Отзыв официального оппонента на диссертационную работу Буйкина Петра Алексеевича «СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОВИСМУТАТОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАТИОНОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1 – Неорганическая химия и 1.4.15 – Химия твердого тела

Актуальность диссертационной работы Буйкина Петра Алексеевича обусловлена стремительным развитием перовскитной фотовольтаики и одновременно — осознанием ее ключевых недостатков, связанных с низкой стабильностью и токсичностью галоплюмбатных материалов. Хотя целью исследования не является прямая замена этих материалов, изучение нетоксичных и стабильных галовисмутатов в качестве перспективных активных компонентов для оптоэлектроники представляет собой важную научную задачу, результаты которой могут найти применение и в солнечной энергетике.

Во ***Введении*** автор обращает внимание как на наличие обширных данных о синтезе и исследовании галовисмутатов с N-гетероциклическими катионами, так и на отсутствие понимания, как именно структура этих соединений связана с их свойствами. Также, оставалось неясным, возможно ли в принципе направленное конструирование галовисмутатных материалов с заданными структурой и свойствами, в связи с чем автором была поставлена ***цель*** разработки новых методов получения гибридных галовисмутатов и определении факторов влияния структуры и состава на оптические свойства получаемых соединений.

Литературный обзор (глава 1) содержит информацию о галовисмутатах и потенциале их применения, основанном на особенностях их физико-химических свойств.

Подходы к синтезу галовисмутатов, использованные физико-химические и квантово-химические методы исследования и структурные характеристики полученных соединений систематизированы в ***Экспериментальной части*** (глава 2).

Содержание главы 3 – ***Результаты и их обсуждение*** свидетельствует, что для достижения цели диссертационной работы автором была проведена колоссальная работа по синтезу и структурной характеризации 158 новых

галовисмутатов N-гетероциклических катионов (таблица 23), что позволило установить причины многообразия структурных типов галовисмутат-анионов, а также найти некоторые закономерности между составом, структурой и свойствами соединений, в том числе, позволяющими перейти от синтезированных соединений к прототипам функциональных оптических материалов.

В ***разделе 3.1*** описаны разработанные автором подходы к получению новых галовисмутатов, включающие синтез в подкисленных водных растворах, горячих концентрированных галогеноводородных кислотах и органических растворителях, а также твердофазный синтез. С использованием разработанных методов были получены соединения, содержащие только галовисмутатные анионы с органическими противоинами, а также сольваты, содержащие координированные молекулы – например, полярные апротонные растворители. Показано, что в зависимости от природы органического катиона могут быть получены соединения с галовисмутатными анионами различной ядерности, при этом для некоторых соединений свойственен полиморфизм, приводящий к получению в синтезе смеси нескольких фаз, а иногда наблюдались фазовые переходы, протекающие под действием возбуждающего излучения.

В ***разделе 3.2*** представлен квантово-химический подход к объяснению наблюдаемого многообразия структурных типов галовисмутатов. На примере серии иодовисмутатов показано, что вне зависимости от структуры аниона, суммарная энергия связей Bi-I в октаэдрах $\{BiI_6\}$, формирующих полиядерные анионы, не изменяется, и она имеет тот же порядок величины, что и энергия межмолекулярных взаимодействий в органических и металлоорганических структурах, вследствие чего полиэдры Bi гибко адаптируются к слабым межмолекулярным взаимодействиям, таким как электростатические, ван-дер-ваальсовы, водородные связи и галогенные взаимодействия.

Наличие обширного набора соединений позволило исследовать факторы, влияющие на оптические свойства галовисмутатов. ***В разделе 3.3*** показано, что природа органического катиона слабо влияет на оптическую ширину запрещенной зоны, E_g. С использованием квантово-химического моделирования проведена идентификация электронных взаимодействий в галовисмутатах с переносом заряда. ***В разделе 3.4*** показано, что решающее влияние на величину E_g оказывает структура галовисмутатных анионов различных размерностей. Изучение серии смешанно-галогенидных

производных показало, что варьирование соотношения иода и брома в составе твердых растворов $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_xI_{10-x}]$ позволяет настраивать оптическую ширину запрещенной зоны в существенно более широком интервале значений по сравнению с варьированием органического катиона в составе соли. Интерпретация наблюдаемых закономерностей базировалась на квантово-химических расчетах и рассуждениях о природе химической связи Bi-Hal. Показано, что для каждого ряда твердых растворов характер замещения Br/I уникален, и главным образом он зависит от совокупности межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

В ***разделе 3.5*** продолжается описание смешанно-галогенидных и смешанно-катионных соединений, и здесь особое внимание уделяется исследованию фазовых переходов в семействах галовисмутатов пиридиния, а также 2- и 4-пиколиния. Показано, что образование твердых растворов гибридных галовисмутатов с переменным составом органического катиона очень разнообразно и непредсказуемо, вместе с тем, варьирование природы и соотношения катионов в таких соединениях может быть использовано для управления фазовыми переходами.

