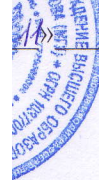
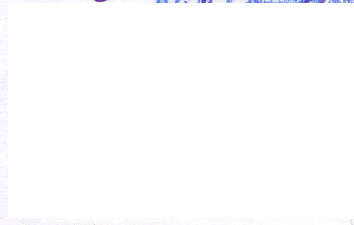


**«Утверждаю»**

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин



*14.01.19* 2019г.

## **ОТЗЫВ**

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Полякова Максима Сергеевича на тему **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОГЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ, ИХ ГИБРИДНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**, предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация посвящена исследованию зависимости структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок фталоцианинатов, их композитных и гибридных материалов с углеродными нанотрубками от молекулярного строения комплекса, способа функционализации и типа углеродной матрицы.

В последние годы возрос интерес к исследованию новых композитных материалов на основе жидкокристаллических фталоцианинатов, образующих ориентированные плёнки, с небольшими добавками углеродных нанотрубок. Такие исследования представляют большой научный интерес и имеют практический потенциал использования таких композитных материалов в сенсорных устройствах. В последние годы в литературе широко представлены данные по изучению влияния длины, числа заместителей и степени их разветвления, природы гетероатомов, связывающих заместитель с макроциклом, природы центрального иона металла на термодинамические параметры фазовых переходов мезогенных фталоцианинатов. Однако, сенсорные свойства тонких слоёв данных соединений исследованы недостаточно. В литературе практически отсутствуют данные по получению и изучению свойств композитных материалов, получаемых добавлением в матрицу мезогенных фталоцианинатов небольших количеств углеродных нанотрубок. При этом сенсорные свойства таких композитных материалов вовсе не изучались. Кроме того, отсутствуют сравнительные исследования сенсорных

ИНХ СО РАН

ВХ.М 15325-23

ОТ

14.01.19

характеристик гибридных материалов, полученных на основе жидкокристаллических фталоцианинатов, образующих ориентированные плёнки, с небольшими добавками углеродных нанотрубок.

В связи с этим исследование зависимости структурных особенностей и сенсорных свойств плёнок фталоцианинатов, их композитных и гибридных материалов с углеродными нанотрубками от молекулярного строения комплекса, способа функционализации и типа углеродной матрицы является весьма **актуальной** задачей.

**Научная новизна** диссертационной работы Максима Сергеевича заключается в разработке подходов к синтезу и исследованию новых и представленных коллегами тетразамещённых фталоцианинатов меди с алкилтио- и алкилоксизаместителями, тетра- и октазамещённых комплексов с триэтиленгликолевыми заместителями, соединённых с макроциклом через атом кислорода либо серу, а также несимметрично замещённого фталоцианина и его комплексов с кобальтом и медью, содержащих триэтиленгликолевые заместители. Важной заслугой диссертанта является изучение влияния строения молекул фталоцианиновых комплексов на степень функционализации и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов. Показано, что степень функционализации увеличивается в 1,5-2 раза при усилении  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между молекулами МРС и поверхностью углеродных материалов посредством введения дополнительного ароматического заместителя (пиренового) или увеличения  $\pi$ -системы макроцикла при переходе от фталоцианина к нафталоцианину. Диссертантом обнаружено, что сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 4-20 раз выше, чем отклик исходных углеродных нанотрубок, а его величина коррелирует со степенью функционализации углеродных материалов.

Представленная работа имеет и **прикладное значение**. В ходе ее выполнения показана возможность применения жидкокристаллических плёнок фталоцианинатов металлов и их гибридных материалов с углеродными нанотрубками в качестве активных слоёв химических сенсоров для определения аммиака при концентрациях ниже ПДК. Обнаруженные закономерности изменения свойств гибридных и композитных материалов в зависимости от типа фталоцианинового комплекса позволят целенаправленно подбирать исходные компоненты для создания сенсоров с заданными характеристиками. Диссертационная работа Максима Сергеевича содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 273 наименования.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы.

Литературный обзор диссертации посвящен анализу методов получения замещённых фталоцианиновых комплексов и пленок на их основе, влиянию строения комплексов фталоцианина на их мезогенные свойства. Важное внимание уделено диссертантом анализу литературных данных по сенсорным свойствам комплексов фталоцианина и

гибридных и композитных материалов на их основе. Критический анализ имеющихся литературных данных позволил диссертанту четко сформулировать цели и задачи исследования в рамках диссертации.

