УТВЕРЖДАЮ
Проректор Национального
исследовательского университета
«Высшая школа экономики»
_____
к.э.н., доцент Рощин Сергей Юрьевич
«20» октября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Диссертация Буйкина Петра Алексеевича на тему: «Синтез, структура и оптические свойства галовисмутатов N-гетероциклических катионов» выполнена на базовой кафедре неорганической химии и материаловедения Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (далее - Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», НИУ ВШЭ).

В 2021 г. Буйкин Петр Алексеевич окончил ФГБОУ «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

С 2021 г. по настоящее время Буйкин Петр Алексеевич является аспирантом 4 года очной аспирантуры федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, образовательная программа «Химия твёрдого тела».

В период обучения в аспирантуре сданы кандидатские экзамены по иностранному (английскому) языку, истории и философии науки и по специальным дисциплинам 1.4.1 Неорганическая химия и 1.4.15 Химия твердого тела, что подтверждается протоколами сдачи кандидатских экзаменов.

В период подготовки диссертации соискатель ученой степени Буйкин Петр Алексеевич работал в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья с 2021 года по настоящее время в должности младшего научного сотрудника; на факультете химии НИУ ВШЭ с 2021 года по настоящее время в должности лаборанта; в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории рентгеноструктурных исследований с 2020 года по 2022 в должности старшего лаборанта и с 2022 по настоящее время в должности инженера-исследователя.

Научный руководитель - д.х.н., профессор Котов Виталий Юрьевич работает в НИУ ВШЭ в должности профессора базовой кафедры неорганической химии и материаловедения ИОНХ РАН. Приказ о назначении Котова В.Ю. научным руководителем № 6.18.1-02/281221-2 от 28.12.2021.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Актуальность темы

Актуальность темы заключается в поиске безопасной и стабильной альтернативы свинцовым перовскитным солнечным элементам. Перовскитные батареи обладают высокой эффективностью и низкой стоимостью, однако их применение ограничено токсичностью и нестабильностью соединений свинца. В связи с этим перспективными материалами считаются гибридные галовисмутаты, отличающиеся устойчивостью, разнообразием функциональных свойств и потенциалом для использования в солнечной энергетике и других оптоэлектронных устройствах. Недостаточная изученность взаимосвязи структуры и оптических свойств этих соединений, а также отсутствие систематизированных методов их целенаправленного синтеза определяют необходимость проведения комплексных исследований в данной области.

Обоснованность научных положений

1. Контролируемое разложение сольватов с ДМФА/ДМСО доказало возможность получения новых кристаллических форм гибридных галовисмутатов, которые не удаётся выделить традиционными методами из раствора, что подтверждено анализом фазового состава и структурной идентификацией.
2. Подробно изучены особенности строения и образования гибридных иодовисмутатов, которые, прежде всего, определяются сеткой межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Полученные данные могут быть использованы для кристаллической инженерии гибридных галовисмутатов.
3. Установлено, что оптические свойства напрямую связаны с типом и размерностью галовисмутат-анионов: уменьшение ширины запрещённой зоны наблюдается при переходе от моноядерных и полимерных анионов к координационно-полимерным анионным структурам. Полученные данные могут быть использованы для целенаправленного поиска гибридных галовисмутатов с низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны и эффективным транспортом зарядов.
4. Изучение твердых растворов показало возможность тонкой настройки оптических свойств гибридных галовисмутатов, что может быть использовано для целенаправленного получения галовисмутатов с нужными оптическими свойствами.

Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад автора состоял в выполнении синтетической экспериментальной работы: проведении синтеза, выделении и очистке полученных веществ, оптимизации и разработки новых методик синтеза, пробоподготовки образцов для их исследования физико-химическими методами, проведении и обработке большей части результатов СДО, РФА, РСА и EDX, интерпретации результатов ТГА и ^{1}H ЯМР. Автором разработан подход к решению кристаллических структур гибридных галовисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции. Диссертантом выполнено и обработано

большинство квантово-химических расчетов, в том числе расчеты плотности электронных состояний и зонной структуры полупроводников. Им выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования, а также проведен статистический анализ длин связей Bi–I и их энергий в 229 кристаллических структурах иодовисмутатов из Кембриджской базы структурных данных (КБСД). Автор участвовал в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных.

