«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.ф.-м.н., профессор, чл.-корр. РАН

_____ Федянин А.А.

«30» января 2026 г.

ОТЗЫВ
ведущей организации

о 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 твердого тела.

Актуальность темы диссертационного исследования. Диссертационная работа Буйкина П.А. выполнена в области бессвинцовой фотовольтаики – быстро развивающегося междисциплинарного направления, включающего методы и подходы неорганической химии, физической химии, химии твердого тела и химии неорганических материалов. Почти 20 лет назад было установлено, что иодоплюмбаты могут быть эффективными преобразователями солнечного света в электрический ток, что обусловило бум исследований в этой области. И хотя эффективность солнечных элементов на основе иодоплюмбатов уже приближается к 30%, актуальной является задача замена токсичных производных свинца. Одним из кандидатов на такую замену считается практически нетоксичный висмут. Однако эффективность светопоглощающих материалов на его основе пока совершенно недостаточна, откуда следует, что важной задачей является оптимизация фотогальванических свойств соединений висмута на основе выявления взаимосвязей между составом, структурой и оптоэлектронными свойствами галогенвисмутатов и разработки методов их синтеза.

Следовательно, работу Буйкина П.А. необходимо признать весьма актуальной.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа Буйкина П.А. очень объемна. Она изложена на 239 страницах, из которых собственно диссертация занимает 210 страниц, а еще 29 страниц занимают приложения. Диссертация построена по классическому типу. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, а также заключения, включающего выводы. Диссертация сопровождена списком литературы, списком сокращений, а также уже упомянутым приложением.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость и ценность полученных соискателем результатов и выводов. В диссертационной работе Буйкина П.А. синтезировано и охарактеризовано структурно 158 новых соединений, которые объединяются в семейства галогенвисмутатов и полигалогенвисмутатов N-гетероциклических катионов, причем для многих соединений определены оптические свойства. Автором разработаны методики синтеза, приводящие к получению искомых соединений. Предложены новые методики синтеза из подкисленных водных растворов, из горячих концентрированных галогенводородных кислот, из органических растворителей, а также разложением сольватированных соединений. В работе применен оригинальный подход к объяснению разнообразия структур галогенвисмутатов, основанный на совместном анализе кристаллических и электронных структур, в частности, установлена постоянная энергия октаэдров $[BiI_6]$ – строительных блоков всех иодовисмутатов. Установлены факторы, влияющие на ширину запрещенной зоны галогенвисмутатов. К наиболее значимым справедливо отнесены геометрия цепочечного аниона $(BiX_5)^{2-}$, а именно возникновение сопряженных связей в линейной цепочке, и наличие переноса заряда с p-орбиталей галогена на π-систему ароматического катиона. Установлено нелинейное изменение свойств твердых растворов, образованных взаимным

замещением галогенов, и выявлены его причины. Предложен и успешно реализован антисольвентный метод получения кристаллических тонких пленок. Перечисленные успехи однозначно свидетельствуют о высоком общем уровне работ, несомненной новизне и практической значимости диссертационного исследования.

Достоверность и обоснованность сформулированных автором выводов и научных положений. Диссертационное исследование Буйкина П.А. характеризуется применением взаимодополняющих методов, полностью соответствующих решаемым задачам. Экспериментальные исследования выполнены с использованием современных методов анализа, физических и физико-химических методов исследований и квантовохимических расчётов идемонстрируют высокий научный уровень и квалификацию диссертанта. Выводы, сделанные по результатам выполнения диссертационной работы Буйкина П.А., являются обоснованными, достоверными и не противоречат полученным экспериментальным данным.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Буйкина П.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (отрасль наук – химические), в пунктах:

П1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;

П2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

П3. Химическая связь и строение неорганических соединений;

П5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;

П6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные;

а также паспорту научной специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (отрасль наук – химические), в пунктах:

П1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов:

П5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов.

П7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

П8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

П11. Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы Буйкина П.А. Полученные в ходе диссертационного исследования результаты и выводы могут быть использованы в исследованиях и работах, проводимых в соответствующих областях неорганической химии, химии твердого тела, а также ряда смежных дисциплин в следующих профильных организациях: Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, в Обособленном структурном подразделении «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Иркутском институте химии имени А.Е. Фаворского, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Университете наук и технологий МИСИС.