В ходе выполнения настоящей работы диссертантом выполнено широкомасштабное исследование по разработке эффективных подходов к созданию новых симметрично и несимметрично замещённые фталоцианинатов меди, кобальта и цинка и определению термодинамических параметров фазовых переходов фталоцианинатов, проявляющих жидкокристаллические свойства. При проведении исследования обнаружено, что слои МРс (M=2H, Cu, Co, Zn) проявляют обратимый сенсорный отклик на NH<sub>3</sub> при концентрациях ниже ПДК. Установлено, что чувствительность плёнок МРс к аммиаку уменьшается в ряду: CoPc-ру > CuPc-ру > H<sub>2</sub>Pc-ру > CuPc(S-gly)<sub>4</sub> > CuPc(S-gly)<sub>8</sub> > CuPc(O-gly)<sub>4</sub> > CuPc(SC8H17)<sub>4</sub> > CuPc(OC8H17)<sub>4</sub> > ZnPc(tBu)<sub>4</sub> > ZnNc(tBu)<sub>4</sub> > CuPc(SC16H33)<sub>4</sub> > CuPc(OC16H33)<sub>4</sub>. Чувствительность упорядоченных плёнок фталоцианинатов, образующих жидкокристаллическую фазу при комнатной температуре, выше по сравне

нию с плёнками МРс, находящимися в кристаллической фазе.

На основе синтезированных комплексов фталоцианина были получены гибридные материалы с одностенными нанотрубками (SWCNT) и восстановленным графеном (rGO) методами ковалентной и нековалентной функционализации. Показано, что ковалентный способ модификации углеродных материалов приводит к 1,5-2-кратному росту степени их функционализации молекулами МРс по сравнению с нековалентным способом. При этом количество адсорбированных молекул фталоцианинатов на SWCNT на 25-45% выше, чем при функционализации поверхности rGO.

Изучено влияние строения молекул фталоцианиновых комплексов на степень функционализации и сенсорные свойства получаемых гибридных материалов. Показано, что степень функционализации увеличивается в 1,5-2 раза при усилении π-π-взаимодействий между молекулами МРс и поверхностью углеродных материалов посредством введения дополнительного ароматического заместителя (пиренового) или увеличения π-системы макроцикла при переходе от фталоцианина к нафталоцианину. Сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 4-20 раз выше, чем отклик исходных углеродных нанотрубок, а его величина коррелирует со степенью функционализации углеродных материалов. Выявленные закономерности изменения свойств гибридных и композитных материалов в зависимости от типа фталоцианинового комплекса позволяют целенаправленно подбирать исходные компоненты для создания функциональных слоёв с заданными сенсорными свойствами.

Кроме того, впервые были получены композитные материалы, содержащие 0,1-1 мас.% углеродных нанотрубок, включённых в матрицу жидкокристаллического фталоцианина H<sub>2</sub>Pc-ру и его комплексов CuPc-ру, CoPc-ру. Проведено исследование их структурных особенностей и сенсорных свойств. Показано, что при введении небольших количеств углеродных нанотрубок (до 1 мас.%) в матрицу ЖК-фталоцианинатов наблюдается увеличение проводимости их плёнок в 10<sup>3</sup> раз без изменения их жидкокристаллических

свойств. Установлен ряд чувствительности сенсоров на основе композитных материалов к аммиаку:  $\text{CoPc-py/SWCNT} > \text{CuPc-py/SWCNT} > \text{H}_2\text{Pc-py/SWCNT}$ , который коррелирует с рядом чувствительности исходных фталоцианинатов. Варьируя количество нанотрубок, можно увеличить сенсорный отклик композитных материалов в десятки раз при сохранении высокой проводимости их слоёв, что важно с практической точки зрения для успешного использования МРС в сенсорных устройствах.

На примере некоторых фталоцианинатов и гибридных материалов диссертантом выполнены измерения отклика при циклировании, при введении малых концентраций газа-аналита, при нагревании, а также проведено исследование возможности селективного обнаружения аммиака в присутствии других газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ), исследована их термостабильность. По результатам работы показано, что как слои МРС, так и их гибридные материалы обладают высоким сенсорным откликом, малыми временами релаксации и хорошей обратимостью и, следовательно, являются перспективными материалами для разработки адсорбционно-резистивных газовых сенсоров для определения аммиака.

Весьма интересным и перспективным является раздел 3.2, посвященный получению и изучению свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с фталоцианинатами металлов различной природы. Для характеристики полученных материалов и их слоёв использовали набор методов, включающих в себя рентгенодифракционные, микроскопические, спектральные и термохимические методы анализа. Характер выполненных исследований демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта.

