

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Бонегардта Дмитрия Владимировича**
«ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ:
ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ТИПА ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОК»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Фталоцианины металлов выступают одними из наиболее перспективных макроциклических соединений, которые находят свое применение в органической оптоэлектронике и фотонике, сенсорике, фотодинамической терапии и многих других областях. Преимуществами данных соединений по сравнению с другими полициклическими ароматическими производными и комплексными соединениями выступают высокая термическая стабильность, планарная молекулярная структура, возможность функционализации и тонкой настройки физико-химических свойств и кристаллическая упаковка, как правило, представленная многочисленными π - π взаимодействиями. Благодаря сочетанию этих свойств фталоцианины зачастую используются в качестве активных слоев полупроводниковых устройств молекулярной электроники, таких как полевые транзисторы, диоды и резистивные сенсоры. Последние востребованы для анализа различных газовых смесей, в том числе в качестве датчиков мониторинга производства и хранения продуктов питания, состояния здоровья и пр. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Бонегардта Дмитрия Владимировича не вызывает сомнений. Целью работы выступало исследование структурных особенностей и сенсорного отклика на аммиак ряда новых галоген-замещенных фталоцианинов металлов. Цель работы, поставленные задачи и методы исследования а также результаты научно-квалификационной работы полностью соответствуют п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических

параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Научная новизна диссертационной работы Бонегардта Д.В. заключается в разработке подходов к синтезу, физико-химической характеристике с использованием современного комплекса физико-химических методов и исследовании адсорбционно-резистивных свойств серии ранее малоизученных и неизученных комплексов галогензамещенных фталоцианинов металлов: $M\text{PcF}_4\text{-np}$, $M\text{PcCl}_4\text{-p}$ ($M=\text{Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO}$), $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br, I}$) и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$. В частности, в диссертационной работе Дмитрия Владимировича впервые расшифрованы и проанализированы кристаллические структуры ряда тетра-хлор и тетра-фтор-замещенных фталоцианинов. Систематически были исследованы термодинамические параметры процессов сублимации фталоцианинов, что позволяет в будущем проводить целенаправленный молекулярный дизайн и получение термически-стабильных полупроводниковых материалов на основе исследуемых соединений. Кроме того, в работе с помощью комбинации экспериментальных и теоретических методов систематически изучены структурные, спектроскопические и сенсорные свойства ряда материалов и предложен новый механизм сенсорного отклика пленок фталоцианинов металлов, заключающийся не в, предполагавшимся ранее в литературе, взаимодействии аммиака с атомом металла, а в нековалентных взаимодействиях аналита с периферическими атомами галогена.

Теоретическая значимость диссертации заключается в разработке синтетических подходов и получении фундаментальных знаний о структуре, спектральных, термодинамических и оптических характеристиках серии

галоген-замещенных фталоцининов металлов, что является ценным вкладом в физическую химию и материаловедение. **Практическая значимость** диссертационной работы Бонегардта Дмитрия Владимировича заключается в разработке серии новых функциональных материалов, обладающих адсорбционно-резистивным сенсорным откликом на аммиак, что можно использовать в медицине и сенсорике.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 146 страницах, содержит 71 рисунок, 21 таблицу и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы, включающего 308 наименований (большинство из которых – престижные зарубежные современные журналы).

Во **введении** к диссертационной работе Дмитрия Владимировича сформулирована актуальность темы исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень разработанности темы исследования, четко определены цель и задачи работы. В данном разделе также изложены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследований, апробация работы, данные о публикациях, соответствие специальности 1.4.4 – физическая химия и указан личный вклад автора.