Раздел 3.6 посвящен исследованию сольватов гибридных галовисмутатов, содержащих молекулы воды, ДМСО или ДМФА, поскольку нанесение функциональных слоев в оптоэлектонные устройства требует понимания того, как молекулы растворителей встраиваются в кристаллические материалы и могут ли они быть удалены без потери функциональных характеристик. Проведено термогравиметрическое исследование сольватов, определены химический и фазовый составы продуктов термолиза. Для решения кристаллических структур этих и прочих соединений, которые не могут быть получены в виде монокристаллов, пригодных для РСА, автором предложен подход, заключающийся в анализе данных порошковой дифракции с применением комбинации имитации отжига и молекулярной механики.

В ***разделе 3.7*** автор приводит результаты исследований, направленных на получение тонких пленок галовисмутатов на пористых материалах на примере иодовисмутата метилвиологена на диоксидах кремния и олова. Показано, что в зависимости от используемых растворителей и методов нанесения могут быть получены как многофазные пленки, так и однофазные пленки $[MV][BiI_5]$, однако качество этих пленок всё еще требует оптимизации методов их получения.

Полученные данные определяют ***научную новизну, практическую значимость и ценность*** результатов с явной перспективой дальнейшего развития выбранного направления в сторону конструирования функциональных оптоэлектронных материалов.

По результатам выполненной работы сформулированы ***выводы***, в полной мере отражающие ее содержание. ***Автореферат*** в сжатой форме отражает все основные полученные результаты.

Принципиальные возражения по существу работы отсутствуют, тем не менее, хотелось бы сформулировать ряд ***вопросов и замечаний***.

1. Во введении сказано: «На момент начала данного исследования в 2016 году было известно порядка 400 галовисмутатов». Вероятно, спустя 10 лет с начала исследования данное количество могло возрасти, и можно было бы привести динамику накопления литературных и структурных данных по представленной тематике, чтобы более четко отразить вклад автора в развитие выбранного направления.

2. Нет ли логического противоречия в том, что галовисмутаты предполагается использовать как основу гидролитически-нестабильным перовскитам, при том, что большое количество синтетических усилий было затрачено на подавление гидролиза солей висмута(III)? В работе отмечена низкая гидролитическая стабильность ряда соединений, например, с аминопиридиниевыми катионами, но что известно о стабильности прочих комплексов? Этот же вопрос можно сформулировать по отношению к фотостабильности.

3. Автор элегантно использует квантово-химическое моделирование для ряда гипотетических соединений (например, стр 138) для того, чтобы объяснить наблюдаемые особенности свойств галовисмутатов. В связи с этим, возникает вопрос – возможно ли провести моделирование гипотетических 2D- и 3D-галовисмутатов для того, чтобы понять, не произойдет ли понижение размерности в ходе оптимизации до 1D- и 0D-структур? Вероятно, такой умозрительный эксперимент может дать информацию о том, возможно ли в принципе существование полимерных структур высокой размерности и приближения свойств соединений к характеристикам перовскитов.

4. Описание орбитальных взаимодействий проводится на качественном уровне. Можно ли в рамках выбранных методов провести

количественный анализ природы химических связей в галовисмутатах методами EDA для более обоснованных выводов об их строении и свойствах?

5. Будет ли справедлив вывод об инвариантности $E_{окт}$, полученный для $\{BiI_6\}$ для прочих галовисмутатов?

6. Колоссальный объем диссертации явным образом требовал сокращенного представления материала, тем не менее, иногда такое сокращение происходило в ущерб легкости восприятия – так, очевидно, что было бы контрпродуктивно приводить структуры всех соединений, но можно было бы привести их для наиболее интересных случаев, например, для полиморфов **67** и **68** (стр. 102), а не ограничиваться их словесным описанием.

7. В работе не хватает рисунка со структурными формулами всех использованных катионов – в работе встречается ряд нетривиальных катионов, например, N-ацетонилпиридиний или 1,1'-(1,4-фениленбис(метилен))бис(1-пиридиния). Если в экспериментальной части приведены методики синтеза уже известных солей с N-гетероциклическими катионами, то следовало бы написать о согласии измеренных спектральных характеристик с литературными данными.

8. Работа написана грамотным языком, но изредка в ней встречаются неудачные выражения (например, на стр. 16 – «Существует около шести основных методов получения гибридных галовисмутатов», далее перечислено ровно шесть методов), стр. 122 – теория Вороново-Дирихле вместо Вороного-Дирихле, стр. 179 – коричное пятно и пр.

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и ***не снижают*** общего положительного впечатления от работы.

В целом диссертация, выполненная Буйкиным Петром Алексеевичем, заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. Полученные результаты, положения и выводы, сформулированные в диссертации, являются ***достоверными и обоснованными***, для их получения был привлечен широкий набор современных физико-химических и теоретических методов исследования. Работа ***апробирована*** при участии в работе ряда профильных конференций, а результаты ***опубликованы*** в семнадцати (!) статьях в профильных журналах.

