

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ БОНЕГАРДТА ДМИТРИЯ ВЛАДИМИРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15 мая 2024 года № 9

О присуждении Бонегардту Дмитрию Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 08.02.2024 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Бонегардт Дмитрий Владимирович, 6 июля 1995 года рождения, в 2019 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.04.01 «Химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по июль 2023 г. Бонегардт Дмитрий Владимирович обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2019 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор РАН Басова Тамара Валерьевна, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Вашурин Артур Сергеевич, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья;

Казанцев Максим Сергеевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии

им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник, заведующий Лабораторией органической электроники дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет» (ИвГУ) в своем **положительном** отзыве, подписанном проректором по исследовательской и проектной деятельности кандидатом социологических наук Смирновой Инной Николаевной, подготовленном Усольцевой Надеждой Васильевной, доктором химических наук, профессором, Директором Научно-исследовательского института наноматериалов ИвГУ, указала, что диссертационная работа Бонегардта Дмитрия Владимировича «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» представляет завершённую научно-исследовательскую работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии фталоцианинов и органической электроники. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа удовлетворяет критериям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Бонегардт Дмитрий Владимирович, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Научно-исследовательского института наноматериалов ИвГУ, протокол № 3 от 11 апреля 2024 года.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе 15 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 129 стр. (16.1 печ. л.), личный вклад автора – 11.3 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Sukhikh A.S., **Bonegardt D.V.**, Klyamer D.D., Krasnov P.O. Chlorosubstituted copper phthalocyanines: Spectral study and structure of thin films // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – №. 7. – 1620.

2. **Bonegardt D.V.**, Klyamer D.D., Krasnov P.O., Sukhikh A.S., Basova T.V. Effect of the position of fluorine substituents in tetrasubstituted metal phthalocyanines on their vibrational spectra // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2021. – V. 246. – 109780.
3. Klyamer D.D., **Bonegardt D.V.**, Basova T.V. Fluoro-Substituted Metal Phthalocyanines for Active Layers of Chemical Sensors // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9. – №. 6. – 133.
4. **Bonegardt D.V.**, Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Popovetskiy P.S., Basova T.V. Fluorination vs. Chlorination: Effect on the Sensor Response of Tetrasubstituted Zinc Phthalocyanine Films to Ammonia // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9. – №. 6. – 137.
5. Sukhikh A.S., **Bonegardt D.V.**, Klyamer D.D., Basova T.V. Effect of non-peripheral fluorosubstitution on the structure of metal phthalocyanines and their films // *Dyes and Pigments*. – 2021. – V. 192. – 109442.
6. Klyamer D., **Bonegardt D.**, Krasnov P., Sukhikh A., Popovetskiy P., Khezami K., Durmus M., Basova T. Halogen-substituted zinc (II) phthalocyanines: Spectral properties and structure of thin films // *Thin Solid Films*. – 2022. – V. 754. – 139301.
7. **Бонегардт Д.В.**, Сухих А.С., Клямер Д.Д., Поповецкий П.С., Басова Т.В. Исследование структурных особенностей и подвижности носителей заряда в пленках тетрафторзамещенных фталоцианинов кобальта // *Журнал структурной химии*. – 2022. – Т. 63. – № 9. – 97417.
8. Klyamer D., **Bonegardt D.**, Krasnov P., Sukhikh A., Popovetskiy P., Basova T. Tetrafluorosubstituted metal phthalocyanines: Study of the Effect of the Position of fluorine substituents on the Chemiresistive sensor response to ammonia // *Chemosensors*. – 2022. – V. 10. – №. 12. – 515.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **восемь** отзывов. Все отзывы положительные, семь содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Селивановой Галины Аркадьевны**, к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв без замечаний.

2. **Сысоева Виктора Владимировича**, д.т.н., доцента, профессора кафедры «Физика», научного руководителя Лаборатории сенсоров и микросистем, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Отзыв содержит замечания: «...положения, выносимые на защиту, не сформулированы как «юридические» положения, утверждающие новизну выполненных исследований; в автореферате не рассмотрен механизм хеморезистивного эффекта в изученных фталоцианинах при воздействии аммиака в условиях комнатной температуры».

3. **Мокрушина Артёма Сергеевича**, к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории физикохимии керамических материалов, ФГБУН Институт общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва. Отзыв содержит следующие вопросы: «1) Из представленных данных очевидно, что у фталоцианинов металлов наблюдается селективность по отношению к аммиаку, которая может быть связана с химическим сродством. Проводились ли измерения чувствительности к другим газам, содержащим аминогруппу? 2) В работе показана возможность использования фталоцианинов при повышенных температурах. Как изменяется время отклика при повышении температуры? 3) Были ли попытки связать величину отклика с кристалличностью и дисперсностью получаемых пленок? Есть ли прямая связь с морфологией получаемых пленок или наибольший вклад в хемосенсорные свойства вносит строение фталоцианинов?».

4. **Макарова Сергея Васильевича**, д.х.н., профессора, заведующего Кафедрой технологии пищевых продуктов и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». Отзыв содержит замечание: «использование термина «фталоцианины металлов» вместо «фталоцианинаты металлов».

5. **Васильева Евгения Владимировича**, к.х.н., заведующего Лабораторией фоторезистивных материалов, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв содержит замечание: «С точки зрения недостатков в работе, следует отметить что, судя по данным, приведенным в автореферате, автору не удалось определить фазовый состав пленок $PbPcF_4$ -пр (II) и $CoPcCl_4$ -р, что может быть важным, так как пленки $CoPcCl_4$ -р показали наибольший сенсорный отклик».

