свойств. Изученные в работе галогенидные и полигалогенидные комплексы сурьмы, висмута и теллура в зависимости от условия их синтеза и выбора исходных реагентов способны образовать широкий спектр различных структурных типов. Актуальность работы обусловлена тем, что галогенидные и полигалогенидные комплексы этих элементов, с одной стороны, обладают широким структурным разнообразием, а с другой – могут проявлять ценные физические свойства, в частности, пьезо- и сегнетоэлектрические, а также фотокаталитическую активность. Этим вызывается необходимость установления взаимосвязи условия синтеза/структура/свойства.

Для поиска закономерностей между условиями синтеза галогенидных и полигалогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура, их строением и наиболее важными физико-химическими свойствами диссертантом проведена большая исследовательская работа, которая увенчалась успехом. В результате им разработан общий подход к синтезу солей галогенметаллатов 15 и 16 групп, структура которых включает одновременно галогенметаллатные анионы и полигалогенидные фрагменты, которые связаны между собой галогенной связью. При этом показано, что ключевым фактором, определяющим состав и структуру продуктов, является природа катиона, соль которого используется в синтезе. В ходе выполнения работы диссертантом получено более 100 новых галогенидных комплексов Bi(III), Sb(V) и Te(IV). Открыто 5 новых структурных типов галогенвисмутатов(III). На основе анализа экспериментальных данных выдвинуты гипотезы о взаимосвязи между условиями синтеза и строением образующихся комплексных анионов в твердом теле. Изучены оптические свойства солей хлор- и бромвисмутатов(III) с бромзамещенными пиридиниевыми катионами. Автор показал, что в данном случае важную роль играет образование галогенной связи между атомами брома катионов (которые являются донорами галогенной связи за счет сильных электроноакцепторных свойств катионного пиридинильного фрагмента) и галогенидными лигандами анионов в данных

комплексах. Образование такой связи 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 галогенметаллатов (бромтеллуридов(IV) и иодвисмутатов(III)). Для данных классов соединений эмпирически получены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры.

В работе автору очень помог грамотный выбор объектов исследования, что позволило корректно расширить аналитическую базу работы, используя не только комплексы, синтезированные автором, но и структуры, описанные в кембриджской базе данных.

Проведенные исследования привели автора к важному результату, определяющему практическую важность работы, а именно, к разработке общего подхода к синтезу гибридных комплексов, в кристаллической структуре которых одновременно присутствуют галогенметаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты («полигалогенид-галогенметаллаты»), связанные между собой системой галогенных связей. Такие гибридные комплексы могут быть использованы для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах (солнечных батареях, фотодетекторах).

При чтении автореферата у меня появились следующие вопросы и замечания:

– При изучении взаимодействия BiI_3 с иодидами 1-алкилпиридиния наблюдается не совсем монотонная зависимость строения и состава продуктов от соотношения реагентов (Таблица 1, стр. 11)? При соотношении CationI/BiI_3 1:1 и 2:1 автор получает заметное количество неидентифицированных продуктов, тогда как при соотношении 1.5:1 (т.е. в середине интервала) образуется чистая фаза $\text{cat}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$. Можно ли как-то объяснить этот факт, или это просто погрешность эксперимента?

– На странице 16 находится раздел, называющийся «Оптические свойства галогенвисмутатов(III) с катионами – галогензамещенными пиридинами». Однако в нем рассмотрены соли только замещенных бромпиридинов. В связи с этим возникает вопрос, делались ли попытки получить аналогичные соли с хлорпиридиниевыми катионами? Вопрос мне представляется интересным, так как для хлорпиридиниевых катионов галогенные связи, аналогичные обнаруженным автором в случае бромпиридинов, будут существенно слабее (если будут вообще). А это могло бы помочь уточнить роль галогенных связей в обнаруженном автором изменении оптических свойств.

В целом, автореферат диссертации производит благоприятное впечатление. Полученные результаты представляют интерес для специалистов, работающих в областях неорганической химии и материаловедения, а также рентгеноструктурного анализа. По диссертации опубликовано 39 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, содержание автореферата соответствует опубликованным работам.

Объем и уровень работы, представленной Адониным С. А., полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней ВАК. На основании вышеизложенного Адонин Сергей Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Профессор кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук, доцент Боярский Вадим Павлович

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26.
Институт химии СПбГУ.
v.boiarskii@spbu.ru
Тел. +7(921)9154284

Личную подпись зав
начальник отдела
Н. И. Маштепа



ДОКУМЕНТ
ПОДГОТОВЛЕН
ПО ЛИЧНОЙ
ИНИЦИАТИВЕ

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>