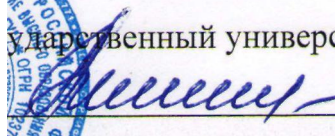


УТВЕРЖДАЮ

Врио ректора

ФГБОУ ВО «Ивановский  
государственный университет»

  
д.т.с. доцент Малыгин А. А.

«26» февраля 2021 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» на диссертационную работу **Клямер Дарьи Дмитриевны «Исследование влияния структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов  $MPcF_x$  ( $x = 4, 16$ ,  $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$ ) на их сенсорный отклик на аммиак»** на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Клямер Дарьи Дмитриевны посвящена получению и исследованию пленок фталоцианинов металлов, в частности их структурных особенностей и сенсорных свойств.

Приборы на основе пленок фталоцианинов уже сейчас применяются в самых различных областях: тонкопленочные транзисторы, диоды и фотодиоды, фотовольтаические преобразователи, фотокопировальные аппараты и принтеры, активные слои в лазерных CD-дисках, газовые датчики и др. Применение пленок фталоцианинов металлов в качестве активных слоев газовых сенсоров обусловлено их полупроводниковыми свойствами и способностью к значительному изменению сопротивления при адсорбции газов различной природы. Варьирование центрального металла-комплексообразователя и заместителей во фталоцианиновом кольце позволяет изменять их сенсорные свойства. Например, известно, что введение фторзаместителей в ароматическое кольцо приводит к повышению чувствительности фталоцианинов к газам электронодонорной природы, таким как аммиак и амины. Дальнейшие работы по созданию новых функциональных материалов на основе металлофталоцианинов требуют углубленных исследований их структуры и свойств. Изучение влияния заместителей во

фталоцианиновом кольце, варьирования центрального металла во внутренней координационной полости на физические характеристики комплексов, а также работы по изучению межмолекулярных взаимодействий, колебательных спектров. Структурных особенностей и сенсорных свойств тонких пленок являются необходимыми при разработке эффективных газовых сенсоров. В связи с этим, задачи, поставленные в работе Клямер Д.Д., несомненно являются **актуальными**, как с теоретической, так и с практической точек зрения.

**Научная новизна** диссертационной работы Клямер Д.Д. состоит, прежде всего, во всесторонней характеристике тетра- и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов и изучении их сенсорного отклика на аммиак. Были описаны кристаллические структуры комплексов, что в дальнейшем используется для исследования структурных особенностей пленок, межмолекулярных взаимодействий и др. Изучено влияние введения фторзаместителей и замены центрального катиона металла на упаковку молекул, положение полос в колебательных спектрах, давление насыщенного пара, фазовый переход в пленках и величину сенсорного отклика на аммиак. Данные о кристаллической структуре и физико-химических свойствах полученных фталоцианинов металлов могут быть использованы для исследования структурных особенностей пленок на их основе. Впервые детально изучены тетрафторзамещенные комплексы фталоцианинов металлов, показано, что в изученном ряду комплексов они обладают наибольшей чувствительностью к аммиаку. Исследованы такие сенсорные характеристики, как предел обнаружения, селективность и воспроизводимость сенсорного отклика, гистостабильность. Полученные результаты работы могут быть использованы при разработке технологии создания сенсоров на аммиак.

**Структура и содержание работы.** Диссертация построена традиционным способом и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы. Диссертация Клямер Д.Д. изложена на 151 странице, содержит 71 рисунок, 19 таблиц, 1 приложение.

**Во введении** автор обосновывает научную новизну и актуальность работы, формулирует цели исследования, проводимого и выполненного в рамках диссертационной работы. **В первой главе** представлен анализ литературных данных по теме исследования. В обзоре литературы рассмотрены научные публикации по синтезу, кристаллической структуре и колебательным спектрам комплексов, а также работы по исследованию электрофизических и сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов. Всего в обзоре литературы процитировано более 200 статей, включая работы, опубликованные за последние 5 лет, большинство из которых представлено в международных научных

журналах. Необходимо отметить, что после каждого раздела формулируется краткое заключение о том, какие аспекты остаются недостаточно изученными, что позволяет обосновать постановку задач исследования.

