

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Коробейникова Никиты Алексеевича

«Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

В настоящее время в неорганической химии одним из ярких направлений исследований являются полигалогенидные соединения *p*-элементов. Во многом, интерес к данному типу соединений связан с развитием химии и технологии перовскитов и перовскитоподобных материалов, широко используемых в фотовольтаических устройствах, фотокаталитических системах и т.д. Более того, большой всплеск количества работ по исследованию свойств данных соединений был вызван формализацией термина «галогенная связь» и изучению влияния данных типов взаимодействий на структуру и свойства супрамолекулярных ассоциатов.

Диссертационная работа Коробейникова Н.А. направлена на получение, изучение структуры и свойств полигалогенидных комплексов элементов 14, 15 и 16 групп (Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te). Особая роль в диссертационном исследовании отводится изучению структурных типов полииодо-иодометаллатов висмута(III) и сурьмы(III), а также закономерностям их формирования. Более того, для вновь полученных соединений проведено изучение термических и оптических свойств, подчеркивающих в том числе и прикладной характер исследования. Стоит отметить, что автор ставит перед собой амбициозные задачи, которые, при всей их сложности и комплексности, успешно решаются в ходе исследования.

Диссертация построена традиционным образом и содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, а также основную главу, представляющую описание результатов и их обсуждение. Введение включает в себя обоснование тематики исследования, а также необходимые разделы, описывающие актуальность, научную новизну, практическую значимость исследования, личный вклад автора и степень разработанности темы. Первая глава, представленная обзором литературных источников, посвящена как описанию феномена галогенной связи, так и имеющимся данным о полученных на момент начала работы полигалогенметаллатов висмута, сурьмы, селена, олова и теллура. их структуре и свойствам. Стоит отметить, что обзор отличается полнотой и глубиной анализа, и весьма выгодным образом подчеркивает новизну и практическую значимость исследований. В экспериментальной части содержатся сведения о используемых методах экспериментальных исследований, используемых реактивах и материалах. а также приводятся методики синтеза полигалогенметаллатов висмута, сурьмы, олова, свинца, селена

и теллура. В третьей главе обсуждаются результаты диссертационного исследования с точки зрения полученных полигалогенметаллатов, их структуры и свойств.

В рамках диссертационной работы автором синтезирован и охарактеризован 31 новый представитель ряда полигалоген-галогенметаллатов висмута, сурьмы, олова, свинца и селена. Структурные данные для ряда соединений были депонированы в Кембриджскую структурную базу данных и являются доступными для научной общественности. Вообще, диссертационное исследование реализовано на крайне высоком методологическом уровне, что не вызывает сомнений в **достоверности полученных результатов**. Структура полученных соединений устанавливалась с использованием современных методов исследований – РСА, РФА, спектроскопии комбинационного рассеивания и элементного анализа. Термические свойства изучались термогравиметрическими методами, а оптические – с использованием спектроскопии диффузного отражения света.

Диссертационное исследование отличается **высокой научной новизной**. Так, автором существенно расширены знания о ряде полигалогенидов элементов 14, 15, 16 групп, их строении и свойствах. Более того, автором обнаружены новые структурные типы супрамолекулярной ассоциации данных соединений и установлена критическая роль галогенных связей в супрамолекулярной сборке. Немаловажной является и демонстрация термических и оптических свойств данных соединений, существенно влияющих на фундаментальные знания о структуре и свойствах полигалогенидов элементов 14, 15, 16 групп.

**Теоретическая значимость** исследования определяется значительным вкладом в неорганическую химию с точки зрения фундаментальных закономерностей формирования супрамолекулярных структур на основе полигалоген-галогенметаллатов висмута, сурьмы, олова, свинца и селена, а также влияния данных структурных особенностей на свойства материала. Собственно, яркими свойствами полученных ассоциатов объясняется и **практическая значимость** диссертационной работы. Полученные автором соединения имеют значительный потенциал для дальнейшего практического применения.

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. Синтез производных алкилпиридиния проводился через взаимодействие соответствующих пиридинов с метилиодидом. Однако, состав и чистота продуктов подтверждались, согласно описанию, исключительно элементным анализом. Использовались ли спектральные методы характеристики?
2. Как и каким образом контролировалось качество HI? В виду легкости восстановления, кислота, зачастую, содержит свободный иод, который, в свою очередь, может влиять на стехиометрию получаемых комплексов.

3. Автор уделяет большое внимание описанию анионной части полученных кристаллов. Однако, к сожалению, автором не приводится информации о структуре катионной части. Особенно интересным является оценка влияния структуры катиона на формирование структурных типов анионной части. Были ли попытки установить корреляцию между структурой катиона и формированием определенных структурных типов анионов?
4. Достаточно интересным является тот факт, что потеря иода при нагревании практически не вызывает изменений в кривых ДТА. В чем причина подобного поведения? И анализировались ли автором структуры соединений после нагревания до температуры испарения иода?

Прочие замечания:

На рисунке 2 в литературном обзоре приведены данные ESP в анионе  $ICl_4^-$ . В подписи к рисунку стоило бы привести информацию о расчетном методе и базисном наборе согласно работе [85].

Кроме того, в работе встречаются опечатки, логические ошибки и незавершённые предложения, которых, однако, весьма и весьма мало.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Коробейникова Никиты Алексеевича «Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия является законченным научным исследованием, в котором проведен синтез, исследованы структура и свойства новых полигалогенидов элементов 14, 15, 16 групп, а также предложены потенциальные пути их практического применения. По теме диссертации опубликовано 12 статей в международных научных журналах высокого уровня. Результаты представлены на 12 международных и российских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

### **Заключение**

В диссертационной работе Коробейникова Никиты Алексеевича «Полигалогенидные соединения элементов 14, 15, 16 групп: синтез и физико-химические свойства» решены важные задачи по синтезу новых неорганических соединений, установлению их состава, строения, свойств и выявлению взаимосвязей между ними. Представленная работа по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор

Коробейников Никита Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, пр. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: [postnikov@tpu.ru](mailto:postnikov@tpu.ru)

Постников Павел Сергеевич

22.11.2024

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ



Новикова Валерия Дмитриевна