

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

Фталоцианины и их комплексы с металлами давно интересны человечеству как красители от голубого до зеленого оттенка при высокой красящей силе с исключительной химической и термостабильностью, светопрочностью, также в качестве присадок к смазочным материалам. Они востребованы для решения задач медицины в качестве сенсоров для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии рака. В настоящее время комплексы фталоцианинов нашли широкое применение для создания наноструктурированных тонких плёнок. Высокий интерес к этим соединениям, содержащим атомы фтора, проявляется в лавиноподобном увеличении работ в этой области за последние годы. Поиск литературы по термину фторированные фталоцианины в системе SciFinder выявил 390 статей и патентов за 5 лет, из них 380 за последние 2 года. Это с учетом работ соискателя. Актуальность работы в этой области знания обусловлена тем, что данные материалы являются перспективными в качестве активных слоев органических полупроводниковых структур в электронике (солнечных элементов, диодов и транзисторов), а также в разработке современных сенсорных устройств сочетающейся с возможностью управлять выходными параметрами за счет модификации структуры фталоцианиновых комплексов.

Данная работа является систематическим исследованием полученных из 4-фтор- и тетрафторфталоцианинов или фталевых ангидридов фталоцианиновых комплексов металлов и пленок на основе последних, для изучения влияния присутствия и количества атомов фтора (от 4 до 16 атомов) и природы металла-комплексобразователя на сенсорные свойства пленок в отношении газообразного аммиака при сравнении с нефторированными аналогами, также полученными соискателем.

Диссертация изложена на 151 странице, список литературы содержит 247 наименований. Работа имеет традиционное построение и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка литературы. Во введении работы чётко сформулированы цель и задачи представленного к защите исследования.

Литературный обзор охватывает литературу с 1934 по настоящее время и содержит детальное рассмотрение и анализ способов получения и пространственного строения молекул фталоцианиновых комплексов металлов. Представлены свойства, как самих комплексов, так и пленок из них, изученные с помощью не только рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазного (РФА) анализа, но электронной и колебательной спектроскопии, микроскопии. Для пленок на основе известных фторированных фталоцианиновых комплексов металлов и нефторированных аналогов сопоставлены структурные особенности, определяющие их электрофизические свойства (проводимость, фотопроводимость, электролюминесценцию, подвижность носителей зарядов) которые важно учитывать при разработке активных слоев химических сенсоров. Интерпретация этих данных в совокупности необходима соискателю для анализа собственных

результатов. При этом выявлено отсутствие или ограниченность данных в литературе для пленок на основе комплексов металлов тетрафторсодержащих фталоцианинов.

Поставленные в работе задачи успешно решены и достаточно детально представлены в экспериментальной, а также обсуждены в основной частях диссертационной работы.

Для достижения поставленной цели Дарья Дмитриевна синтезировала двадцать один фталоцианиновый (Pc) комплекс металлов (M), причем некоторые из них получила впервые: PdPc, $MPcF_4$ (M = Pd, VO, Pb), $MPcF_{16}$ (M = Pd, Pb), для пяти из которых: $MPcF_4$ (M = Cu, Fe, VO, Pb) и $PbPcF_{16}$, кристаллические структуры описаны ею впервые. Показано, что кристаллическая структура этих комплексов и упаковка молекул определяется как количеством атомов фтора во фталоцианиновом остове, так и типом металла-комплексобразователя.

При использовании КР-спектроскопии на примере незамещенного, а также фторированных фталоцианиновых комплексов железа выявлены группы колебаний, наиболее чувствительных к присутствию и количеству атомов фтора. При анализе данных КР и ИК спектроскопии для всех изученных комплексов (M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb) подтверждена область между 1350 и 1550 cm^{-1} , как наиболее чувствительная к природе металла-комплексобразователя.

Для девяти комплексов MPc , $MPcF_4$ и $MPcF_{16}$ (M = Cu, Co, VO) изучены температурные зависимости давления насыщенного пара эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. При оценке факторов определяющих летучесть комплексов выявлено хорошее соответствие энергий межмолекулярного взаимодействия, полученных методом РСА, анализом поверхности Хиршвельда (ПХ) с использованием ее характеристик: меры кривизны и индекса формы для визуализации π - π взаимодействий и окружения точки на ПХ d_{norm} (нормализованное контактное расстояние) для определения коротких контактов между атомами металла и азота, или углерода, а также F-F контактов. Несколько несоответствий обнаружено при сопоставлении экспериментальных данных с рассчитанными энергиями решетки кристаллов с помощью квантово-химических методов. Возможной причиной этого соискатель предполагает использование разных полиморфных модификаций кристаллов комплексов для РСА эксперимента и расчета. Показано, что $MPcF_4$ обладают максимальной летучестью, которая уменьшается в ряду $VO > Cu > Co$.

