

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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

Галогенидные комплексы металлов являются важными объектами исследования неорганической и координационной химии, которые составляют основу развития данных направлений современной химии. Недавнее открытие светопоглощающих свойств иодидных комплексов свинца позволило использовать данные производные в качестве компонентов солнечных батарей. Таким образом, в последние годы химия галогенометаллатов постпереходных элементов (Pb(II), Sb(III), Bi(III), Te(IV)) переживает всплеск интереса. Однако одной из основных проблем данной отрасли знаний является низкая стабильность и недолговечность фотовольтаических устройств на основе таких веществ в силу фотодеградациии. В связи с этим, изучение фотовольтаических свойств подобных галогенометаллатов – Bi(III), Sn(II), Ge(IV) и др. является актуальной задачей современной неорганической химии.

Несмотря на большое количество работ о строении галогенометаллатов и интерес к данному классу соединений, информация о корреляции между условиями синтеза, строением образующихся комплексов и их физико-химическими свойствами в современной литературе практически не представлена. Имеются лишь неполные сведения об особенностях галогенной связи в структуре галогенид-производных металлов. Более того, подобные соединения на основе висмута ранее не были получены и исследованы. Именно поэтому исследования, описанные в данной диссертационной работе, направленные на изучение химии галогенидных и полигалогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура и поиск закономерностей между условиями их синтеза, их строением и наиболее важными физико-химическими свойствами, имеют большое научное и прикладное значение.

Диссертационная работа Адонина Сергея Александровича посвящена разработке методов получения соединений 15 и 16 групп, в структуре которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты, связанные между собой посредством галогенной связи, а также изучению их физико-химических свойств. Для этого автором проведен синтез галогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура с сериями родственных катионов – солями алкиламмония, а также производными *N*-гетероциклов (пиридин, 4,4'- и 2,2'-бипиридин, хиолин, изохиолин); исследованы важнейшие физико-химические свойства полученных соединений – термическая стабильность, спектры поглощения, термохромизм, люминесценция и др. Актуальность работы обусловлена тем, что галогенидные и полигалогенидные комплексы данных элементов обладают широким структурным разнообразием и проявляют важные с точки зрения материаловедения физические и физико-химические свойства, такие как фотохромизм, люминесценция, пьезо- и сегнетоэлектрические эффекты, и другие.

В результате проведенного исследования автором разработан общий подход к синтезу соединений 15 и 16 групп, в структуре которых присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты, связанные между собой посредством галогенной связи. Также показано, что ключевым фактором, определяющим состав и строение продуктов, является природа катиона исходного соединения. Таким образом, автором впервые получены полигалогенид-галогенидные комплексы Bi(III) , а также значительно расширен ряд полигалогенид-бромотеллуридов(IV). В ходе выполнения работы получено и охарактеризовано более 100 новых галогенидных комплексов Bi(III) , Sb(V) и Te(IV) . Открыто 5 новых структурных типов галогенвисмутатов(III). На основе анализа экспериментальных данных автором выдвинуты гипотезы о взаимосвязи между условиями синтеза и строением образующихся комплексных анионов в твердой фазе. Изучены оптические свойства хлоро- и бромовисмутатов(III). Показано, что образование галогенной связи между атомами галогена катионов и галогенидными лигандами анионов в данных комплексах влияет на морфологию спектров поглощения в видимой области. Установлено, что для галогенвисмутатов(III) характерен сольватохромизм, проявляющийся в изменении люминесцентных свойств. Используя разработанный подход, впервые систематически изучено термохромное поведение бромотеллуридов(IV) и иодовисмутатов(III). Для данных классов соединений эмпирически получены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры.

В данной работе С.А. Адониным развита синтетическая и структурная химия галогенидных и полигалогенидных комплексов сурьмы, висмута и теллура, установлен ряд закономерностей между условиями синтеза и строением образующихся анионных комплексов, либо их супрамолекулярных ассоциатов. Результаты исследования могут быть использованы для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах (солнечных батареях, фотодетекторах). Таким образом, полученные результаты существенно расширяют круг галогенидных и полигалогенидных комплексов постпереходных металлов, имеющих большое научное и прикладное значение для решения актуальных задач современной химической науки.

С.А. Адониным проведено интересное, логично спланированное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с грамотно выбранными объектами и задачей исследования, а также экспериментальным ее решением.

Представленная работа выполнена в области координационной и супрамолекулярной химии галогенидных комплексов элементов 15 и 16 групп. Основная часть работы посвящена синтезу и характеристике новых координационных соединений, для чего использовались такие методы как рентгеноструктурный, рентгенофазовый, элементный и термогравиметрический анализы, квантовохимические расчеты, спектроскопия комбинационного рассеяния и диффузного отражения, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Использование современных физико-химических методов и грамотная интерпретация полученных с их помощью данных определяют достоверность результатов и сделанных автором выводов.

Результаты работы представлены в виде 39 статей, включая 3 обзора по теме исследования, в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и в тезисах докладов на российских и зарубежных научных конференциях. Содержание автореферата полностью соответствует опубликованным работам.

Таким образом, представленная диссертационная работа С.А. Адонина на тему «Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для современной неорганической химии и материаловедения, в связи с чем диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» паспорта специальности 02.00.01 – Неорганическая химия. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности, диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, С.А. Адонин, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - Неорганическая химия.

Главный научный сотрудник
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
д.х.н., профессор РАН

Дмитрий Григорьевич Яхваров

29 августа 2019 года

| | |
|---------|--|
| Подпись | <i>Яхваров Д.Г.</i> |
| Заверяю | ОФИС-МЕНЕДЖЕР ОТД. ДИО <i>Гиззатуллина Л.Ш.</i> |
| " 29 " | августа 2019 |



Контактная информация

Адрес: 420088 Казань, ул. Арбузова, д.8

Тел.: +7 917 2509195

e-mail: yakhvar@iopc.ru