

Отзыв официального оппонента

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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Макрогетероциклические соединения, в частности, фталоцианинаты металлов представляют значительный интерес для применения в качестве активных слоев сенсорных устройств благодаря таким свойствам как высокая термическая и химическая стабильность, способность образовывать тонкие пленки, как из раствора (в том числе с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт), так и из газовой фазы, способность изменять проводимость в газовых средах различного состава. Пленки фталоцианинатов металлов проявляют обратимый сенсорный отклик при комнатной температуре, обладают достаточно низкими временами отклика и релаксации, низкими пределами обнаружения. Известно, что можно изменять и оптимизировать их свойства как путем варьирования центрального металла-комплексообразователя, так и заместителей в ароматическом макрогетероцикле. Если пленки незамещенных соединений данного типа хорошо изучены, то данных по исследованию свойств пленок фторзамещенных фталоцианинатов металлов в литературе существенно меньше.

Клямер Дарьей Дмитриевной выполнена серьезная работа на хорошем научном уровне. Особенно стоит отметить большой объем экспериментальных исследований, проведение которых требует умения работать на современном научном оборудовании и высокой квалификации. Подобных работ сейчас немного. А без них невозможно решение многих актуальных фундаментальных и прикладных задач. В частности, в настоящее время одной из таких задач является исследование процессов наноструктурирования макрогетероциклических соединений. Получены первые супермолекулы порфиринов – наноструктуры с сильными нековалентными межмолекулярными взаимодействиями, свойства которых кардинально отличаются от свойств исходных соединений. Механизм их образования и природа межмолекулярных взаимодействий до сих пор не установлены. В этой связи, диссертационная работа в которой представлены результаты исследований структурных особенностей и сенсорных свойств тонких пленок, а также анализа взаимосвязи между основными типами межмолекулярных контактов в кристаллических структурах и летучестью фторзамещенных фталоцианинатов металлов, безусловно, является **актуальной**.

Работа Клямер Дарьи Дмитриевны представляет законченное научное исследование влияния природы металла комплексообразователя, а также фтор-заместителей в макрокольце фталоцианина на структурные особенности пленок, а также на характеристики адсорбционно-резистивных сенсоров на их основе. Автором **впервые** определены кристаллические структуры соединений $MPcF_4$ ($M = Cu, Fe, VO, Pb$) и $PbPcF_{16}$, установлены температурные зависимости давления насыщенного пара для соединений $MPcF_4$ ($M = Co, Cu, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ и рассчитаны термодинамические параметры процессов сублимации комплексов. Кроме того, диссертантом проведена работа по регистрации ИК- и КР-спектров и их интерпретации на основе расчета частот и форм нормальных колебаний незамещенного, тетра- и гексадекафторзамещенных фталоцианинатов железа. В работе также изучены структурные особенности тетра- и гексадекафторзамещенных пленок фталоцианинатов металлов и исследованы их сенсорные свойства на аммиак. Таким образом, описанные в диссертационной работе результаты вносят существенный вклад в развитие физической химии фторзамещенных фталоцианинатов металлов.

Представленная работа также имеет и **практическое значение**. В ходе работы показано, что пленки фторзамещенных металлокомплексов могут быть использованы для определения аммиака в воздухе вплоть до концентраций 0.1 ppm. Установленные закономерности изменения сенсорных свойств пленок от количества фтор-заместителей в макрогетероцикле могут быть использованы для целенаправленного выбора компонентов активных слоев сенсорных.

Сочетание комплекса используемых физико-химических методов исследования полученных соединений и их тонких пленок, а также хорошая согласованность полученных результатов с литературными данными, описанными в первой главе диссертации, свидетельствуют о **достоверности** представленных результатов. Все выносимые на защиту результаты работы являются, безусловно, новыми и актуальными, сделанные выводы обоснованы и подтверждаются совокупностью представленных в диссертации экспериментальных данных.

Диссертация изложена на 151 странице, содержит 71 рисунок, 19 таблиц и 1 приложение. Работа состоит из введения, 3 глав – обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Во **Введении** рассмотрена актуальность работы, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражена научная новизна,

теоретическая и практическая значимость исследования, список выносимых на защиту результатов и личный вклад автора.

В **Главе 1** представлен обзор литературы, который дает полное представление о текущем состоянии темы исследования. Список литературы содержит 247 ссылок. В этой главе можно выделить пять основных частей. Первая часть литературного обзора посвящена общей характеристике фталоцианинов, их свойствам и методам синтеза. Во второй части рассмотрены особенности упаковки молекул незамещенных и фторзамещенных фталоцианинатов металлов в известных структурах, приведены некоторые структурные данные, а также кратко обсуждаются методы выращивания монокристаллов рассматриваемых соединений. В третьей части описаны спектральные свойства соединений, отмечена важность использования методов колебательной спектроскопии для идентификации соединений и исследования межмолекулярных взаимодействий, рассмотрены закономерности сдвигов полос колебаний в спектрах в зависимости от природы металла и кристаллической структуры комплексов. В четвертой части литературного обзора подробно описаны методы формирования пленок фталоцианинатов металлов, а также их структурные особенности. В заключительной части содержится описание электрофизических и сенсорных свойств соединений, особенности измерения сенсорного отклика. В конце литературного обзора изложена постановка задач диссертационной работы и представлены объекты исследования.

Во **второй главе** содержится описание методов, использованных в проведенных экспериментах:

- Методы синтеза и очистки соединений, с указанием температурных режимов, времени синтеза и результатов элементного анализа;
- Физико-химические методы исследования и характеристики фталоцианинатов металлов и их пленок, включая ИК, КР и электронную спектроскопию, метод рентгеновской дифракции, а также атомно-силовую микроскопию;
- Методики измерения давления насыщенного пара эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы и методы физического осаждения пленок из газовой фазы;
- Методика измерения адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак и квантово-химические расчеты энергий связывания молекулы фталоцианина с аммиаком.

