

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Исследование закономерностей «молекулярное строение фталоцианина – структурные особенности пленок – свойства» предоставляет возможность управления функциональными свойствами материалов на основе фталоцианинов металлов. Диссертационная работа Д.Д. Клямер, направленная на исследование структуры монокристаллов, пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов, влияния фторзаместителей и металла комплексообразователя на спектральные характеристики комплексов, структурные особенности и сенсорный отклик пленок фталоцианинов, является важной и актуальной, что подтверждается широкой областью практического применения фталоцианинов металлов. Данные соединения нашли свое применение в качестве красителей, катализаторов, элементов фотовольтаических и полупроводниковых структур, газовых сенсоров. Результаты, полученные Д.Д. Клямер в диссертационной работе, актуальны и могут быть использованы для разработки и создания новых чувствительных газовых сенсоров на аммиак.

Научная новизна диссертации Д.Д. Клямер заключается в том, что в ходе исследования были впервые описаны кристаллические структуры, исследованы температурные зависимости давления насыщенного пара, определены параметры процессов сублимации ряда новых фторированных комплексов фталоцианинов металлов. Проведен анализ взаимосвязи между основными типами молекулярных контактов в кристаллических структурах и летучестью этих комплексов. Проведена интерпретация ИК- и КР-спектров (в том числе, на основе измерений изотопных сдвигов при замещении всех атомов азота на изотоп  $^{15}N$ ) для фталоцианинов железа. Изучено влияние фторзамещения и природы центрального атома металла ( $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$ ) на колебательные спектры  $MPc$ ,  $MPcF_4$ ,  $MPcF_{16}$ . Методом РФА изучены структурные особенности тонких пленок ряда фторированных фталоцианинов металлов. Исследованы сенсорные свойства ряда фторированных и нефторированных фталоцианинов металлов. Показано, что в ряду фторзамещенных фталоцианинов металлов наибольшим сенсорным откликом обладают пленки  $MPcF_4$ , а в ряду «по металлу» – пленки  $CoPcF_x$ .

Автор корректно использует экспериментальные данные для обоснования полученных соединений. Сделанные автором выводы базируются на однозначных и достоверных экспериментальных данных. Степень достоверности результатов исследований обеспечивается высоким методологическим уровнем выполнения работ, использованием комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследований (РФА, РСА, ИК-, КР-спектроскопия, микроскопия), а также согласованностью экспериментальных и теоретических результатов. Достоверность результатов работы обеспечивается грамотным анализом полученных данных, совпадением результатов с данными исследований других авторов.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов подтверждается тем, что данные о кристаллической структуре комплексов внесены в Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы для исследования структурных особенностей пленок на их основе. Вычисленные термодинамические параметры сублимации  $\text{MPCF}_4$  ( $M = \text{Co, Cu, VO}$ ),  $\text{CoPC}$  и  $\text{CoPCF}_{16}$  могут быть использованы в качестве справочных данных и являются существенным вкладом в исследование термических свойств фталоцианинов металлов. Проведенное отнесение частот и форм колебаний для молекул фторзамещенных  $\text{MPC}$  на основе экспериментальных и теоретических данных позволит в дальнейшем интерпретировать и анализировать колебательные спектры аналогичных по молекулярному строению комплексов фталоцианинов металлов. Показана возможность применения пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов в качестве активных слоев сенсорных устройств для определения аммиака в диапазоне концентраций от 0.1 до 50 ppm. Выявленные закономерности влияния молекулярного строения фталоцианинов на сенсорные свойства позволят сделать целенаправленный выбор активных слоев газовых сенсоров для определения аммиака в газовых смесях.

Диссертация Д.Д. Клямер имеет четкую и логичную структуру, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые на защиту. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, двух глав и заключения. В диссертационной работе изложены новые научно обоснованные данные о влиянии фторзамещения во фталоцианиновом кольце на структуру и свойства получаемых пленок, а также о межмолекулярных взаимодействиях, зависимостях спектральных свойств от центрального металла-комплексообразователя, количества фтор-заместителей и кристаллической модификации фталоцианина металла. Полученные результаты могут быть успешно использованы для разработки новых эффективных газовых сенсоров на пары аммиака, что имеет существенное значение для развития данной технологии в Российской Федерации.

В качестве замечаний по диссертационной работе Д.Д. Клямер можно отметить следующее:

1. Во введении, при постановке цели и задач, недостаточно четко отражены причины выбора тетрафторзамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов. Известны ли какие-то предпосылки или литературные данные, позволявшие ожидать определенных характеристик от тетрафторзамещенных или гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов? Аналогичным образом непонятны причины выбора центральных металлов-комплексообразователей ( $\text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb}$ ).

2. В результате исследования сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов было обнаружено, что наибольшим откликом обладают  $\text{MePCF}_4$  и, в частности,  $\text{CoPCF}_4$ . Эти факты были описаны, однако, никакого объяснения вероятных причин такого поведения дано не было. Анализ данных причин видится полезным для дальнейшего поиска заместителей фталоцианинов и центральных металлов-комплексообразователей при разработке эффективных соединений для сенсоров.

Несмотря на указанные замечания, содержание автореферата позволяет сделать вывод о том, что диссертационная работа 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» является самостоятельным, логическим, обоснованным и завершённым исследованием в области физической химии и соответствует всем требованиям ВАК. По результатам работы были опубликованы 10 статей в рецензируемых научных журналах. Данное исследование отличается научной новизной и существенным исследовательским вкладом в области исследования функциональных материалов на основе фталоцианинов металлов, а автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Кандидат химических наук

Старший научный сотрудник

Лаборатории органических светочувствительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НАОХ СО РАН)

Васильев Евгений Владимирович

02.03.2021 г.

630090, г. Новосибирск  
проспект Академика Лаврентьева, 9;  
тел. +7(383) 330 9642

Подпись к.х.н., с.н.с. Васильева Е.В. заверяю

Ученый секретарь НАОХ СО РАН



Бредихин Р.А.