**Во второй главе** представлено описание проводимых экспериментов, методик синтеза, характеристик полученных соединений и их пленок. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов для установления структуры и чистоты химических соединений, а также исследования тонких пленок.

**Третья глава** посвящена изложению собственных научных изысканий диссертанта и содержит описание проведенных исследований, полученных результатов, и их обсуждение. Так, раздел 3.1 посвящен описанию кристаллических структур и сравнительному анализу с ранее опубликованными данными, продемонстрированы сходства и различия в упаковках молекул исследованных комплексов фталоцианинов металлов. Впервые описаны структуры для пяти тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов и гексадекафторзамещенного фталоцианина свинца. В разделе 3.2 и 3.3. описывается влияние фторзамещения и варьирования центрального металла-комплексобразователя на колебательные спектры комплексов и температурную зависимость давления насыщенного пара. Отнесение полос в колебательных спектрах фталоцианинов было проведено при помощи квантово-химических расчетов. Анализ данных по исследованию температурной зависимости давления насыщенного пара показал, что в исследованном температурном интервале наибольшей летучестью обладают комплексы тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов. Автором проведен анализ корреляций между кристаллической структурой и летучестью комплексов. Для визуализации различных межмолекулярных взаимодействий в кристаллах использовался анализ поверхностей Хиршвелда.

В разделе 3.4 описываются пленки фталоцианинов металлов, их спектральные характеристики и структурные особенности, фазовые переходы и морфология. Пленки получали методом физического осаждения из газовой фазы. Для исследования пленок использовались методы спектральной эллипсометрии, рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

В заключительном разделе проведено систематическое исследование сенсорного отклика пленок комплексов на аммиак. Продемонстрирована чувствительность, селективность, гигростабильность, воспроизводимость исследуемых пленок. Показано, что наибольшим сенсорным откликом на аммиак обладают пленки тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов, а среди них максимальным откликом – пленки фталоцианина

кобальта. Весьма интересными и перспективными являются данные о возможности определения аммиака в широком интервале концентраций и при высокой относительной влажности воздуха (60%), а также о низком пределе обнаружения аммиака (вплоть до 0.1 ppm), что свидетельствует о практической значимости данной работы. Полученные в диссертации результаты, научные положения и выводы достаточно обоснованы. Данные хорошо согласуются между собой, заключение к каждому разделу и выводы полно и четко характеризуют основные научные достижения диссертанта.

**Публикации.** Основные результаты, представленные в диссертации, изложены в 10 статьях, опубликованных в престижных отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК РФ и включенных в платформы Web of Science и Scopus, а также в тезисах 8 докладов, представленных на конференциях различного уровня.

В целом диссертацию характеризует высокий научный уровень. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную с использованием современных методов исследования. Основные результаты являются новыми, представляющими значительный научный и, в части вопросов, практический интерес. Достоверность результатов и их интерпретация не вызывают сомнения. Содержание автореферата и публикации полностью соответствует основным положениям диссертационной работы. Автореферат и диссертация хорошо оформлены.

Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся изучением фталоцианиновых комплексов, а также разработками и исследованиями активных слоев сенсорных устройств: Новосибирский государственный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Ивановский государственный университет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН.

Помимо несомненных достижений, отличающих данную работу, имеются следующие замечания и вопросы:

1. В диссертации наблюдается противоречие в данных рисунков 63а и 65 и их описании. Из рисунков видно, что сенсорный отклик при отжиге для пленок незамещенных фталоцианинов  $\text{CoPc}$  и  $\text{CoPc(T)}$  практически не изменился, а для фторзамещенных (F4) произошло значительное увеличение этого отклика. В тексте написано: «Для пленок

фторзамещенных фталоцианинов относительный сенсорный отклик после отжига увеличился в 3-4 раза, в то время как для пленок незамещенных фталоцианинов его увеличение составило 6-8 раз» (стр. 122-123). В шестом пункте раздела «Основные результаты и выводы», соответственно представлен неверный вывод: «Для пленок фторзамещенных фталоцианинов относительный сенсорный отклик после отжига увеличился в 3-4 раза, в то время как для пленок незамещенных фталоцианинов его увеличение составило 6-8 раз».