Степень достоверности результатов, проведенных соискателем ученой степени исследований

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современных физико-химических методов анализа, методов квантовой химии и статистической обработки данных. Полученные результаты опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах и представлены на научных конференциях.

Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в получении и исследовании новых классов гибридных галовисмутатов, раскрывающих ранее неизученные закономерности их структуры и свойств. В ходе работы:

- Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 158 новых галовисмутатов N-гетероциклических катионов, что существенно расширяет известную область соединений данного класса.
- Получены новые типы анионов — $[Bi_2I_{11}]^{5-}$, $[Bi_6I_{26}]^{6-}$, $[BiBr_4(DMSO)_2]^-$, $[Bi_2Br_8(DMSO)_2]^{2-}$, $\{[BiBr_6]\ldots[BiBr_5]\ldots[BiBr_6]\}^{8-}$, $[K(Bi_2Br_{11})]^{4-}$, $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ (X = Br, I), ранее не описанные в литературе.
- Разработан новый метод синтеза галовисмутатов многозарядных катионов из концентрированных растворов галогеноводородных кислот, позволивший получить бромовисмутаты дикатионов метилпиразиния с уникальными оптическими свойствами.
- Предложен оригинальный способ синтеза гибридных галовисмутатов через контролируемое разложение их сольватов, обеспечивающий получение ранее недостижимых кристаллических соединений.
- Установлено, что энергия образования структурных фрагментов $\{BiI_x\}$ в иодовисмутат-анионах является постоянной и не зависит от координационного числа висмута, состава и строения аниона.
- Выявлено, что различное заполнение галогенных позиций в твердых растворах приводит к отклонениям от закона Вегарда и может вызывать фазовые переходы, что открывает возможности точной настройки оптических свойств материалов.
- Разработана методика определения кристаллических структур по данным порошковой рентгеновской дифракции, что позволяет проводить структурные исследования соединений, недоступных для анализа на монокристаллах.

Теоретическая значимость полученных соискателем результатов

– изучены принципы образования кристаллических структур гибридных галовисмутатов и связь между структурой галовисмутат-анионов и оптическими свойствами соединений

– показано, что наиболее низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны (E_g) обладают галовисмутаты с линейным строением координационно-полимерного аниона

– предложена методика решения кристаллических структур гибридных галовисмутатов по данным порошковой рентгеновской дифракции

Практическая значимость результатов исследований, проведенных соискателем ученой степени

– получены и структурно охарактеризованы 158 новых гибридных галовисмутатов

– разработаны два новых метода синтеза гибридных галовисмутатов

– показана возможность тонкой настройки оптических свойств гибридных галовисмутатов за счет использования их твердых растворов

– разработана методика получения тонких пленок иодовисмутата метилвиологена на пористых и мезопористых покрытиях

– изученные корреляции между составом, строением и оптическими свойствами гибридных галовисмутатов могут быть использованы для кристаллической инженерии соединений, обладающих низкими значениям E_g и пригодных для использования в качестве светопоглощающих материалов

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы апробированы на 12 научных конференциях, в том числе международных.

1. VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, Москва, 10-13 апреля 2018, тема доклада «Гибридные галовисмутаты – перспективные соединения для солнечной энергетики».
2. IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, Москва, 9-12 апреля 2019, тема доклада «Гибридные галовисмутаты с необычными оптическими свойствами».
3. XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых, Россия, Иваново, 21-27 апреля 2019, тема доклада «Гибридные галовисмутаты – перспективные материалы для солнечной энергетики».
4. X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, Москва, 6-10 апреля 2020, тема доклада «Изучение возможности кристаллической инженерии гибридных галовисмутатов».
5. XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020", Россия, Москва, 20 ноября 2020, тема доклада «Гибридные галовисмутаты: особенности организации структуры и получение покрытий».
6. XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, Москва, 6-9 апреля 2021, тема доклада «Особенности структуры и оптических свойств твердых растворов гибридных галовисмутатов».
7. X Национальная кристаллохимическая конференция, Россия, Терскол, 4-10 июля 2021, тема доклада «Необычные отклонения от закона Вегарда параметров кристаллической решетки и энергии запрещенной зоны полупроводника».
8. 25th Congress of the International Union of Crystallography, Czech Republic, Prague,

14-22 august 2021, «Hybrid halobismuthates: structure and optical properties».

