

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по исследовательской и проектной деятельности  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Ивановский государственный университет»



канд. социол. наук, доцент  
Смирнова И.Н.

« 15 » апреля 2024 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» на 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

Диссертационная работа Бонегардта Дмитрия Владимировича посвящена синтезу и исследованию галогензамещенных фталоцианинов металлов ( $M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb$ ), а также пленок на их основе. Несмотря на то, что некоторые галогензамещенные фталоцианины были синтезированы достаточно давно, в последнее время интерес к этим соединениями возродился, что, в первую очередь, связано с использованием этих фталоцианинов металлов в транзисторных структурах и адсорбционно-резистивных сенсорах. Недавно было показано, что введение галоген-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к увеличению адсорбционно-резистивного сенсорного отклика их пленок на газы электронодонорной природы, такие как, например, аммиак. Известно, что на сенсорный отклик пленок фталоцианинов влияют несколько факторов, среди них молекулярная структура комплекса (центральный металл-комплексообразователь, тип, количество и положение заместителей) и морфология поверхности пленки. Систематический анализ зависимости сенсорных свойств от различных факторов позволяет получить не только фундаментальные знания о физико-химических свойствах данного класса соединений, но и выбрать пленки, обладающие наилучшими характеристиками для создания на их основе активных слоев сенсоров для определения низких концентраций исследуемых газов в воздухе. В этой связи диссертационная работа Бонегардта Д.В., целью которой является 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, **актуальна и имеет фундаментальное и практическое значение.**

Диссертационная работа Бонегардта Д.В. изложена на 146 страницах, содержит 71 рисунок и 21 таблицу. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (308 наименований).

Во **Введении** обосновывается актуальность темы исследования, степень ее разработанности, методы и подходы, сформулирована цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации, включающий методы синтеза и очистки галогензамещенных фталоцианинов. Большое внимание уделено имеющимся в литературе данным о кристаллической структуре соединений, о структурных особенностях пленок и сенсорных свойствах рассматриваемых соединений.

**Вторая глава** включает в себя описание проведенных экспериментов и применяемого оборудования. Используемые физико-химические методы и приборное оснащение достаточны для проведения современных исследований и способны обеспечить высокий уровень эксперимента.

**Третья глава** посвящена описанию результатов проведенных экспериментов, их анализу и обсуждению. В частности, данная часть работы включает в себя анализ кристаллических структур синтезированных фталоцианинов, а также их исследование спектральными методами (ИК-, КР- и оптическая спектроскопия). Были получены и исследованы тетразамещенные фталоцианины металлов с фтор-заместителями в непериферийном положении ( $\text{MPCF}_4\text{-np}$ ) и хлор-заместителями в периферийном положении ( $\text{MPCl}_4\text{-p}$ ) фталоцианинового макроцикла. В диссертации показана возможность осаждения пленок тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов методом физического осаждения из газовой фазы, а сами пленки были охарактеризованы методами РФА и АСМ.

Сенсорные свойства полученных пленок были исследованы адсорбционно-резистивным методом, проведен анализ зависимости величины сенсорного отклика от различных параметров, а именно, от положения и количества галоген-заместителей, а также от типа центрального металла. Исследование влияния положения заместителя в тетразамещенных  $\text{MPC}$  показало, что фталоцианины с галоген-заместителями в периферийном положении обладают значительно более высоким адсорбционно-резистивным сенсорным откликом на аммиак, чем их аналоги с заместителями в

непериферийных положениях. Наблюдаемые результаты подтверждены квантово-химическими расчетами и вносят существенный вклад в понимание процессов взаимодействия газа-аналита с фталоцианином. Кроме того, при исследовании фталоцианинов с одинаковыми заместителями, но различным центральным металлом, была найдена интересная корреляция между величиной сенсорного отклика и расстоянием между молекулами фталоцианинов в стопке. Для пленок, обладающих наиболее высоким сенсорным откликом на аммиак, проведены более детальные исследования сенсорных характеристик (предела обнаружения, селективности, времени отклика и регенерации, влияния влажности на величину сенсорного отклика и др.).

В **Заключении** описаны основные результаты диссертационной работы.

