

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

Актуальность темы исследования

Химия металлофталоцианинов как отдельного класса тетрапиррольных макрогетероциклических соединений к настоящему времени достаточно хорошо разработана. За последние десятилетия выполнены обширные исследования в области синтетической химии и физикохимии металлофталоцианинов, разработаны материалы, которые нашли применение в различных областях науки и техники. Особо следует выделить сенсорные системы с участием данных соединений, которые показывают хороший отклик в различных процессах за счет сочетания эффектов макроциклического остова и его периферического окружения.

Металлофталоцианины способны формировать кристаллические структуры и упорядоченные пленки, что открывает дополнительные возможности создания новых материалов за счет нанесения данных пленок на различные поверхности. Формирование таких структур обусловлено, в том числе, и процессами самоиндуцированной агрегации металлофталоцианинов. Эти процессы достаточно хорошо изучены в растворной химии комплексов металлов с тетрапиррольными макрогетероциклическими лигандами и к настоящему времени обнаруженные закономерности агрегационного поведения металлофталоцианинов в растворах трансформированы в жидкофазные технологии получения материалов с заданными свойствами. Исследования

этих эффектов для тонких пленок получаемых газофазными методами весьма ограничены в научной литературе.

В этой связи диссертационная работа Бонегардта Дмитрия Владимировича «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок», которая ставит своей целью исследование структурных особенностей галогензамещенных фталоцианинов металлов (Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Pb(II), V(IV)O) и их пленок в зависимости от типа и положения заместителей и анализ их адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак является актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость, соответствующие уровню кандидатской диссертации.

Научная новизна исследования, полученных результатов и выводов

К основным достижениям, определяющим научную новизну работы, относятся результаты синтеза новых галогензамещенных фталоцианинатов и исследования их кристаллической структуры. Автором впервые интерпретированы колебательные спектры тетрагалогензамещенных фталоцианинатов цинка. В работе получен ряд тонких пленок на основе металлофталоцианинов, изучена их структура и сенсорные свойства. Автором показано влияние положения атомов галогена в составе фталоцианинового макроцикла, а также влияние природы центрального катиона металла на эффективность сенсорного отклика на аммиак. Получены пленки на основе хлор- и фторзамещенных фталоцианинатов цинка с эффективным откликом на аммиак 0.01 м.д.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертации отражают паспорт специальности 1.4.4. Физическая химия в соответствии с формуляром специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических

параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в участии в общей постановке задачи, во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, а также в обобщении, анализе и интерпретации результатов совместно с научным руководителем.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

По содержанию диссертационной работы можно констатировать, что подходы и методы исследования выбраны корректно, в соответствии с поставленными задачами. Экспериментальные исследования выполнены с применением современных методов анализа, включая рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, а также ряд спектральных методов, что соответствует требованиям, предъявляемым к таковым, и свидетельствует об их достаточном научном уровне. Выводы по работе сделаны на основании полученных данных и являются обоснованными.

Апробация результатов работы

Основные научные результаты, полученные в данной диссертационной работе, отражены в 15 публикациях, в том числе в 8 статьях в ведущих рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, а также тезисах 7 докладов на профильных международных и российских, в том числе молодежных, конференциях.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Бонегардта Дмитрия Владимировича «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» характеризуется целостностью и практической направленностью исследований на решение поставленных задач. Работа имеет традиционную структуру, четкое распределение по главам и разделам, обладает внутренним единством.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, включающего основные результаты и выводы по работе, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу и 71 рисунок. Список литературы включает 308 наименований.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Во введении автором хорошо обоснована актуальность темы и выбора объектов исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, основные задачи работы, положения, выносимые на защиту, сведения о личном участии автора, апробации и публикациях по полученным результатам исследования.

Глава 1. Обзор литературы. В данной главе автором даются общие представления о фталоцианинах и их металлокомплексах как классе химических соединений. Достаточно подробно рассматриваются методы получения и очистки металлофталоцианинов, а также особенности их физико-химических характеристик, в том числе и спектральных. Отдельно автором обстоятельно рассматриваются особенности структуры галогензамещенных фталоцианинатов некоторых металлов, а также тонких пленок, которые могут быть получены на их основе. В данной главе автором также акцентируется внимание на взаимосвязи сенсорных свойств пленок на

основе металлофталоцианинов с природой функционального окружения макроциклического остова. В заключении данной главы автором делается обобщение и дается обоснование решаемым в диссертации задачам.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит информацию о перечне используемых химических реактивов и степени их чистоты, синтетических подходах к получению исходных фталодинитрилов и металлофталоцианинов на их основе, а также методах их выделения и очистки. В данной главе приведены сведения о методах физико-химических исследований металлофталоцианинов и тонких пленок на их основе, а также подготовке проб для исследований.