9. III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021), Russia, Moscow, 11-13 october 2021, «Adapting the geometry of Bi polyhedra in hybrid halobismuthates to weak interactions».
10. XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, Москва, 5-8 апреля 2022, тема доклада «Возможна ли кристаллическая инженерия гибридных галовисмутатов?».
11. XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, Москва, 3-9 апреля 2023, тема доклада «Решение структур гибридных галовисмутатов методом порошковой дифракции».
12. XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Россия, Казань, 23 по 27 июня 2025, «Кристаллическая структура гибридных галовисмутатов: принципы формирования и связь с оптическими свойствами».

Полнота изложения материалов диссертации в публикациях

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 17 работах общим объемом 7.9 п.л.; личный вклад автора составляет 3.5 п.л.

Научная публикация	**Личный вклад**	**Публикация входит в**		
		Международные базы данных и системы цитирования (Web of Science/ Scopus/ MathSciNet…)	Список журналов НИУ ВШЭ (A-D)	Перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК
Buikin P.A., Rudenko A.Yu., Baranchikov A.E., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. 1D-Bromobismuthates of Dipyridinoalkane Derivatives // Russ. J. Coord. Chem. 2018. Vol. 44. № 6. P. 373–379.	в соавт., личный вклад – 0.3 п.л.	Scopus, Q3	да, список C	да
Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Baranchikov A.E., Yorov K.E., Kotov V.Yu. The relationship between the crystal structure and optical properties for isomeric aminopyridinium iodobismuthates // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. № 5. P. 490–492.	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q2	да, список B	да
Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Laurinavichyute V.K., Kotov V.Yu. Methyl viologen iodobismuthates // Polyhedron. 2018. Vol. 154. P. 430–435.	в соавт., личный вклад – 0.2 п.л.	Scopus, Q2	да, список A	да
Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., **Buikin P.A.**, Korlyukov A.A., Smol'yakov A.F., Simonenko N.P., Yorov K.E., Gavrikov A.V. Unexpectable Hydrolytic Transformation of New Type	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q1	да, список A	да

Hybrid Bromobismuthates with Methylpyrazinium Dications // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. № 22. P. 7602–7611.				
Kotov V.Yu., Safiullina E.S., Ilyukhin A.B., **Buikin P.A.**, Birin K.P., Yorov K.E. Hybrid halobismuthates: The unusual $\{[BiBr_6]\cdots[BiBr_5]\cdots[BiBr_6]\}^{8-}$ anionic framework // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1195. P. 944–948.	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q2	да, список C	да
Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., **Buikin P.A.**, Yorov K.E. Mixed halide hybrid halobismuthates and their in-situ transformations // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. № 5. P. 537–540.	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q2	да, список B	да
Kotov V.Yu., **Buikin P.A.**, Simonenko N.P., Ilyukhin A.B. Hybrid bromobismuthates: Synthesis, thermal stability and crystal structure of multicharged 3-ammoniopyridinium derivatives // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1221. P. 128807.	в соавт., личный вклад – 0.2 п.л.	Scopus, Q2	да, список C	да
Buikin P.A., Rudenko A.Yu., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Yorov K.E., Kotov V.Yu. Bromobismuthates of 1,1'-(1,N-Alkanediyl)bis(picolines): Synthesis, Thermal Stability, Crystal Structures, and Optical Properties // Russ. J. Coord. Chem. 2020. Vol. 46. № 2. P. 111–118.	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q3	да, список C	да
Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Laurinavichyute V.K., Kotov V.Yu. Methylviologen Bromobismuthates // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. № 2. P. 133–138.	в соавт., личный вклад – 0.3 п.л.	Scopus, Q3	да, список C	да
Kotov V.Yu., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Ananyev I.V., Gavrikov A.V., Medvedev M.G. Hybrid iodobismuthates code: adapting the geometry of Bi polyhedra to weak interactions // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. № 2. P. 166–169.	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q3	да, список B	да
Kotov V.Yu., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Dorovatovskii P.V. Synthesis and first-principles study of structural, electronic and optical properties of tetragonal hybrid halobismuthathes $[Py_2(XK)]_2[Bi_2Br_{10-x}I_x]$ // New J. Chem. 2021. Vol. 45. № 39. P. 18349–18357.	в соавт., личный вклад – 0.4 п.л.	Scopus, Q1	да, список A	да
Buikin P.A., Rudenko A.Yu., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu.	в соавт., личный вклад – 0.3 п.л.	Scopus, Q3	да, список C	да