Литературный обзор диссертации Бонегардта Дмитрия Владимировича состоит из пяти частей, посвященных общим данным о фталоцианинах, подходах к их синтезу, анализу кристаллической структуры известных фталоцианинов металлов, их спектральным и сенсорным свойствам. В обзоре также даны методы нанесения активных слоев фталоцианинов на подложки и представлены имеющиеся литературные данные о физико-химических характеристиках полученных материалов. В данном разделе представлен анализ имеющихся данных о предполагаемых механизмах сенсорного отклика пленок фталоцианинов металлов на различные газы. Литературный обзор заканчивается

заклЮчением и формулированием мотивации к диссертационной работе и ее актуальности.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть и содержит перечень используемых реагентов, подробное описание используемых синтетических методик и некоторые данные характеристики соединений, в частности результаты элементного анализа. Далее следует раздел с описанием используемых физико-химических методов, таких как ИК-, КР- и УФ- спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, анализ поверхностей Хиршфельда, метод измерения температурных зависимостей давления насыщенного пара. Далее следует описание использованных квантово-химических методов и заканчивается раздел детальным описанием системы для изучения адсорбционно-резистивного сенсорного отклика.

Третья глава диссертации содержит пять разделов, посвященных исследованию структуры, физико-химических и сенсорных характеристик галоген-замещенных фталоцианинов металлов. *Первый раздел* третьей главы диссертационной работы содержит структурную часть работы; здесь приводится анализ кристаллических упаковок фталоцианинов в зависимости от атома металла (Co, Cu, Fe, Zn, VO, Pb) и наличия галогеновых заместителей в бензольном фрагменте. В результате систематического исследования автором были выявлены закономерности формирования кристаллической структуры фталоцианинов металлов, и в частности, было показано, что введение атомов хлора в фталоцианиновые фрагменты не приводит к искажению планарности молекул, а меняется исключительно кристаллическая упаковка, угол и расстояние между стопками. *Второй раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен исследованию температурных зависимостей давления насыщенных паров ряда исследуемых фталоцианинов металлов эффузионным методом Кнудсена. Диссертантом было показано, что наибольшими значениями давления насыщенного пара обладают фталоцианины ванадила, причем $VOPCF_4$ -пр является менее летучим. Ценным, с точки зрения молекулярного дизайна,

выступает также заключение о том, что периферийно-замещенные атомами галогена фталоцианины металлов являются более летучими по сравнению с непериферийно-замещенными производными. *Третий раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен исследованию колебательных спектров тетрагалоген-замещенных фталоцианинов. На примере фталоцианинов цинка автором было определено влияние положения атома фтора на положение характеристических полос колебаний в ИК- и КР-спектрах. Исследовано влияние иона центрального металла на колебательные спектры $MPCl_4-np$ и $MPcCl_4-p$ ($M=Zn, Co, Cu, Fe, VO, Pb$). Выделен ряд полос, наиболее чувствительных к замене центрального металла. Показано, что изменение заместителя приводит не только к сдвигу полос колебаний бензольных колец и изменению их интенсивности, но и к соответствующим изменениям полос, соответствующих деформационным колебаниям макроцикла и изоиндольных фрагментов. *Четвертый раздел* третьей главы диссертационной работы Бонегардта Д.В. посвящен исследованию формирования и характеристики тонких пленок на основе галогенсодержащих фталоцианинов металлов. Автором было показано, что пленки, полученные как из раствора, так и из газовой фазы обладают преимущественной ориентацией кристаллитов относительно поверхности подложки. *Заключительный пятый раздел* третьей главы диссертации посвящен систематическому исследованию адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов. Диссертантом были изучены пленки исследуемых материалов, нанесенные на подложки с встречно-штыревыми электродами, что позволяет измерить сопротивление устройства в зависимости от внешних условий. Показано, что резистивный сенсорный отклик уменьшается в ряду $ZnPcF_4-p > ZnPcF_{16} > ZnPcF_8$, что коррелирует с кристалличностью исследуемых пленок. Далее автором было исследовано влияние положения атома галогена на сенсорные свойства пленок тетразамещенных фталоцианинов цинка. Установлено, что сенсорный отклик возрастает в ряду $ZnPcCl_4-np < ZnPcF_4-np < ZnPcF_4-p < ZnPcCl_4-p$. С помощью ИК-спектроскопии был проведен анализ природы взаимодействия аммиака с