Полученные методом физического осаждения из газовой фазы ориентированные пленки с толщиной, лежащей в интервале 100-150 нм (по данным эллипсометрии), 18-ти фталоцианиновых металлических комплексов $MPcF_x$ (x = 0, 4, 16, M = Cu, Co, Zn, Pd, VO, Pb) показывают значительные отличия в морфологии (по данным атомно-силовой микроскопии) и предпочтительной ориентации кристаллитов (по данным метода РФА) фторсодержащих комплексов от нефторированных аналогов. Для пленок на основе фторированных фталоцианиновых комплексов при выдерживании при температуре в интервале 200-250°C фазовых переходов не наблюдают, за исключением пленок $VO P c F_4$ и $VO P c F_{16}$.

Сравнительный анализ адсорбционно-резистивного отклика пленок на аммиак в зависимости от наличия и количества атомов фтора во фталоцианиновом остове, а также от типа комплексобразователя, проведенный на примере пятнадцати комплексов: $MPcF_x$ (x = 0, 4, 16, M = Cu, Co, Zn, Pb, VO) показал, что величина сенсорного отклика

уменьшается в ряду $\text{Co} > \text{VO} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$, независимо от присутствия фтора. Однако фторированные фталоцианиновые комплексы обладают большими откликами по сравнению с незамещенными, и наибольшие наблюдают для тетрафторсодержащих комплексов. Величина отклика по отношению к аммиаку (концентрация 30 ppm) для пленок MPCF_4 в 4-9 раз выше, чем отклик пленок MPCF_{16} и в 20-50 раз выше, чем в случае пленок MPC . Дарья Дмитриевна обсуждает возможные причины наблюдаемой картины (в рамках изменения морфологии и фазового состава, типа проводимости). Отжиг при 250°C повышает относительный отклик изученных пленок в 3-4 раза на основе фторсодержащих комплексов, и в 6-8 раз для нефторированных аналогов. Детальное исследование пленок ZnPCF_4 наряду с высокой воспроизводимостью и малыми временами отклика и релаксации, показало, что пленки обладают высокой чувствительностью к аммиаку (как обнаружение при минимальная концентрация вплоть до 0.1 ppm, так и при относительной влажности воздуха до 60 %, а также в присутствии диоксида углерода).

Приходится отметить опечатки, обнаруженные в процессе прочтения диссертации:

1. В диссертации на стр. 95 написано: «На рис. 40 представлены ПХ для VOPc , VOPcF_4 и VOPcF_{16} ». А в подписи к рис «Рисунок 40. Поверхности Хиривельда для VOPc и VOPcF_4 , с отображением параметров «*curvedness*» и «*shape index*». И действительно на рис. 40 данные для комплекса VOPcF_{16} отсутствуют.
2. На рис. 45 для данных комплекса ZnPCF_4 представлена надпись « CuPCF_4 ».
3. На стр. 107 при описании дифрактограммы пленки для VOPcF_4 представленной на рис. 50, приведено «...на дифрактограмме пленки VOPcF_4 имеется интенсивный пик с $d_0 = 13.55 \text{ \AA} (001)$ и несколько дифракционных пиков с межплоскостными расстояниями, равными $d_0/2$, $d_0/3$ и $d_0/4$, что указывает на ее сильную предпочтительную ориентацию вдоль плоскости (001)...», однако на рис. пик с $d_0/4$ не обнаруживается.

Возможно вследствие того, что моей специализацией является органическая химия, и требования к оформлению диссертации несколько различаются, у меня появились следующие замечания.

1. При анализе данных ИК спектроскопии для нефторированных и фторированных фталоцианиновых комплексов металлов соискатель отправляет нас к рис. 28, который случайным образом разъединился на две части, и спектры для нефторированных объектов исследования оказались на одной странице, а фторированных на другой, что затрудняет сопоставление. К тому же для нефторированных аналогов данные в таблице не приведены и на рис. 28 не проставлены значения для полос поглощения, что затрудняет нахождение обсуждаемых полос. Так, например: «Введение шестнадцати F-заместителей приводит к увеличению интенсивности полос на 877 , 964 , 1131 и 1149 см^{-1} в ИК-спектре». Названные полосы следует отыскать в спектре для MPCF_{16} и сопоставить с таковыми для MPCF_4 (а это другие значения положения полос – « 821 , 954 , 1053 , 1227 , 1264 см^{-1} , которые характеризуются вкладом C-F колебаний») или для MPC ? В последнем таких полос нет.
2. Также трудно воспринимается обсуждение данных КР спектроскопии. Например «Аналогичное различие наблюдается и в случае полосы 824 см^{-1} (FePC) и 816 см^{-1} (FePCF_4), которая смещается до 963 см^{-1} в КР-спектре FePCF_{16} », и в тоже время на рис. 29 на спектре для FePC шкала вообще не приведена. При этом я принимаю выводы сделанные соискателем. При обсуждении влияния природы металла на характеристики ИК и КР

спектров изучаемых комплексов, местоположение обсуждаемых полос на рис. 31 и 32 обозначено.