**Научная новизна** проведенного исследования не вызывает сомнений. Расширен ряд ранее малоизученных и неизученных комплексов галогензамещенных фталоцианинов металлов, впервые определены их кристаллические структуры и выполнена интерпретация колебательных спектров. Исследована температурная зависимость давления насыщенного пара комплексов  $MPCl_4-np$  и определены термодинамические параметры процесса сублимации этих комплексов. Исследованы структурные особенности пленок полученных соединений методами АСМ, ЭСП и РФА. Впервые исследованы сенсорные свойства пленок  $MPCl_4-np$ ,  $MPCl_4-p$  ( $M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$ ),  $ZnPcHal_4-p$  ( $Hal = F, Cl, Br, I$ ) и  $ZnPcCl_4-np$ . Показано, что пленки галогензамещенных фталоцианинов с галоген-заместителями в периферийных положениях макроцикла обладают большей величиной сенсорного отклика на аммиак по сравнению с  $MPCl_4-np$ . При исследовании влияния центрального металла-комплексобразователя на сенсорные свойства было установлено, что наибольшей величиной отклика обладают производные кобальта и ванадила независимо от типа и положения заместителя в кольце.

Представленная работа имеет также и **практическое значение**. В ходе работы показано, что пленки галогензамещенных фталоцианинов металлов могут использоваться в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров для определения аммиака в воздухе вплоть до концентраций 0,01 ppm. Установленные закономерности изменения сенсорного отклика в зависимости от типа, положения и количества галоген-заместителей и центрального металла-комплексобразователя могут использоваться для целенаправленного выбора активных слоев сенсоров, обладающих наилучшими характеристиками.

**Обоснованность научных положений и выводов** основана на тщательном выборе экспериментальных данных, полученных как физико-химическими, так и другими методами. Достоверность результатов подтверждается использованием современных методов анализа, согласованностью экспериментальных результатов с результатами других исследователей.

В результате проведенного анализа текста диссертации и автореферата Д.В. Бонегардта можно ответственно заявить, что **цель работы**, сформулированная во введении, автором **достигнута**. Сделанные соискателем заключение и выводы аргументированы и достоверны. Они всецело отражают объем, научную новизну и значимость проведенного диссертационного исследования. Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают ее основное содержание.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в международных журналах, а также представлены на 7 конференциях всероссийского и международного уровня. Количество и уровень публикаций Бонегардта Д.В. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

По прочтении текстов диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Автор пишет: «При каждой установленной температуре регистрировали полный масс-спектр» (стр. 53, 9-ая строка сверху). Было бы желательно привести в диссертации масс-спектры и элементный состав зарегистрированных ионов. Как отличаются масс-спектры насыщенных паров для соединений  $\text{MPCF}_4\text{-np}$  и  $\text{MPCF}_4\text{-p}$ ?
2. Использовался ли нормирующий множитель при сопоставлении экспериментальных и рассчитанных частот колебаний? Сомнителен следующий вывод (стр. 76, 2 строка после рис. 37): «...причем наиболее заметные различия наблюдаются в диапазонах  $920\text{--}1290\text{ см}^{-1}$  и  $450\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , особенно для полос со значительным вкладом колебаний связи C-F и C-H». Валентные колебания C-H вряд ли вносят вклад в указанные интервалы спектра, как и колебания связей C-F в область  $450\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Об этом свидетельствуют данные табл. 14 (стр. 77).
3. Были ли получены смывы пленок исследуемых соединений для дополнительного подтверждения устойчивости органических молекул при напылении?
4. В тексте диссертации указано: «При анализе данных рентгеноструктурного анализа порошка  $\text{PbPCF}_4\text{-np}$  был установлен один малоинтенсивный пик при  $7.12^\circ 2\theta$  (стр. 86,