Несмотря на общее положительное впечатление о диссертации Буйкина П.А., при изучении рукописи возникли **некоторые замечания и вопросы**:

1) Автор справедливо указывает (стр. 29), что для определения ширины запрещенной зоны по методу Тауца применяют функцию Кубелки-Мюнка, где степенной показатель γ, равный ½ соответствует прямому переходу, а равный 2 – непрямому. И если зонная структура заранее неизвестна, то считают верным тот случай, когда при обработке данных край поглощения выражен сильнее. Тогда почему в работе использован показатель γ, равный единице (стр. 44)? Какой в этом физический смысл?

2) То, что названо твердофазным синтезом (стр. 99), это на самом деле термическое разложение, приводящее к выделению газообразных продуктов.

3) В результате обработки квантовомеханических расчетов (оптимизации) и их анализа совместно с анализом расстояний висмут-иод автор установил, что энергия всех октаэдров, по сути представляющая энергию всех связей висмут-иод в октаэдре, практически постоянна и составляет около 64.4 кДж/моль. Насколько можно судить, расчеты проведены для T=0 K, но энергия может меняться с температурой и быть сильно разной при T=298 из-за неодинаковой энергии колебаний атомов в структуре. Желательно обсудить этот вопрос в дальнейшем.

4) Удивляет цветовая гамма на рисунке 28 и интерпретация результатов. Обычно нековалентному притяжению соответствует область отрицательных значений, выраженная зеленым цветом, тогда как области отталкивания соответствуют положительные значения, обозначаемые красным цветом. На рисунке 28 все цвета другие. И области взаимодействия, и знаки взаимодействия практически противоположны по цвету привычным для метода RDG.

5) На стр. 118 автор отмечает, что «низкие значения Eg, характерные для данных соединений, обусловлены наличием полигалогенид-анионов или I_2

в кристаллической структуре», однако указаний на сами величины Eg в работе нет. Почему?

6) В работе автор описывает анионы, содержащие помимо иодовисмутатных октаэдров связывающие их ионы K^+, и интерпретирует таким образом, что катионы калия являются частью цепочечных анионов (раздел 3.4.2). Такая интерпретация видится дискуссионной, поскольку описанное в разных источниках расстояние K-Br в бромиде калия составляет 3.28-3.29 Å при комнатной температуре, а в новых соединениях лежит в пределах 3.21-3.27, но при 150 К. Более того, координационное число калия равно шести как в новых соединениях, так и в бромиде калия. Поэтому вполне возможно, что K^+ играет роль обычного противоиона.

7) Принятый в разделе 3.5.2 термин "Многофазные твердые растворы" вызывает сомнения. По термодинамическому определению твердый раствор является одной фазой. Скорее всего, более точным термином стал бы "твердые растворы с фазовыми переходами".

8) В выводе №4 автор указывает: «Показано, что твердые растворы гибридных галовисмутатов могут как подчиняться закону Вегарда, так и иметь значительные отклонения параметров ячейки от закона Вегарда. Заполнение позиций атомов галогенов иодом и бромом в твердых растворах происходит неравномерно.» Хотя из логики событий следует, что именно неравномерность заполнения позиций атомами иода и брома вызывает отклонение от закона Вегарда.

Тем не менее, вышеперечисленные замечания носят дискуссионный или технический характер, поэтому снижают общей научной новизны и практической значимости, а также общего высокого качества диссертационной работы П.А. Буйкина.

Заключение. Диссертация Буйкина Петра Алексеевича на тему «Синтез, структура и оптические свойства галовисмутатов N-гетероциклических катионов» является законченной научно-квалификационной работой, в

которой решены важные, актуальные задачи, имеющих большую значимость для развития современных неорганической химии и химии твердого тела, а именно – разработаны оригинальные эффективные подходы к синтезу галогенвисмутатов и полигалогенвисмутатов, а также к получению их в виде поликристаллических пленок, структурно охарактеризованы 158 новых галогенвисмутатов и полигалогенвисмутатов, выявлены взаимосвязи между составом, строением и оптическими свойствами исследуемых соединений и установлена причина многообразия кристаллических структур галогенвисмутатов.

Диссертация «**Синтез, структура и оптические свойства галовисмутатов N-гетероциклических катионов»** по своей актуальности, а также новизне, достоверности, практической значимости и ценности полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям, изложенным в 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 марта 2024 г., а ее автор, Буйкин Петр Алексеевич, несомненно **заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук** по специальностям 1.4.1 – Неорганическая химия и 1.4.15 – Химия твердого тела.