Глава 3. Обсуждение результатов включает в себя разделы, посвященные исследованию кристаллических структур ряда комплексов *d*-металлов (Co, Cu, Zn, V, Fe, Pb) с периферически- и непериферически-тетрагалогензамещенными фталоцианиновыми лигандами, в том числе новыми комплексами, синтезированными в данной работе. Для некоторых соединений, например, фторзамещенных фталоцианинатов, анализ кристаллической структуры дается в сравнении тетразамещенных производных с окта- и гексадека-аналогами. Проведенные автором систематические исследования кристаллической структуры для хлор- и фторзамещенных фталоцианинатов Co, Cu, Zn, VO, Fe, Pb, а также сопоставление собственных результатов с данными, имеющимися в литературе позволили выявить ряд закономерностей влияния как функционализации макроцикла, так и природы центрального катиона металла на кристаллическую структуру соединений, а также на их колебательные спектры.

Основываясь на результатах, полученных для индивидуальных соединений, автор переходит к обсуждению сведений по получению и исследованию морфологии тонких пленок, сформированных на основе галогензамещенных металлофталоцианинов. В работе рассматриваются пленки, осаждаемые из газовой фазы, а также полученные с использованием

растворов. Заключительная часть исследования связана с анализом сенсорных свойств получаемых пленок и влиянием структуры макроцикла, используемого для получения пленки, на эти свойства, в том числе и за счет морфологии получаемой пленки.

В выводах по исследованию обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленным цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и логичными.

В целом, диссертация производит достаточно благоприятное впечатление, но вместе с тем при ее прочтении имеются вопросы и замечания:

1) На стр. 56 автором утверждается, что для пленок металлофталоцианинов кристаллическая фаза совпадает с таковой для монокристаллов. Вместе с тем, дальнейшее исследование автора показывает, что в некоторых случаях это не так. Различия особенно заметны, когда речь идет о тетра- и октазамещенных фталоцианинатах, которые содержат региоизомеры. Можно ли на основании полученных в данном исследовании результатов и сведений из литературы составить некое правило для галоген замещенных металлофталоцианинов – в каких случаях кристаллическая фаза пленки и монокристалла будет одинаковая?

2) Будет ли влиять степень окисления металла в составе комплекса с фталоцианином на его кристаллическую структуру и структуру соответствующей пленки? Например, в случае кобальта, который может принимать различные степени окисления в составе металлофталоцианинов.

3) На стр. 70 автором рассматривается термодинамика процесса сублимации ряда тетрафторзамещенных фталоцианинатов и делается вывод об основном вкладе в энергию решетки универсальных взаимодействий. Вместе с тем, анализ данных таблицы 11 показывает, что при рассматриваемых температурах энтальпийный вклад в процесс сублимации примерно в три раза выше энтропийного для всех исследуемых соединений.

В этом случае следует ожидать более специфических взаимодействий в кристалле. Данный момент требует дополнительного комментария автора.

4) Для экспериментальных сведений было бы уместно привести погрешность измерений, особенно там, где автор на нее ссылается, например, на стр. 74.

5) При обсуждении рисунка 49 автор делает вывод о формировании J-агрегата. Это достаточно интересно с учетом того, что их образование предполагается в координирующих растворителях – ДМФА, хинолине. За счет взаимодействия между какими центрами макроциклов предполагается образование данного типа агрегатов в рассматриваемой системе? Подтверждалась ли структура данных агрегатов, и какова роль растворителя в этом случае?

6) Наблюдаемые сенсорные отклики на аммиак являются единичными эффектами или же после детектирования пленка может быть использована повторно?

7) Вызывает ли насыщение пленки аналитом падение ее чувствительности к детектированию и увеличению времени отклика?

Заключение

Диссертационная работа Бонегардта Дмитрия Владимировича «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решены актуальные научные задачи получения ряда галогензамещенных металлофталоцианинов и тонких пленок на их основе, обладающих сенсорным откликом на аммиак. По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением

Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Бонегардт Дмитрий Владимирович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Вашурин Артур Сергеевич

доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия), доцент

ведущий научный сотрудник Лаборатории
синтеза функциональных материалов и переработки
минерального сырья
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

119991. г. Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: +7 (495) 775-65-85 (доб. 4-27)

E-mail: vashurin@igic.ras.ru

17 апреля 2024 г.