Третья глава содержит в себе описание основных результатов работы и их обсуждение. Исследованы кристаллические структуры плоских и неплоских фталоцианинатов металлов $M\text{PcF}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$) и PbPcF_{16} . Показано, что введение различного количества фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к

изменению кристаллической структуры комплексов и упаковки молекул. Показано, что в ряду неплоских фталоцианинатов ванадила и свинца упаковка молекул может сильно отличаться от остальных $MPCF_x$.

Подробно исследованы колебательные спектры соединений. Изучено влияние фторзамещения и природы металла на частоты и формы нормальных колебаний в ИК и КР спектрах всех исследованных соединений $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb$). На основании анализа спектров выявлены группы колебаний, наиболее чувствительных к введению заместителей. Показано, что область между 1350 и 1550 см^{-1} как в КР, так и в ИК спектрах является чувствительной к изменению центрального металла-комплексобразователя.

В работе также исследованы температурные зависимости давления насыщенного пара $P(T)$ эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией газовой фазы. Рассчитаны термодинамические параметры процесса сублимации фталоцианинов, оценена летучесть комплексов, что может использоваться для оптимального подбора параметров прецизионного физического осаждения пленок из газовой фазы. Автор приводит подробные данные о структурных особенностях пленок исследованных фталоцианинов. Экспериментально показано, у фторзамещенных фталоцианинатов металлов ($M = Cu, Co, Zn, Pd, Pb$) отсутствует фазовый переход при температуре $200\text{--}250^\circ\text{C}$, в отличие от фторзамещенных фталоцианинатов ванадила.

Большой и интересной частью работы, безусловно, является изучение адсорбционно-резистивного сенсорного отклика, который исследовался для следующего ряда соединений: $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Cu, Co, Zn, VO, Pb$). Получены зависимости величины сенсорного отклика, которая уменьшается в ряду $CoPCF_x > VOPCF_x > ZnPCF_x > PbPCF_x > CuPCF_x$ независимо от числа атомов фтора в макрокольце. При этом фторзамещение существенно увеличивает величину сенсорного отклика на аммиак. Результаты исследования позволяют считать пленки фторзамещенных фталоцианинатов металлов перспективным материалом для использования в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак.

В **заключении** к диссертации приведены основные результаты и выводы, закономерности, выявленные в процессе выполнения диссертационной работы. Выводы соотносятся с положениями, выносимыми на защиту, аргументированы и достоверны.

Достоверность представленных результатов обоснована использованием ряда современных физико-химических методов, тщательным анализом полученных результатов и соответствием полученных закономерностей данным других исследователей, представленным в литературе, а также апробацией работы на серьезных международных и

российских конференциях и публикацией результатов исследований в международных высокорейтинговых журналах. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация написана грамотно, хорошим русским языком. Опечаток очень мало.

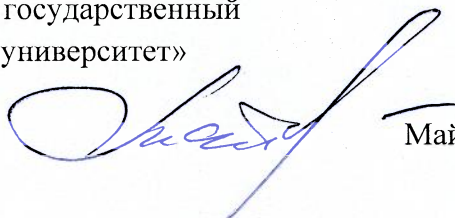
Некоторые замечания, вопросы и предложения по представленной диссертации:

1. В работе представлен подробный, затрагивающий все аспекты работы диссертанта литературный обзор. Но стоит отметить, что он мог быть более критическим; в описании результатов исследования сенсорных свойств, было бы желательно дать больше количественных характеристик, что подчеркнуло бы действительно хорошие результаты, полученные автором диссертации; п. 1.8 логичнее было бы назвать «Постановка задач...».
2. При описании предполагаемого механизма реакции в большинстве случаев рассматривается связывание аммиака с металлом комплексообразователем. Рассматривалась ли возможность взаимодействий между аммиаком и заместителями?
3. Чем был обусловлен выбор комплексов для исследования температурной зависимости давления насыщенного пара?
4. При исследовании влияния отжига пленок на их сенсорный отклик не указано, как при этом изменяется величина исходного значения проводимости пленок до и после взаимодействия с определяемым газом.
5. При обсуждении результатов изучения сенсорных свойств пленок желательно сопоставить полученные данные с литературными.
6. При работе с фталоцианинатами кобальта II, наблюдалось ли окисление соединения и как контролировался этот процесс?
7. В работе получен большой объем важных экспериментальных результатов получения и исследования тонких, в том числе, ориентированных пленок макрогетероциклических соединений. Желательно было бы более детально описать, как автор видит перспективы использования результатов для решения фундаментальных проблем, в частности, связанных с самоорганизацией и наноструктурированием соединений данного класса.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не изменяют общее положительное впечатление от работы Клямер Д. Д., в которой содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии фталоцианинатов металлов и их практического применения. По своей новизне,

актуальности и значимости данная диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствие с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции). Автор, Клямер Дарья Дмитриевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химический наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор физико-математических наук, доцент,
Ведущий научный сотрудник
Руководитель лаборатории технологии Ленгмюра-Блоджетт
Института макрогетероциклических соединений
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»



Майорова Лариса Александровна

28.02.2021

153000, г. Иваново,

Шереметевский проспект, 7

Тел. +79158435775

Я согласна на обработку персональных данных

Подпись Майоровой Л.А. заверяю,
Ученый секретарь ученого совета
Ивановского государственного
химико-технологического университета



Л.А. Хомякова