2. В диссертации написано: «На рис. 66 представлены изображения, полученные методом АСМ, пленок  $\text{CoPcF}_4$  и  $\text{CoPcF}_{16}$  до и после отжига» (стр.123). Но на рис. 66 представлены совсем другие данные, а именно: Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации аммиака для пленок  $\text{VOPcF}_{16}$  до и после отжига при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 часа (стр. 123).

3. В разделе 2.2 диссертации было бы целесообразно представить схему синтеза изученных в работе производных фталоцианина и их металлокомплексов.

4. Имеются отдельные опечатки и неудачные выражения, например:

- «Пленки  $\text{MPc}$  получают растворным методом» (стр. 32);
- 1,2-ди-цианбензол, вместо 1,2-дицианобензол (стр. 16, 17).

Вопросы:

1. Известно, что при синтезе тетразамещенных фталоцианинов получается смесь четырех изомеров. Удалось ли каким-либо способом разделить изомеры для тетрафторзамещенных металлокомплексов?
2. Какая мультиплетность электронных состояний комплексов с  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  использовалась при квантово-химических расчетах, и почему?
3. К каким геометрическим конфигурациям относятся значения энергии  $E_{\text{NH}_3}$  и  $E_{\text{MPcF}_x}$  (уравнение 5, стр. 66): к оптимизированной геометрии свободных молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{MPcF}_x$  или к геометрии молекул в комплексе  $\text{NH}_3 - \text{MPcF}_x$ ? Насколько значимо отличие между энергией комплексообразования и энергией связи  $E_b$ ?
4. Автор подробно обсуждает вопрос о влиянии природы центрального атома на колебательные спектры фталоцианинов. При изменении числа заместителей  $F$  происходит изменение геометрических параметров фенильных фрагментов, в частности, изменяются расстояния  $r(\text{C}-\text{C})$ . Это приводит к изменению силовых постоянных и частот валентных колебаний в фенильных фрагментах. Наблюдалась ли корреляция между величинами частот в области валентных колебаний  $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$  и величинами  $r(\text{C}-\text{C})$  в ряду  $\text{MPc} \rightarrow \text{MPcF}_4 \rightarrow \text{MPcF}_{16}$ ?

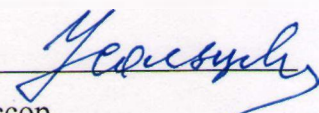
5. Чем вызван выбор  $ZnPcF_4$  при постановке вопроса о детальном исследовании сенсорных характеристик металлокомплексов производных фталоцианина. Из данных на стр. 116 следует, что по величине сенсорного отклика он занимает промежуточное положение в ряду между наиболее чувствительным металлокомплексом с Со и наименее чувствительным Си-комплексом.
6. В разделе 3.5.2 автор обсуждает сенсорные свойства фталоцианинов металлов и приводит возможные варианты координации молекулы  $NH_3$ . Рассматривались ли другие варианты координации молекулы  $NH_3$  с фталоцианинами металлов, когда атомы азота молекулы аммиака образуют водородные связи с одним или несколькими атомами азота фталоцианинов? Почему не анализировалась возможность одновременного взаимодействия нескольких молекул аммиака с одной молекулой фталоцианина?

Данные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

**Заключение.** Рецензируемая научно-квалификационная работа содержит решение научной задачи, направленной на исследование влияния структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов на их сенсорный отклик, и имеющей важное практическое значение для создания сенсорных устройств на аммиак. На основании проведенного анализа можно констатировать, что представленная диссертация полностью соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Она является актуальной, завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, а её автор, Клямер Дарья Дмитриевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Отзыв на диссертацию Клямер Д.Д. заслушан и утвержден на расширенном заседании Научно-исследовательского института наноматериалов ИвГУ, Протокол № 3 от 18 февраля 2021 г.

Составитель:

Усольцева Надежда Васильевна   
Доктор химических наук, профессор,

директор НИИ наноматериалов

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»

153025, Иваново,

улица Ермака, 39,

Тел. +7 (4932) 37-08-08, e-mail: [nv\\_usoltseva@mail.ru](mailto:nv_usoltseva@mail.ru)

Согласна на обработку персональных данных.

19.02.2021 г.

Подпись Усольцевой Н.В. заверяю:



Меликян Мерине Акоповна

Ученый секретарь ученого совета ИвГУ

кандидат философских наук



02 2021 г.