Отзыв подготовлен Шевельковым Андреем Владимировичем, чл.-корр. РАН, доктором химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), заведующим кафедрой неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Отзыв о диссертации Буйкина П.А. был заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова от 22.01.2026 г., протокол № 8.

Шевельков Андрей Владимирович
«22» января 2026 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1.
Тел составителя отзыва: +7(495)939-20-74, электронный адрес составителя отзыва: shev@inorg.chem.msu.ru

Подпись Шевелькова Андрея Владимировича заверяю:
И.О. декана химического факультета МГУ
Профессор РАН Карлов С.С.
«26» января 2026 г.

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертации **Буйкина Петра Алексеевича «Синтез, структура и оптические свойства галовисмутатов N-гетероциклических катионов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности
1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ
Место нахождения (адрес организации с индексом), почтовый адрес	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	www.msu.ru
Контактный телефон (с кодом города)	+7 (495) 939-10-00
Адрес электронной почты	info@rector.msu.ru
Ведомственная принадлежность	Правительство Российской Федерации
Наименование структурного подразделения, составившего отзыв	Химический факультет/кафедра неорганической химии
Сведения о руководителе ведущей	Садовничий Виктор Антонович Ректор Доктор физико-математических наук

организации	Академик РАН Профессор
Сведения о составителе/ составителях отзыва из ведущей организации	Шевельков Андрей Владимирович Заведующий кафедрой неорганической химии Доктор химических наук Член-корреспондент РАН Профессор Доцент 02.00.01 - Неорганическая химия

Список основных публикаций работников ведущей организации по специальности и/или проблематике диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Tugelbay Saparbek, Shalabayev Zhandos, Khan Natalya, Mukhanbetzhanov Nurislam, Jumagaziyeva Ardak, Sultanov Fail, Kozhakhmetov Samat, Kushugulova Almagul, Shevelkov Andrei V., Mucsi Gabor, Tatykayeva Ugilzhan, Daniyeva Nurgul, Burkitbayev Mukhambetkali, Tatykayev Batukhan; Enhanced photocatalytic antibacterial $Ag_3PO_4/AgCl$ nanocomposites for water purification from organic and microbial contaminants // JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. - Том 13. - № 5. - № ст. 118753. - 2025.
2. Shestimerova Tatiana A., Medved'ko Aleksei V., Bykov Mikhail A., Kalinin Mikhail A., Metlin Mikhail T., Taydakov Ilya V., Gontcharenko Victoria E., Wei Zheng, Dikarev Evgeny V., Vatsadze Sergey Z., Shevelkov Andrei V.; A new supramolecular tecton: the crucial impact of the polycation charge and geometry of H-bonds on the structure and properties of halometallates in the solid state // Dalton Transactions. - Том 54.- № 17. - С. 6983-6992. - 2025.
3. Khalaniya Roman A., Verchenko Valeriy, Mironov Andrey V., Samarin Alexander N., Bogach Alexey, Kulchu Aleksandr, Polevik Alexey O., Zheng Wei, Dikarev Evgeny V., Stern Raivo, Shevelkov Andrei V.; Spin reorientation and magnetic frustration in $Fe_{32}+\delta Ge_{35}-xSi_x$ with a kagome lattice broken by crystallographic intergrowth // Dalton Transactions. - Том 54. - № 20. - С. 8317-8330. - 2025.
4. Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Bikmukhametova M.R., Likhanov M.S., Shevelkov A.V., Gippius A.A.; Effect of Electron-Deficient Substitution on the Spin Dynamics in $FeGa_3$ // JETP Letters. - Том 120. - № 10. - С. 732-740. - 2024.
5. Chernoukhov Ivan V., Bogach Alexey V., Cherednichenko Kirill A., Gashigullin Ruslan A., Shevelkov Andrei V., Verchenko Valeriy Yu; $Mn_2Ga_2S_5$ and $Mn_2Al_2Se_5$ van der Waals Chalcogenides: A Source of Atomically Thin Nanomaterials // Molecules. - Том 29. - № 9. - С. 2026-2026. - 2024.
6. Kulchu Aleksandr, Khalaniya Roman A., Mironov Andrey V., Bogach Alexey, Aksenov Sergey, Lyssenko Konstantin, Shevelkov Andrei V.;

Interplay of two magnetic sublattices in related compounds $Sm_2Mn_{1-x}Ga_6-yGe_y$ ($x = 0.1–0.3$, $y = 0.6–1.0$) and $Sm_4MnGa_{12}-yGe_y$ ($y = 3.0–3.5$) with different ordering of empty and filled (Ga,Ge)6 octahedra // Dalton Transactions. - Том 53. - № 4. - С. 1506-1516. - 2024.