исследуемыми пленками. Завершается раздел исследованием селективности пленок тетрагалоген-замещенных фталоцианинов цинка в присутствии углекислого газа, дихлорметана, ацетона, толуола, этанола, а также во влажной атмосфере. Диссертантом было показано, что отклик на аммиак исследуемых пленок значительно выше, чем на CO_2 и пары летучих органических растворителей, несмотря на их существенно более высокие концентрации. На основе высокотемпературных экспериментов и экспериментов во влажной атмосфере выявлено, что исследуемые пленки на основе тетрагалогензамещенных фталоцианинов цинка остаются стабильными и лишь незначительно снижают свой сенсорный отклик до относительной влажности 70% и до температуры 80°C .

Таким образом, совокупность полученных диссертантом данных позволяет сделать заключение, что исследуемые галогенсодержащие фталоцианины металлов являются перспективными и по некоторым параметрам даже превосходят свои неорганические аналоги. **Выводы** диссертации Бонегардта Дмитрия Владимировича основываются на полученных результатах, **достоверность которых не вызывает сомнений.**

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации содержит большой объем данных, хорошо структурирован и логично представлен, литературный обзор и обсуждение результатов хорошо отражают достижения соискателя в контексте современной науки, новизну и значимость проведенных исследований.

В качестве **замечаний** к диссертационной работе можно выделить следующее:

- 1) При обсуждении сенсорных свойств пленок тетра-галогензамещенных фталоцианинов металлов напрашивается сравнение сенсорного отклика с незамещенными аналогами.
- 2) Из текста работы не совсем ясно, как выбиралось положение молекулы аммиака по отношению к фталоцианиновому фрагменту для проведения квантовохимических расчетов и анализа критических точек связей.

3) Поскольку на проводимость устройства влияет не только сопротивление активного слоя, но и контактное сопротивление, интересно было бы посмотреть на зависимость изменения сопротивления ячейки в координатах ($R-R_0$) от $C(NH_3)$, а также на сравнение R_0 для одинаковой толщины пленки фталоцианинов металлов с различными количествами/положениями атомов галогенов и атомами металлов.

4) В плане определения селективности сенсоров на мой взгляд было бы интересно изучить сенсорный отклик на другие газы, в частности - H_2S , CO , NO_2 , CH_4 . Проводились ли такие эксперименты?

5) В работе не обсуждаются электрон-донорные и акцепторные эффекты атомов галогенов, которые, на мой взгляд, должны сильно влиять на процессы инжекции и переноса зарядов в исследуемых полупроводниках.

Указанные замечания **не снижают** качества и значимости диссертационной работы Бонегардта Дмитрия Владимировича, во многом носят дискуссионный характер и могут служить направлением для дальнейшего развития исследований соискателя и соавторов.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 8 статьях в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Кроме того, автором опубликованы тезисы 7 докладов на профильных международных и российских конференциях.

Таким образом, работа Бонегардта Дмитрия Владимировича на тему «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена доступным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. В работе решается задача создания функциональных полупроводниковых материалов на основе галогенсодержащих фталоцианинов металлов с сенсорным

откликом на аммиак, что, безусловно, является ценным вкладом в современную физическую химию и материаловедение. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием выполненных физико-химических экспериментов. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание исследования. По новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам представленная диссертационная работа **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор, Бонегардт Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.


Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
Старший научный сотрудник,
Заведующий лабораторией органической электроники
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9
Тел. +7(383)3307387
e-mail: kazancev@nioch.nsc.ru


Казанцев Максим Сергеевич

26.03.2024


Подпись Казанцева М.С. заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.


Бредихин Р.А.
« 26 » марта 2024 г.