Достоверность представленных результатов обеспечена применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования (рентгенофазовый анализ, КР-спектроскопия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия), а также согласованностью с данными исследований других авторов. Информативность и значимость основных результатов работы основаны на публикациях в рецензируемых отечественных и международных журналах.

**Замечания.** Прежде всего следует отметить отсутствие замечаний принципиального характера. В целом, как диссертация, так и автореферат оформлены достаточно тщательно, материал представлен весьма четко и наглядно; при этом несмотря на обилие схем и формул опечатки встречаются крайне редко.

Вот некоторые моменты, на которые хотелось бы обратить внимание:

- Стр.78, рис.30; стр.89, рис.39. Хорошо бы в электронных спектрах поглощения фталоцианинов и нафталоцианинов приводить не только Q полосы в области 600-700 нм, но и В полосы (полосы  $\text{C}_{09\pi}$ ) в области 300 нм, интенсивность которых косвенно свидетельствует о чистоте исследуемых комплексов.
- Стр.97 рис.47, табл. 15 и далее: следовало бы исследование устойчивости комплексом и их гибридных материалов исследовать методом ТГА с масс-

спектрометрическим анализом. Это позволило бы диссертанту более четко соотнести потерю массы с массовой долей молекул фталоцианинового комплекса в гибридном материале.

- Стр.89. Диссертант в качестве углеродных материалов использовал не только одностенные углеродные нанотрубки SWCNT, но и восстановленный оксид графена rGO. К сожалению, в диссертации не объяснено, почему именно восстановленный оксид графена, а не исходный оксид графена.
- Для вновь полученных соединений хорошо бы привести значения молярного коэффициента поглощения и растворимость.

Встречаются неудачные выражения: например: в комплексных соединениях присутствует **ион металла**, а не **атом**.

**Заключение.** В целом, отмеченные недостатки носят случайный характер и не влияют на аргументацию полученных результатов и общую положительную оценку рецензируемой работы, которая представляет собой комплексное исследование, выполненное на высоком научном уровне, включающее как получение гибридных материалов с одностенными углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена методами ковалентной и нековалентной функционализации, что подтверждено комплексом спектральных и микроскопических методов, так и изучение влияние строения молекул фталоцианиновых комплексов и способа функционализации на свойства получаемых гибридных материалов. Проведено исследование структурных особенностей тонких плёнок фталоцианинатов металлов и гибридных материалов с одностенными углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена на их основе. Изучено влияние строения молекул фталоцианиновых комплексов и способа функционализации на свойства получаемых гибридных материалов

Показано, что все исследованные слои проявляют обратимый сенсорный отклик на  $\text{NH}_3$  при концентрациях ниже ПДК, при этом сенсорная чувствительность ориентированных плёнок ЖК-фталоцианинатов больше по сравнению с плёнками МРС, находящихся в кристаллической фазе при комнатной температуре, а наибольшим сенсорным откликом обладают плёнки несимметрично замещённого фталоцианината кобальта. На основе изученных комплексов фталоцианина были получены гибридные материалы с одностенными углеродными нанотрубками и восстановленным оксидом графена методами ковалентной и нековалентной функционализации, что подтверждено комплексом спектральных и микроскопических методов. Изучено влияние строения молекул фталоцианиновых комплексов и способа функционализации на свойства получаемых гибридных материалов: Установлено, что сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 4-20 раз выше, чем отклик исходных нанотрубок, а его величина коррелирует с количеством адсорбированных молекул комплексов фталоцианина. Полученные результаты значимы для фундаментальной науки и имеют определенную практическую ценность.

Таким образом, диссертация Полякова Максима Сергеевича по объему, уровню исполнения, новизне и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Отзыв подготовила д.х.н., проф. Томилова Лариса Годвиговна

Отзыв заслушан и утвержден на лабораторном коллоквиуме кафедры МХ и ТОС Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 6 от «18»10. 2018г.

Заведующий кафедрой МХ и ТОС Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова



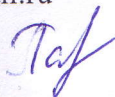
д.х.н., проф. Милаева Е.Р.

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, МГУ имени М.В.Ломоносова

Телефон: +74959391249

Электронная почта: helenamilaeva@mail.ru

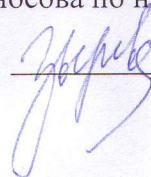
Секретарь заседания



к.х.н., н.с. Павлова А.С.

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н



М.Э.Зверева