

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Полякова Максима Сергеевича** «Структурные особенности и сенсорные свойства мезогенных фталоцианинатов, их гибридных и композитных материалов с углеродными нанотрубками», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Фталоцианины и их координационные соединения обладают уникальными физико-химическими, координационными и каталитическими и жидкокристаллическими свойствами. Однако кроме традиционного использования их в качестве красящих пигментов, в индивидуальном виде они применяются крайне редко. Как правило, используются в форме композиционных гибридных материалов, в составе которых они иммобилизованы в объеме или на поверхности тех или иных носителей.

Закрепление фталоцианинов на подложках обычно происходит за счёт нековалентного либо ковалентного взаимодействия. В первом случае используется развитая ароматическая система макрогетероцикла, позволяющая им адсорбироваться на таких субстратах, как графен и углеродные нанотрубки за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия. Более эффективно закрепление осуществляется, если в молекуле есть, функциональные фрагменты, взаимодействующие с электроноизбыточными структурами данных углеродных материалов. В случае ковалентного связывания используются фталоцианины, содержащие активные функциональные группы способные достаточно легко вступать во взаимодействие с предварительно модифицированной поверхностью нанотрубки либо другого углеродного носителя. Практически важные свойства полученных материалов обусловлены синергетическим эффектом действия нескольких компонентов, входящих в состав материала, как субстратов, так и координационных соединений переходных металлов с фталоцианинами.

ИНХ СО РАН

ВХ. № 15325-24

ОТ

14.01.19

Одной из новых перспективных областей использования гибридных материалов на основе соединений фталоцианинового ряда является химическая сенсорика. Разработка высокоэффективных сенсоров на следы токсичных соединений с использованием координационных производных фталоцианинов требует фундаментальных исследований взаимосвязи химического строения органического компонента, молекулярной упорядоченности, образуемых им слоёв и свойств композиционных материалов, проявляемых в практически значимых процессах.

В связи с этим, диссертационная работа Полякова Максима Сергеевича цель которой - исследование зависимости структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок фталоцианинатов, их композитных и гибридных материалов с углеродными нанотрубками от молекулярного строения комплекса, способа функционализации и типа углеродной матрицы является своевременной и **актуальной** как с **теоретической**, так и с **практической** точек зрения.

Для достижения поставленной цели соискателем решён ряд конкретных задач: получение замещённых фталоцианинатов меди, обладающих мезогенными свойствами, исследование структурных особенностей тонких плёнок на их основе и закономерностей изменения адсорбционно-резистивных характеристик тонких плёнок фталоцианинатов металлов в зависимости от концентрации аммиака; получение гибридных материалов с углеродными нанотрубками, функционализированными молекулами МРс, и изучение влияния типа углеродной матрицы способа её функционализации и состава фталоцианиновых комплексов на степень функционализации ( $\Phi$ ) и сенсорные свойства гибридных материалов; а так же получение композитных материалов, содержащих 0,1-1 мас. % углеродных нанотрубок, включённых в матрицу мезогенных комплексов фталоцианина; изучение структурных и сенсорных свойств этих материалов. Для их решения потребовалось использовать комплекс современных высокочувствительных физико-химических методов исследования:

рентгенофазовый анализ, ЭСП, КР-спектроскопия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Сочетание этих методов, наряду с хорошей согласованностью с литературными данными, изложенными в первой главе диссертационной работы («Литературный обзор»), свидетельствует о высокой **надежности**, точности и **достоверности** полученных в работе результатов и правомерности сделанных выводов.

В качестве объектов исследования в работе Полякова М. С. использовались десять комплексов фталоцианина с различной системой заместителей на периферии макроцикла. Пять из этих соединений синтезированы **впервые**, что наряду с **впервые** полученными композитными материалами, содержащими 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу ЖК-комплексов фталоцианинов ( $H_2Pc-py$   $CoPc-py$  и  $CuPc-py$ ) в сочетании с изученными свойствами, обеспечивают **научную новизну** работы.

Работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 143 страницах, содержит 66 рисунков, 21 таблицу, список цитируемой литературы включает 273 наименования работ российских и зарубежных авторов.

**Литературный обзор** составляет 35 страниц, состоит из трёх разделов и заключения. Проведён тщательный анализ, имеющихся в литературе данных по исследованию ЖК-комплексов фталоцианинов, а также их гибридных и композитных материалов с углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена.

Обзор литературы охватывает новые оригинальные статьи по данной теме и отражает современное состояние исследований, относящихся непосредственно к теме диссертации. Подчёркивается актуальность поставленной в диссертационной работе цели.

**Экспериментальная часть.** Этот раздел в целом написан достаточно подробно и содержит описание методик синтеза, основные характеристики объектов исследования, включает сведения об использованном оборудовании, приводятся подробные методики проведения экспериментов и способов обработки полученных данных. Совокупность экспериментальных и теоретических приемов для решения поставленных задач вполне обеспечивает необходимую для квалификационной работы **надежность и достоверность** представленных в ней результатов.

Глава «**Обсуждение результатов**» состоит из четырёх разделов, в которых приводится подробный анализ полученных собственных экспериментальных данных в сравнении, с имеющимися в литературе сведениями.

В первом разделе приведены характеристики тетразамещённых фталоцианинатов меди с алкильными и триэтиленгликолевыми заместителями. С помощью набора физико-химических методов (поляризационной оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового, термогравиметрического анализа) установлено, что они обладают мезогенными свойствами. Проведенные исследования структуры показали, что наличие в составе заместителя атома серы способствует структурному упорядочению молекул в колонках при переходе от кристаллической фазы к мезофазе, снижению температуры фазового перехода  $M \rightarrow K$  и увеличению подвижности носителей заряда в плёнке. В диссертации приводятся цветные изображения плёнок МР полученные методом поляризационной оптической микроскопии, что способствует наглядности, и лучшему представлению результатов исследования.

При изучении адсорбционно-резистивных свойств на аммиак тонких плёнок автором показано, что все исследованные слои МРс ( $M = 2H, Cu, Co, Zn$ ), проявляют обратимый сенсорный отклик на  $NH_3$  при концентрациях ниже ПДК. Это, несомненно, является практически важным результатом

работы. Для сравнения сенсорных свойств плёнок ЖК-фталоцианиновых комплексов с МРс, не проявляющих мезогенные свойства исследованы комплексы тетра-*трет*-бутилзамещённого фталоцианината цинка  $ZnPc(tBu)_4$  и нафталоцианината цинка  $ZnNc(tBu)_4$ . Показано, что по сравнению с ними больший отклик проявляют упорядоченные ЖК-плёнки фталоцианинатов, а в зависимости от природы металла наибольшим сенсорным откликом обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианината кобальта.

Во втором разделе главы проведены результаты исследование влияния строения фталоцианинового лиганда комплексов  $Cu(II)$  и  $Zn(II)$ , типа модификации углеродных наноматериалов (ковалентный *-cov* или нековалентный *-noncov*) на степень функционализации  $\phi$  и сенсорные свойства гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) и восстановленного оксида графена (rGO). Показано, что расширение  $\pi$ -электронной системы лиганда, а так же введение ароматических периферийных заместителей и ковалентный способ модификации приводит к увеличению степени функционализации поверхности углеродных материалов, а сенсорный отклик, полученных гибридных материалов, на аммиак коррелирует с количеством адсорбированных молекул комплексов фталоцианина.

