

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Адонина 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

Диссертация С.А. Адонина посвящена синтезу и исследованию строения галогенидных комплексов элементов 15 и 16 групп (Sb, Bi, Te) и их полигалогенидных производных, а также изучению ряда их физико-химических свойств. Галогенидные комплексы р-элементов вызывают все больший интерес исследователей, что обуславливается в том числе возможностью их применения в качестве компонентов солнечных батарей. Вместе с тем, несмотря на сравнительно большой объем экспериментальных данных о строении галогенометаллатов, на данный момент фактически отсутствует информация о взаимосвязи между условиями синтеза данных соединений и строением и составом образующихся полиядерных комплексов, а сведения о некоторых важнейших физико-химических свойствах (например, оптических) не систематизированы. Полигалогенидные производные, называемые автором данной работы «полигалогенид-галогенометаллатами», ранее были изучены очень мало, несмотря на то, что они представляют очевидный интерес с точки зрения как фундаментальной супрамолекулярной химии (особенности образования нековалентных взаимодействий), так и их возможного использования в материаловедении. Все это говорит о безусловной **актуальности** выбранного С.А. Адониным направления исследования. **Цель работы** сформулирована как «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»; для ее решения был поставлен ряд частных задач, формулировка которых видится верной и оправданной.

Диссертационная работа С.А. Адонина построена по классическому типу. Материал изложен на 256 страницах и содержит 114 иллюстраций, 35 таблиц и 321 литературную ссылку. **Во введении** формулируется актуальность исследования, его цель и задачи, объекты исследования, научная новизна, положения, выносимые на защиту, методология, теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора, приведены данные об апробации работы, ее структуре и объеме.

Первая глава представляет собой краткий комментарий – сведения об основных обзорных работах по химии галогенометаллатов и полигалогенидов. Отсутствие развернутого литературного обзора не является недостатком, поскольку, как отмечает автор, в течение 2016-2018 гг. им в соавторстве были опубликованы три обзора по теме диссертации в ведущих изданиях (два обзора в *Coordination Chemistry Reviews* и один - в *Журнале неорганической химии*). По мере необходимости автор дает необходимые ссылки и развернутые комментарии в начале каждой из глав диссертации. **Экспериментальная часть** вынесена в конец текста; она содержит общие замечания о методах, использованных в работе, а также подробные описания проведенных экспериментов.

Научная новизна диссертации раскрывается в выводах, сформулированных автором после третьей главы (обсуждение результатов):

1. Развита синтетическая и структурная химия галогенидных и полигалогенидных комплексов постпереходных металлов, установлен ряд закономерностей между условиями синтеза и строением образующихся анионных комплексов либо их супрамолекулярных ассоциатов в твердом теле. Предложенные подходы могут быть использованы для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах.
2. Разработан общий подход к синтезу гибридных комплексов, в кристаллической структуре которых одновременно присутствуют галогенометаллат-анионы и полигалогенидные фрагменты («полигалогенид-галогенометаллаты»), связанные между собой системой галогенных связей. Показано, что данный подход позволяет получать соответствующие комплексы Vi(III) , Te(IV) и Sb(III/V) , причем во всех случаях ключевым фактором, предопределяющим состав и строение продуктов, является природа катиона, соль которого используется в синтезе:
 - а) Впервые получены и охарактеризованы представители класса полигалогенид-галогенвисмутатов (III) – 12 соединений, принадлежащих к 6 различным структурным типам,
 - б) Получено 13 полигалогенид-бромотеллуратов (IV), принадлежащих к 3 структурным типам. Показано, что при проведении синтеза в среде HBr «строительными блоками» являются моноядерные анионы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$.
 - в) При использовании растворов Br_2 в HBr бромантимонаты(III), как правило, претерпевают полное или, реже, частичное окисление. При этом могут образовываться как бромантимонаты(V), так и их полигалогенидные производные, содержащие до 11

атомов Br на 1 атом Sb. Впервые показано, что для моноядерных комплексов $[\text{SbBr}_6]^-$ характерно образование галогенной связи между бромидными лигандами, что может вести к формированию одно-, двух- либо трехмерных супрамолекулярных структур, г) оценены энергии галогенной связи в различных полигалогенид-галогенометаллатах, основываясь на полученных структурных данных.