Synthesis and Properties of Hybrid Halobismuthates of N-Acetonylpyridinium Derivatives // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. № 4. P. 482–489.				
Balabanova S.P., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Rudenko A.Yu., Dorovatovskii P.V., Korlyukov A.A., Kotov V.Yu. Crystal Structure and Optical Properties of New Hybrid Halobismuthates of 2,2'-Bipyridinium Derivatives // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. № 7. P. 1018–1024.	в соавт., личный вклад – 0.3 п.л.	Scopus, Q3	да, список С	да
Kotov V.Yu., Lunkov I.S., **Buikin P.A.**, Kottsov S.Yu., Korlyukov A.A., Rudenko A.Yu. Unusual isostructural Br/I substitution effect on the crystal structure and optical properties of hybrid halobismuthates // New J. Chem. 2023. Vol. 47. № 5. P. 2666–2672.	в соавт., личный вклад – 0.3 п.л.	Scopus, Q2	да, список А	да
Buikin P.A., Zhavoronkov A.S., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. Solid Solutions of Pyridinium Halobismuthates // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. Vol. 69. № 2. P. 172–177.	в соавт., личный вклад – 0.2 п.л.	Scopus, Q3	да, список С	да
Buikin P.A., Lunkov I.S., Ilyukhin A.B., Kotov V.Yu. 4-Methylpyridinium bismuth(III) halides // Polyhedron. 2024. Vol. 264. P. 117223.	в соавт., личный вклад – 0.1 п.л.	Scopus, Q3	да, список А	да
Dudko E.M., **Buikin P.A.**, Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Dorovatovskii P.V., Simonenko N.P., Kotov V.Yu. Thermal decomposition of DMSO or DMF solvates: an advanced method for obtaining new hybrid bismuth(III) halides // CrystEngComm. 2024. Vol. 26. № 26. P. 3490–3500.	в соавт., личный вклад – 0.3 п.л.	Scopus, Q2	да, список А	да

Публикации полностью соответствуют теме диссертационного исследования и раскрывают её основные положения.

Ценность научных работ соискателя ученой степени

В диссертации и научных работах обоснована необходимость изучения кристаллического строения и оптических свойств гибридных галовисмутатов. Разработаны новые методы синтеза гибридных галовисмутатов, которые позволяют получать соединения с необходимыми оптическими характеристиками. Полученные данные могут быть использованы для кристаллической инженерии гибридных галовисмутатов и тонкой настройки их оптических свойств. Ценность и востребованность научной работы соискателя также отражается в высокой

цитируемости научных публикаций (140 цитирований согласно Web of Science) и высоком рейтинге научных журналов (Q1 и Q2).

Диссертация Буйкина Петра Алексеевича на тему: «Синтез, структура и оптические свойства гибридных галовисмутатов N-гетероциклических катионов» – это законченная научно-квалификационная работа, которая соответствует требованиям пунктов 9, 10, 11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, 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 также Паспорту научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), пунктам 1, 2, 3, 5, 6 и Паспорту научной специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (химические науки), пунктам 1, 5, 7, 8, 11.

Диссертация Буйкина Петра Алексеевича на тему: «Синтез, структура и оптические свойства гибридных галовисмутатов N-гетероциклических катионов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.15. Химия твёрдого тела на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН.

Заключение принято на заседании Факультета химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», протокол № 1 от «15» октября 2025 г.

Присутствовало на заседании 35 человек. Участвовало в голосовании 22.

Результаты голосования:

«за» – 22 человек, «против» – 0 человек, «воздержалось» – 0 человек.

Заместитель декана,
Факультет химии,
к.полит.н. Постриганова А.В.

Подпись заверяю
СПЕЦИАЛИСТ ПО ПЕРСОНАЛУ