

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Клямер Дарья Дмитриевны**  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 24 марта 2021 года № 4

О присуждении *Клямер Дарье Дмитриевне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*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*» в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) принята к защите 23 декабря 2020 г., протокол № 17 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Клямер Дарья Дмитриевна*, 1993 года рождения, в 2016 году окончила обучение в ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Химия». В период подготовки диссертации с 1 августа 2016 г. по 31 июля 2020 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений в ИНХ СО РАН, Минобрнауки России.

*Научный руководитель* – доктор химических наук, профессор РАН Басова Тамара Валерьевна, работает в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

*Официальные оппоненты:*

– *Селиванова Галина Аркадьевна*, гражданка Российской Федерации, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск;

– *Майорова Лариса Александровна*, гражданка Российской Федерации, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории технологии Ленгмюра-Блоджетт Института макрогетероциклических соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация*, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» г. Иваново (ИвГУ), в своем **положительном** заключении,

утверждённом ВРИО ректора к.п.н., доцентом Малыгиным Алексеем Александровичем, составленном директором НИИ наноматериалов ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», д.х.н., профессором Усольцевой Надеждой Васильевной, указала, что «...Рецензируемая научно-квалификационная работа содержит решение научной задачи, направленной на исследование влияния структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов на их сенсорный отклик, 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, завершённой 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 заслушан и утвержден на расширенном заседании кафедры Научно-исследовательского института наноматериалов ИвГУ, протокол заседания № 3 от 18 февраля 2021 г.

По теме диссертации соискатель имеет 10 публикаций (8 – в рецензируемых зарубежных и 2 – в российских рецензируемых журналах). Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 120 стр. (15 печ. л.), 8 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Nikolaeva N.S., Morozova N.B., Basova, T.V. Vanadyl phthalocyanine films and their hybrid structures with Pd nanoparticles: Structure and sensing properties // *Sensors*. – 2020. – V. 20. – N. 1893.
2. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Trubin S.V., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V., Hassan A.K. Tetrafluorosubstituted Metal Phthalocyanines: Interplay between Saturated Vapor Pressure and Crystal Structure // *Crystal Growth and Design*. – 2020. – V. 20. – P. 1016-1024.
3. Kuprikova N.M., Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Mrcsic I., Basova T.V. Fluorosubstituted lead phthalocyanines: Crystal structure, spectral and sensing properties // *Dyes and Pigments*. – 2020. – V. 173. – N. 107939.
4. Klyamer, D.D., Basova, T.V., Krasnov, P.O., Sukhikh, A.S. Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines // *J. of Mol. Str.* – 2019. – V. 1189. – P. 73-80.
5. Klyamer D.D, Sukhikh A.S, Gromilov S.A, et al. Fluorinated metal phthalocyanines: Interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // *Sensors*. – 2018. – V. 18. – N. 2142.
6. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A.K., Basova T.V. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines // *Dyes and Pigments*. – 2018. – V. 149. – P. 348-355.
7. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 372. – P. 79-86.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 5 – с замечаниями. Отзывы поступили от: **к.ф.-м.н. Кучьянова Александра Сергеевича**, старшего научного сотрудника ФГБУН «Институт автоматики и электрометрии СО РАН», г. Новосибирск; **д.х.н. доцента, Вашурина Артура Сергеевича**, заведующего кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»; **д.т.н. доцента Сысоева Виктора Владимировича**, профессора кафедры «Физика» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»; **д.ф.-м.н. доцента Федорова Александра Семеновича**, ведущего научного сотрудника ФГБУН «Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН» (обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН), г. Красноярск; **к.х.н. Марфина Юрия Сергеевича**, проректора по научной работе ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»; **д.х.н. Шелковникова Владимира Владимировича**, заведующего лабораторией органических светочувствительных материалов ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»; **к.х.н. Васильева Евгения Владимировича**, старшего научного сотрудника ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН».

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Клямер Дарьи **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор Клямер Д.Д. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области синтеза, исследования свойств комплексов фталоцианинов металлов и родственных соединений, а также получения пленок на их основе. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- *впервые определены* кристаллические структуры  $\text{MPCF}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$ ) и  $\text{PbPCF}_{16}$ ;
- *исследованы* температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов  $\text{MPCF}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{VO}$ ),  $\text{CoPC}$  и  $\text{CoPCF}_{16}$  и *определены* термодинамические параметры процесса их сублимации; *проведен* анализ взаимосвязи между основными типами межмолекулярных контактов в кристаллических структурах и летучестью этих комплексов на основе построения поверхностей Хиршфельда;
- *проведена* интерпретация ИК- и КР-спектров на основе расчета частот и форм нормальных колебаний фталоцианинов железа. Впервые анализ колебаний  $\text{FePC}$  и  $\text{FePCF}_4$  *выполнен* на основе измерения изотопных сдвигов в колебательных спектрах при замещении атомов азота в молекуле фталоцианина на изотоп  $^{15}\text{N}$ ;
- *при изучении* влияния центрального металла-комплексобразователя ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pd}, \text{VO}, \text{Pb}$ ) на колебательные спектры  $\text{MPC}$ ,  $\text{MPCF}_4$  и  $\text{MPCF}_{16}$  *показано*, что, подобно незамещенным фталоцианинам металлов, область между  $1350$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  как в КР-, так и в ИК-спектрах фторзамещенных фталоцианинов является чувствительной к изменению центрального металла-комплексобразователя;
- *получены* ориентированные пленки фталоцианинов металлов  $\text{MPCF}_x$  ( $x = 0, 4, 16, \text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$ ) методом физического осаждения из газовой фазы.