3. Разработаны методы синтеза и получены данные о строении 99 галогенометаллатных комплексов (81 производное Bi(III) и 18 – Te (IV)), в том числе для представителей 5 новых структурных типов галогенометаллат-анионов. На основе анализа полученных данных установлено следующее:

а) При получении бромовисмутатов (III) в растворах галогенводородных кислот ключевым параметром, предопределяющим тип образующегося комплексного аниона в составе кристаллического продукта, является природа катиона, соль которого используется в синтезе. Наиболее характерными продуктами являются соединения, содержащие биядерные анионы $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ либо одномерные полимерные $\{[\text{BiBr}_4]_n\}^{n-}$; найдены корреляции между природой катиона и предпочтительным образованием аниона определенного типа. Для бромотеллуридов (IV) в аналогичных условиях образуются исключительно моноядерные комплексы $[\text{TeBr}_6]^{2-}$.

б) При проведении синтеза иодовисмутатов (III) в органических растворителях контроль стехиометрического соотношения может способствовать получению индивидуальных фаз с желаемым соотношением X/Bi.

4. Показано, что ряд галогеновисмутатов (III) с катионами – галогенпроизводными пиридиния обладает необычными оптическими свойствами (значительное изменение спектра поглощения в видимой области при образовании кристаллической фазы), обусловленными образованием галогенной связи между катионами и анионами в твердой фазе. Установлено, что для галогеновисмутатов (III) возможно проявление сольватохромизма.

5. Путем систематического изучения термохромных свойств иодовисмутатов (III) и бромотеллуридов (IV) эмпирически установлены зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для обоих классов соединений.

Научная и практическая значимость работы не вызывают сомнений. Они заключаются в значительном развитии синтетической и структурной химии галогенидных и

полигалогенидных комплексов элементов 15 и 16 групп, в разработке оригинального подхода к синтезу полигалогенид-галогенометаллатов, а также в определении широкого ряда ключевых физико-химических свойств для полученных соединений, важных с точки зрения материаловедения.

Достоверность полученных данных определяется воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами. Основные результаты работы опубликованы в виде 36 статей и 3 обзоров в российских и международных научных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, а также были представлены на российских и зарубежных научных мероприятиях, т.е. были обнародованы в достаточной степени. **Автореферат диссертации** и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Работа С.А. Адонина вносит существенный вклад в развитие современных систематических представлений о химии галогенидных комплексов и их полигалогенидных производных. Таким образом, она является **крупным научным достижением** в области неорганической химии.

По тексту диссертации можно сделать следующие **вопросы и замечания**:

- в первом выводе автор пишет о том, что " Предложенные подходы могут быть использованы для направленного дизайна новых материалов, в частности, для использования в фотовольтаических устройствах." При этом в работе не указаны сведения о таких свойствах полученных соединений, как электропроводность, о исследовании способности соединений к электролюминесценции и т.п. Данные исследования представляются весьма важными для дизайна новых материалов на основе исследованных в данной диссертационной работе галогенометаллатов.
- большинство из представленных в работе структур имеют искаженную октаэдрическую геометрию лигандного окружения центрального атома элемента, при этом для висмута и сурьмы соединения представлены этими элементами в степени окисления +3, для которой характерно наличие свободного координационного места у центрального атома, занятого неподелённой электронной парой. Возникает вопрос: проводились ли дополнительные исследования, квантово-химические расчеты с целью определить положение, делокализацию, энергию данной неподелённой пары электронов для объяснения указанного по видимому типичного для галогеновисмутатов и антимонатов строения.

Вышеперечисленные замечания не влияют на общую высокую оценку работы С.А. Адонина.

Таким образом, диссертация С.А. Адонина «Галогенидные комплексы элементов 15 и 16 групп и их полигалогенидные производные: синтез, строение и свойства» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук (пп. 9-14 Постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор, без сомнения, **заслуживает** присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа обсуждена, отзыв утвержден и одобрен на Ученом совете ИМХ РАН, протокол № **9** от 20.06.2019 г.

Отзыв подготовил

Доктор химических наук, Профессор РАН, Ведущий научный сотрудник Лаборатории поисково-прикладных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, air@iomc.ras.ru

11.07.2019 г.

Поддельский Андрей Игоревич

Утвердил:

Доктор химических наук, Профессор РАН, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, pial@iomc.ras.ru

Пискунов Александр Владимирович

Контактная информация

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Адрес: 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Телефон: +7 (831) 462-77-09, факс: +7 (831) 462-74-97

Адрес сайта: <http://iomc.ras.ru/index.html>

Адрес электронной почты: office@iomc.ras.ru

Подписи Поддельского А.И. и Пискунова А.В. заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Шальнова К.Г.