Третий раздел главы «Обсуждение результатов» посвящён композитным материалам фталоцианинатов с нанотрубками, которые автор рассматривает в качестве альтернативы гибридным при создании активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров. Следует подчеркнуть, что в работе впервые были получены композитные материалы, содержащие 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу жидкокристаллического фталоцианина, с несимметричной системой заместителей, содержащей пиреновый фрагмент ( $H_2Pc-py$ ) и его комплексов  $CuPc-py$ ,  $CoPc-py$ . Проведено исследование их структурных особенностей и сенсорных свойств. Показана возможность увеличения сенсорного отклика композитных материалов в десятки раз при варьировании процентного

содержание нанотрубок и перспективность использования МРС в сенсорных устройствах для определения аммиака в очень низких концентрациях, а так же в присутствии других газов.

*В качестве замечаний по работе следует отметить следующее:*

1. В работе Полякова М. С. рассматривается влияние системы периферийного замещения фталоцианинового лиганда на примере координационных соединений меди. Полученные данные автор сравнивает с аналогичными характеристиками комплексов цинка с расширенной  $\pi$ -электронной системой макроцикла (стр. 88). Насколько правомерно такое сравнение?
2. Недостаточно обоснован выбор в качестве объектов исследования координационных соединений меди, хотя из литературы известно, что производные кобальта обладают лучшей способностью координировать азотсодержащие экстралиганды (Березин Б. Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. М.: Наука. 1978. 280 с; Березин Б. Д., Ениколопян Н. С. *Металлопорфирины*. М.: Наука. 1988. 159 с.).
3. Можно ли говорить об изменении электронной структуры нанотрубок из-за образования ковалентной связи с молекулами МРС? (стр. 94)
4. В тексте встречается ряд опечаток и неудачных выражений, так например, на стр. 27 рис. 8б, по-видимому, имеется ввиду рис. 7б; стр. 94 два раза упоминается рис. 53, который отсутствует в тексте, по-видимому, имеется ввиду рис. 44; стр. 103 на рис 51 дважды употребляется обозначение  $\text{SWCNT/CuPc}(\text{Sgly}_3)_4$
5. На стр.86, стр. 110 приводятся данные о влиянии природы иона комплексообразователя на свойства плёнок и композитных материалов на основе МРС, что, так же, является известным фактом и не требовало дополнительных исследований.
6. В работе показано, что как слои МРС, так и их гибридные материалы являются перспективными для разработки адсорбционно-резистивных

газовых сенсоров для определения аммиака. Однако из текста диссертации не понятно для чего нужно было проводить эксперимент в присутствии водорода или паров органических соединений, таких как этанол (700 ppm), толуол (500 ppm), дихлорбензол (7000 ppm) и хлороформ (2000 ppm). Как можно в дальнейшем использовать полученные данные?

7. Некоторые рисунки (например, рис.38) слишком мелкие, обозначения трудно читаемые.
8. В диссертации и в автореферате оформление списка литературы не соответствует ГОСТ Р 7.0.11— 2011, кроме того в списке, цитируемой литературы под одним номером приводится 2 различных литературных источника (ссылка 65)

Указанные замечания и вопросы не носят принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления о работе и квалификации автора. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ.....изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением...»)

Материалы работы опубликованы в 6 статьях в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень рекомендованных ВАК Российской Федерации, и в тезисах 6 докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Результаты диссертационного исследования, несомненно, представляют научный и практический интерес для ученых, специализирующихся в области физической и координационной химии фталоцианинов и родственных макрогетероциклических соединений, химической технологии наноматериалов материалов, и других областях

современной химической науки. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

На основании выше изложенного считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности результатов, полноте и уровню решения поставленных задач, обоснованности итогов работы, диссертационная работа Полякова М. С. соответствует критериям, установленным п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Поляков Максим Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры неорганической химии.

Пуховская С. Г.

27.12. 2018

Пуховская Светлана Геннадьевна  
доктор химических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»  
153000. г. Иваново, Шереметевский пр., 7  
+7(4932)327256; [puhovskaya@isuct.ru](mailto:puhovskaya@isuct.ru)

Подпись проф. Пуховской С. Г. удостоверяю  
Учёный секретарь Учёного совета  
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»  
к.э.н., доцент



А. А. Хомякова