Методом рентгенофазового анализа были *изучены* их структурные особенности, а также морфология пленок при помощи атомно-силовой микроскопии;

– при сравнительном анализе сенсорных свойств пленок  $MPcF_x$  ( $x = 0, 4, 16$ ,  $M = Co, Cu, Zn, VO, Pb$ ) *показано*, что в ряду фторзамещенных фталоцианинов металлов наибольшим сенсорным откликом на аммиак обладают пленки  $MPcF_4$ , а в ряду «по металлу»  $MPcF_x$  наибольший сенсорный отклик характерен для фталоцианинов кобальта;

– *продемонстрировано*, что отжиг ( $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 ч) приводит к повышению чувствительности пленок всех исследуемых фталоцианинов металлов к аммиаку в 3-8 раз, кроме  $VOPCF_{16}$ ;

– *показано*, что помимо высокой воспроизводимости, малых времен отклика и релаксации, пленки исследуемых фталоцианинов обладают **низким** пределом обнаружения аммиака вплоть до 0.1 ppm. *Показана* возможность определения аммиака при относительной влажности воздуха вплоть до 60 %, а также в присутствии диоксида углерода и паров летучих органических соединений (ацетона, формальдегида, этанола);

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

– *получена* фундаментальная информация о кристаллической структуре, летучести, термических и спектральных свойствах незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов;

– *установлено*, что кристаллическая структура фталоцианинов металлов и упаковка молекул определяется как количеством фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце, так и типом металла-комплексобразователя;

– *выявлены* группы колебаний в ИК- и КР-спектрах, наиболее чувствительные к введению фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо и к изменению центрального металла-комплексобразователя в  $MPc$ ,  $MPcF_4$  и  $MPcF_{16}$ ;

– *установлено*, что среди исследованных соединений  $MPcF_x$  ( $x = 0, 4, 16$ ,  $M = Co, Cu, VO$ ) комплексы  $MPcF_4$  обладают наибольшей летучестью, которая понижается в ряду  $VOPCF_4 > CuPCF_4 > CoPCF_4$ ;

– *обнаружено*, что в отличие от незамещенных фталоцианинов металлов при нагревании пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов  $MPcF_x$  ( $x = 4, 16$ ,  $M = Cu, Co, Zn, Pd, VO, Pb$ ) при температуре 200-250  $^\circ\text{C}$  фазовый переход не наблюдается, исключением являются пленки  $VOPCF_4$  и  $VOPCF_{16}$ ;

– *установлено*, что величина сенсорного отклика уменьшается в ряду  $CoPCF_x > VOPCF_x > ZnPCF_x > PbPCF_x > CuPCF_x$  как в случае пленок незамещенных, так и фторзамещенных фталоцианинов металлов. При этом фторзамещенные фталоцианины обладают большим сенсорным откликом по сравнению с незамещенными, а наибольший сенсорный отклик наблюдается для  $MPcF_4$

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

– *полученные* данные о кристаллической структуре, летучести, термических и спектральных свойствах комплексов могут быть использованы как справочные при синтезе новых соединений и материалов на их основе;

– *данные* рентгеноструктурного анализа синтезированных комплексов депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных и являются общедоступными;

– *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;

– выявлены закономерности влияния молекулярного строения фталоцианинов на сенсорные свойства, что позволит делать целенаправленный выбор активных слоев газовых сенсоров для определения аммиака в газовых смесях.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методологическим уровнем, на котором выполнена работа, применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, таких как РФА, РСА, колебательная спектроскопия, микроскопия и др., а также согласованностью данных экспериментальных и теоретических методов. Результаты работы также хорошо согласуются с данными исследований других авторов и были опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, что говорит об информативности, значимости и признании мировым научным сообществом полученных результатов.

**Личный вклад автора** в работу заключается в поиске и анализе литературных данных в области выполняемых исследований, проведении описанных в экспериментальной части синтезов, регистрации ИК- и КР- спектров, осаждении пленок комплексов и исследование их сенсорных свойств. Автор принимал участие в постановке цели и разработке плана исследования, обработке и интерпретации результатов исследования спектральных характеристик комплексов, структурных особенностей пленок и их сенсорного отклика. Вместе с научным руководителем и соавторами публикаций автор принимал участие в обобщении полученных данных, обсуждении результатов работы, формулировке выводов, подготовке статей по теме диссертации.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 24 марта 2021 г., протокол № 4 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», то есть представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой исследованы структуры монокристаллов и пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов, проведено систематическое исследование влияния фтор-заместителей и металла-комплексобразователя на спектральные характеристики комплексов, структурные особенности и сенсорный отклик на аммиак пленок фталоцианинов металлов, и принял решение присудить *Клямер Дарье Дмитриевне* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцать восемь) человек, из них 14 (четырнадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 28 (двадцать восемь), против присуждения ученой степени – 0 (*нет*), недействительных бюллетеней – 0 (*нет*).

Председатель диссертационного совета  
чл.-к. РАН, д.х.н.

В.П. Федин

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент



А.С. Потапов

24 марта 2021 г.

Подпись *В.П. Федина, А.С. Потапова*  
заверяю *А.С. Потапов*  
Ученый секретарь ИИХ СО РАН  
" 24 " 03 2021 г.