Диссертация соответствует пп. 1-3, 5, 6 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки) и пп. 1, 5, 7, 8 и 11 паспорта специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

Заключение. Диссертационное исследование по своей актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г., а ее автор – ***Буйкин Петр Алексеевич достоин присуждения искомой степени кандидата химических наук*** по специальностям 1.4.1 – Неорганическая химия и 1.4.15 – Химия твердого тела.

Отзыв составил:
доктор химических наук
(02.00.04 – Физическая химия,
02.00.01 – Неорганическая
химия), чл.-корр. РАН, проф.
РАН, главный научный
сотрудник
Лаборатории новых физико-
химических проблем,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.
Фрумкина
Российской академии наук

Мартынов
Александр
Германович

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4
e-mail martynov@phyche.ac.ru
тел. 8(903)174-62-45

Подпись руки
Мартынова А.Г. заверяю
Секретарь Ученого совета
ИФХЭ РАН, к.х.н.
«02» февраля 2026 г.

Варшавская
Ираида Германовна

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации **Буйкина Петра Алексеевича «Синтез, структура и оптические свойства галовисмутатов N-гетероциклических катионов»**
представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1 – Неорганическая химия и 1.4.15- Химия твёрдого тела.

Фамилия, имя, отчество	Мартынов Александр Германович
Ученая степень, наименование отрасли науки, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия)
Ученое звание	Член-корреспондент РАН, профессор РАН
Должность, структурное подразделение	Главный научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Веб-сайт	https://phyche.ac.ru/
Телефон организации	+7(495) 952 20 71
Телефон оппонента	+7(903) 174 62 45
Адрес электронной почты оппонента	martynov@phyche.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях за последние пять лет по тематике диссертации (не более 15 публикаций)	1. A. V. Arakcheev, M. D. Mamonov, A. A. Dmitrienko, A. P. Kroitor, A. G. Martynov, Yu G. Gorbunova, and S. L. Selektor. Coordination-induced spin-crossover in Ni(II) porphyrinates driven by 2d assembly in supramolecular systems at interfaces. Applied Surface Science, 2026, V. 724, P. 165676. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.165676.

	2. I. Gorbachev, A. Smirnov, V. Kolesov, A. Yagodin, A. Martynov, Yu. Gorbunova, and I. Kuznetsova. Acousto-electronic sensor based on langmuir-blodgett films of tetra-tert-butylphthalocyaninate zinc for chemical vapor detection. Sensors, 2025, V. 25(22), P.7069–7069. http://dx.doi.org/10.3390/s25227069. 3. A. A. Dmitrienko, A. P. Kroitor, L. I. Demina, G. A. Kirakosyan, Yu. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze, A. G. Martynov, and A. B. Sorokin. How far is far? weak noncovalent interactions govern enantioselective cyclopropanation catalyzed by ruthenium phthalocyanine with remote (r)-binol substituents. Journal of Catalysis, 2025, V. 452, P. 116443. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2025.116443. 4. A. A. Dmitrienko, A. P. Kroitor, D. A. Bunin, A. V. Arakcheev, A. G. Martynov, S. L. Selektor, A. Yu. Tsivadze, and Yu. G. Gorbunova. Tuning of the photophysical and electrochemical properties of ruthenium(II) phthalocyaninates by variation of axial ligands. Journal of Coordination Chemistry, 2024, V. 77(11), P. 1220–1235. http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2024.2352485. 5. M. S. Belousov, O. Yusuke, K. Nagao, A. G. Martynov, M. A. Gradova, D. V. Konev, O. A. Goncharova, V. A. Tafeenko, and T. V. Dubinina. First planar binuclear phthalocyanines sharing a common carbazole linkage: synthesis, optical and photochemical properties. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2023, V. 96(3), P. 226–240. http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20220319. 6. K. A. Verkhovskaya, T. V. Krivenko, V. V. Savelev, A. P. Kroitor, and A. G. Martynov. Nonlinear third-order optical properties in polymer ferroelectrics doped with ruthenium phthalocyaninates. Crystallography Reports,

	2022, V. 67(3), P. 428–431. http://dx.doi.org/10.1134/S1063774522030221. 7. A. G. Martynov, Y. Horii, K. Katoh, Y. Bian, J. Jiang, M. Yamashita, and Yu. G. Gorbunova. Rare-earth based tetrapyrrolic sandwiches: chemistry, materials and applications. Chemical Society Reviews, 2022, V. 51(22), P. 9262–9339. http://dx.doi.org/10.1039/d2cs00559j. 8. D. A. Bunin, N. Ndebele, A. G. Martynov, J. Mack, Yu. G. Gorbunova, and T. Nyokong. Low-symmetry phthalocyanines bearing carboxy-groups: Synthesis, spectroscopic and quantum-chemical characterization. Molecules, 2022, V. 27(2), P. 524. http://dx.doi.org/10.3390/molecules27020524.

«Сведения верны»

_____ /Мартынов Александр Германович/

Подпись Мартынова А.Г. заверяю.
Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН
Кандидат химических наук

_____ /Варшавская Ираида Германовна/

26 января 2026 г.