7. Kulchu Aleksandr, Khalaniya Roman A., Mironov Andrei V., Khrykina Olga N., Verchenko Valeriy Yu, Stern Raivo, Shevelkov Andrei V.; Impact of Ge Doping on Structural and Magnetic Ordering in RMn_xGa_3 and $R_4Mn_{1-x}Ga_{12}Ge_y$ ($R = Tb, D_y$; $x \leq 0.25$, $y \approx 1.0–3.3$) // Inorganic Chemistry. - Том 62. - № 33. - СС. 13348-13361. - 2023.
8. Polevik Alexey O., Sobolev Alexey V., Glazkova Iana S., Presniakov Igor A., Verchenko Valeriy Yu, Link Joosep, Stern Raivo, Shevelkov Andrei V.; Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites $Cu_{26-x}Fe_xV_2Sn_6S_{32}$ // Compounds. - Том 3. - № 2. - С. 348-364. - 2023.
9. Shestimerova Tatiana A., Bykov Mikhail A., Grigorieva Anastasia V., Wei Zheng, Dikarev Evgeny V., Shevelkov Andrei V.; Synthesis and characterization of amantadinium iodoacetatobismuthate, a hybrid compound with mixed iodide–carboxylate anions // Mendeleev Communications. – Том 32. – № 2. – С. 194-197. – 2022.
10. Likhanov Maxim S., Verchenko Valeriy Yu, Zhupanov Vladislav O., Wei Zheng, Dikarev Evgeny V., Kuznetsov Alexey N., Shevelkov Andrei V.; Intermetallic Compound Re_2Ga_9Ge with Re- and Ge-Embedded Gallium Clusters: Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Physical Properties // Inorganic Chemistry. – Том 61. – № 1. – С. 568-578. – 2022.
11. Zhupanov Vladislav O., Khalaniya Roman A., Bogach Alexey V., Verchenko Valeriy Yu, Likhanov Maxim S., Shevelkov Andrei V.; Ambient Pressure Synthesis of Re-Substituted MnGe and Its Magnetic Properties // Crystals. - Том 12. - № 9. -С. 1256. - 2022.
12. Verchenko Valeriy Yu, Shevelkov Andrei V.; Endohedral cluster intermetallic superconductors: at the frontier between chemistry and physics // Dalton Transactions. – Том 50. - № 15. – С. 5109-5114. – 2021.
13. Khalaniya R.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu, Tsirlin A.A., Senyshyn A., Damay F., Presniakov I.A., Shevelkov A.V.; Magnetic structures of $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ and $Fe_{32+\delta'}Ge_{35-x}P_x$ intermetallic compounds: a neutron diffraction and 57Fe Mössbauer spectroscopy study // Dalton Transactions. – Том 50. – С. 2210 -2220. – 2021.
14. Verchenko Valeriy Yu, Tsirlin Alexander A., Shevelkov Andrei V.; Semiconducting and superconducting Mo–Ga frameworks: total energy and chemical bonding // INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS. – Том 8. – С. 1702-1709. – 2021.
15. Hausmann Jan Niklas, Khalaniya Roman A., Das Chittaranjan, Remy-Speckmann Ina, Berendts Stefan, Shevelkov Andrei V., Driess Matthias, Menezes Prashanth W.; Intermetallic Fe_6Ge_5 formation and decay of a core–shell structure during the oxygen evolution reaction // Chemical Communications. – Том 57. – № 17. – С. 2184-2187. – 2021.

СВЕДЕНИЯ
о лице, утвердившем отзыв ведущей организации

ФИО	Федянин Андрей Анатольевич
Должность	Проректор – начальник управления научной политики
Ученая степень, ученое звание	Доктор физико-математических наук, профессор, профессор РАН
Специальность, по которой защищена диссертация	01.04.21 – Лазерная физика

И.о. декана Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова,
д.х.н., профессор РАН Карлов С.С.