6. **Шелковникова Владимира Владимировича**, д.х.н., старшего научного сотрудника, заведующего Лабораторией органических светочувствительных материалов, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв содержит замечание: «В автореферате автор не привел изображения химической структуры галогензамещенного фталоцианина с указанием положения галогена, что затрудняет восприятие влияния заместителя на свойства пленок фталоцианинов при чтении автореферата. Не улавливается различие в сенсорных свойствах для пленок, полученных методом центрифугирования из раствора и осаждением из газовой фазы».

7. **Кучьянова Александра Сергеевича**, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника Лаборатории физики лазеров, ФГБУН Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск и **Микерина Сергея Львовича**, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника той же лаборатории. Отзыв содержит замечание: «... на стр. 11 утверждается, что фталоцианин ванадила обладает наибольшим давлением паров, однако экспериментальные данные на графиках (рис. 3) приведены для различных соединений для разных диапазонов параметра $1/T^3$, не позволяющие полноценно сравнить свойства изученных соединений. Для фталоцианина ванадила не представлены данные для $1/T^3 < 1.48$, тогда как для других соединений данные есть».

8. **Ломовой Татьяны Николаевны**, д.х.н., профессора, заведующего Лабораторией «Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах», ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново. Отзыв содержит замечание: «В автореферате нет данных о синтезе соединений, а главное, о выделении целевых продуктов, которое представляется наиболее деликатным и требующим строго контроля разделяемых веществ после твердофазного синтеза».

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Бонегардта Дмитрия Владимировича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области исследования материалов на основе производных фталоцианинов. Выбор в качестве официального оппонента *д.х.н., доцента Ваиурина Артура Сергеевича* обусловлен его высокой квалификацией в области химии *d*-металлов с лигандами фталоцианинового типа. Выбор в качестве официального оппонента *к.х.н. Казанцева Максима Сергеевича* обосновывается его высокой квалификацией в области исследования полупроводниковых органических материалов для органической электроники.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

описаны новые структуры тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов $M\text{PcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$; np обозначает непериферийное положение галогена в макроцикле) и $M\text{PcCl}_4\text{-p}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{VO}$; p обозначает периферийное положение галогена в макроцикле);

установлено, что фталоцианины с F-заместителями в непериферийных положениях макроцикла обладают меньшей летучестью по сравнению с их аналогами с F-заместителями в периферийных положениях;

показано, что замена положения атомов фтора в кольце или типа галогена приводит к заметному изменению частоты и интенсивности характеристических полос колебаний бензольных колец ($1400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) и изоиндольных фрагментов ($800\text{-}1400\text{ см}^{-1}$);

показана возможность осаждения высокоориентированных пленок тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов методом физического осаждения из газовой фазы;

продемонстрирован обратимый адсорбционно-резистивный отклик пленок $M\text{PcF}_4\text{-np}$, $M\text{PcCl}_4\text{-p}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$), $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$, $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal}=\text{Br}, \text{I}$) и ZnPcF_8 на аммиак при комнатной температуре;

показано, что фталоцианины с атомом галогена в периферийном положении обладают большими значениями сенсорного отклика на аммиак, чем аналоги с галогеном в непериферийном положении макроцикла;

для пленок $ZnPcF_4$ -р и $ZnPcCl_4$ -р *продемонстрировано*, что они обладают высокой стабильностью, воспроизводимостью и селективностью сенсорного отклика.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получена фундаментальная информация о кристаллических структурах тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов;

рассчитаны термодинамические параметры процесса парообразования ряда тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов, которые являются фундаментальными справочными данными.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики

подтверждается тем, что:

разработаны способы получения пленок тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов;

получены данные о величине адсорбционно-резистивного сенсорного отклика галогензамещенных фталоцианинов металлов в зависимости от типа, положения и количества заместителей, что представляет интерес для разработки устройств определения аммиака в газовых смесях;

получены данные о зависимостях давления насыщенного пара тетрафторзамещенных фталоцианинов от температуры, что может использоваться для оптимизации процессов сублимации соединений и осаждения пленок газофазными методами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Достоверность результатов обусловлена высоким методологическим уровнем проведения экспериментов, применением высокочувствительных физико-химических методов исследования (РФА, РСА, КР- и ИК-спектроскопия, АСМ и др.), а также согласованностью экспериментальных и теоретических данных. Высокий уровень результатов также подтверждается публикациями в российских и международных рецензируемых журналах, а также согласованностью с результатами других авторов.

Личный вклад соискателя заключается в поиске и анализе литературы по теме диссертационной работы, постановке цели и разработке плана исследования, синтезе соединений, осаждении пленок. Подготовка образцов для физико-химических исследований, отнесение экспериментальных спектров к расчетным, исследование сенсорных свойств проводились автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации

данных, обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке к публикации статей по теме диссертации.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: не исследован тип проводимости пленок; не определено число и соотношение региоизомеров замещенных фталоцианинов, образующихся в процессе их синтеза, и влияние этих параметров на сенсорные свойства пленок.

Соискатель Бонегардт Д.В. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что установление типа проводимости пленок будет являться предметом дальнейших исследований, а определение качественного и количественного состава смеси изомерных фталоцианинов затруднено в связи с их крайне низкой растворимостью.

На заседании 15 мая 2024 г., протокол № 9, диссертационный совет принял решение за проведенное исследование структурных особенностей галогензамещенных фталоцианинов металлов, их пленок, а также адсорбционно-резистивных сенсорных свойств, являющееся важной научной задачей, решение которой вносит существенный вклад в область химии фталоцианинов и может быть использовано для создания сенсорных устройств определения аммиака в газовых смесях, присудить Бонегардту Дмитрию Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) человек, из них 4 (четыре) доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 22 (двадцать два), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета

д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

15 мая 2024 г.

Подпись
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
«15» 05 2024

Федина В.П.
Потапова А.С.
О.А. Гераскина
ИНХ СО РАН