А также возник ряд вопросов:

1. В экспериментальной части условия получения пленок представлены в общем виде. «Осаждение пленок проводили в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Торр в течение 1 ч, температура испарителя составляла $400-470^\circ\text{C}$ ». Возможно, в статьях приведены конкретные режимы для каждого комплекса. Разница в 70° не является существенной? При этом формируются пленки разной толщины? Почему выбран этот температурный режим?
2. Поскольку в работе применяют повышенные до 470°C температуры воздействия на комплексы, возникают вопросы: проводили ли их термографическое исследование, наблюдали ли при этом какие-либо массовые потери материала? При получении пленок, какое количество исходного материала разрушается?
3. Для очистки изучаемых комплексов использовали сублимацию в вакууме 10^{-5} Торр при 400°C (двукратная, трехкратная), если же не получали пригодные для РСА кристаллы, то сублимацию осуществляли в запаянной ампуле при $400-450^\circ\text{C}$. При этом в ряде случаев получали кристаллы разных полиморфов. Почему при изучении возможности фазового перехода комплексов в пленке использовали температуру только $200-250^\circ\text{C}$, а не выше, например, вплоть до 350°C ? Возможно для фторированных комплексов требуются повышенные температуры? А тогда возможен переход в полиморфы с лучшими сенсорными свойствами?
4. В литературном обзоре отмечали, что сенсорные свойства фталоцианиновых металлических комплексов зависят от толщины пленок. Если толщина пленок лежит в интервале $100-150$ нм, не может ли такой интервал вызвать какие-то существенные различия в сенсорных свойствах? Какова ошибка при измерениях чувствительности пленок к аммиаку?
5. При оценке уменьшения активности слоя сенсора при длительном использовании пленки сообщено, что проводили многократное циклирование, но не указали, сколько циклов произведено, судя по рисунку 68 (стр. 125), примерно 10 циклов, но почему на малой концентрации аммиака? Ведь более показательно было бы, если бы это делали на максимальной концентрации.
6. Для функционализации полифторированных соединений широко используется нуклеофильное замещение атомов фтора при действии нуклеофилов. Возможно ли применение этого подхода для функционализации фторированных фталоцианиновых комплексов металлов, что известно о таких реакциях?

Основные результаты работы отражены в 10 публикациях в высокорейтинговых журналах и представлены на 8 профильных конференциях. Содержание автореферата в полной мере отражает основное содержание диссертационной работы.

Заключение. Данное исследование является продолжением цикла работ по изучению сенсорных свойств пленок на основе фталоцианиновых комплексов металлов в отношении различных аналитов, и имеет собственный объект исследования: тетрафторсодержащие фталоцианиновые комплексы MPcF_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$), которые до этой работы были практически не изучены. Выявлена лучшая летучесть новых комплексов по сравнению с нефторированными и перфторированными аналогами, что позволяет говорить о технологичности при создании пленок на их основе. Детальное и

системное изучение строения пленок фталоцианиновых комплексов и их сенсорного отклика выявило соединения «лидеры» в изученном ряду металлокомплексов (CoPcF_4 , ZnPcF_4), перспективные для дальнейших исследований в качестве активного слоя для создания газоанализаторов на аммиак. Ориентируясь на возможность использования ZnPcF_4 в качестве биомаркера при диагностике заболеваний по составу выдыхаемого воздуха, Дарья Дмитриевна показала, что влажность (вплоть до 60%) и присутствие газов-примесей, таких как CO_2 , а также паров некоторых летучих органических соединений - ацетона, этанола, формальдегида, не мешают определению аммиака.

Дарья Дмитриевна квалифицированно обработала и проанализировала как собственный экспериментальный материал, так и литературные данные и сделала обоснованные выводы. Большой опубликованный материал по работе, подготовленная диссертация и автореферат характеризуют ее как квалифицированного специалиста в области физической химии.

Сделанные замечания носят дискуссионный характер и не портят общее положительное впечатление от работы Дарьи Дмитриевны, в которой содержится решение научной задачи, имеющей также важное прикладное значение для создания пленок на основе тетрафторсодержащих фталоцианиновых комплексов металлов для различных сенсорных устройств для техники и медицины. По своей актуальности, практической значимости данная диссертационная работа Клямер Дарьи Дмитриевны соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии 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 диссертационной работы, Клямер Дарья Дмитриевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химической наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Я согласна на обработку персональных данных

Кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник
Лаборатории изучения нуклеофильных
и ион-радикальных реакций
Федерального Государственного
Бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической
химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук

Селиванова Галина Аркадьевна

12.02.2021
630090, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, д.9;
Тел. +7 923 126 28 54
e-mail galseliv@nioch.nsc.ru

Подпись Селивановой Г.А. заверяю
Ученый секретарь, кандидат химичес

Бредихин Р.А.