- второй абзац). Автор утверждает, что, кроме основной кристаллической фазы, в порошке  $\text{PbPcF4-pr}$  присутствует также небольшое количество другой неизвестной фазы. Из текста диссертации не понятно, что за фаза формируется? Автор указал, что для исследуемого фталоцианина характерно формирование разных полиморфных модификаций. Но не ясно, какие модификации формируются в данном случае.
5. Почему для изучения отклика на аммиак было использовано постоянное напряжение 10 В? Не могло ли такое напряжение спровоцировать электрохимические процессы при продувке кислородом, что привело бы к более быстрой деградации тонкоплёночного образца?
  6. Для ряда хорошо растворимых соединений  $\text{ZnPcCl4-p}$ ,  $\text{ZnPcBr4-p}$  и  $\text{ZnPcI4-p}$  (стр. 100 диссертации, раздел 3.5.2, первый абзац) были получены пленки методом центрифугирования. Проводилась ли оценка влияния метода получения на эффективность получаемых сенсорных пленок?
  7. Во второй главе диссертации, стр. 5 (п. 2.3 Физико-химические методы исследования фталоцианинов и их пленок) не указаны оборудование и условия получения пленок методом центрифугирования.
  8. Следует уточнить следующий тезис: «Полученные результаты согласуются с данными проведенных DFT расчетов и позволяют с большей уверенностью говорить о вовлечении периферийных атомов в молекуле фталоцианина во взаимодействие с аммиаком». (стр. 106, 1-ый абзац сверху, 3 строка снизу). Каких периферийных? Всех?
  9. В списке реагентов приводится  $\text{CuCl}_2$ , тогда как в описании методики синтеза —  $\text{CuCl}$  (стр. 48). Какую соль хлорида меди использовали?
  10. Не вполне удачно в «Списке сокращений» выбрано обозначение слов периферийный (p) и непериферийный (pr) (слова по-русски, а сокращение по-английски?) Кроме того, такое сокращение принято для n- и p-проводимости. В диссертации встречается подобное сокращение в этом втором значении: стр. 32, в разделе 1.4.2.2 Пленки на строке 5 после названия раздела: « $\text{MPcF16}$  обладают проводимостью n-типа», а также стр. 39 (рис. 20 – «p-допированный Si»), стр. 41, 42. На стр. 45 в таблице 3 видим во второй строке обозначение « $\text{CoPcF4-p}$ ». Далее, стр. 99, 1-3 строки сверху: «...пленки  $\text{ZnPcF4-p}$  и  $\text{ZnPcF8}$  ведут себя как полупроводники p-типа, а пленки  $\text{ZnPcF16}$  как полупроводники n-типа...». Как по всему тексту понять, то ли Pс с периферийными заместителями, то ли p-типа?
  11. Автор в тексте указал: «Сублимация в вакууме является наиболее распространенным способом выращивания монокристаллов незамещенных и галогензамещенных

- фталоцианинов металлов» (стр. 18, 2-ой абзац). Стоило привести соответствующие ссылки на литературу, которая подтверждает данное высказывание.
12. В текстах диссертации и автореферата имеются стилистически неудачные выражения и терминологические неточности. Например: «В исследовательской группе были исследованы...» (Дисс., стр. 5, нижний абзац), «Цель данного исследования является двухсторонней» (Дисс., стр. 6, 2-ой абзац сверху), «...влияние на упаковку фталоцианинов в кристаллах», вместо «упаковку молекул фталоцианинов (Автореф., стр. 3, 1 абзац), а также опечатки. Например, «назамещенных фталоцианинов» (Дисс., стр. 28, 5-ая строка снизу) и др.
  13. Количественные значения в одних и тех же методах исследования приведены с различной степенью точности. Так, например, для рентгеноструктурного анализа размеры кристаллической ячейки указаны с точностью до четвертого знака после запятой, углы – до третьего, а объем ячейки только до второго. Какой смысл приведения при этом размеров ячейки с высокой точностью (4-5, а то и 6 значащих цифр?) (стр. 22, Таблица 1). То же самое для угла  $\beta$ : значения приведены с точностью где-то до трех, где-то до четырех знаков после запятой: стр. 60, Таблица 6, строки 10, 11, 12 Таблицы. Значения  $V_{\text{яч.}}$  (строка 13, Таблица 6) после запятой тоже варьируют.
  14. В диссертации таблица 1 (стр. 22) представлена после таблицы 2 (стр. 21). Имеется также неполнота описания для ссылок №№ 18, 19, 94, 112, 127, 129, 238, 240, 246. В Автореферате подпись к рис. 13 не завершена, не дописана также благодарность: «...всему коллективу лаборатории 313 за приобретенный годами...?».

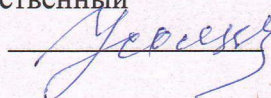
Однако, поставленные вопросы и сделанные замечания не умаляют высокой оценки научного и практического значения выполненной диссертации.

В целом, диссертационная работа **Бонегардта Дмитрия Владимировича** «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» представляет законченную 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 редакции от 20 марта 2021 г., а её автор, *Бонегардт Дмитрий Владимирович* достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию *Бонегардта Д.В.* заслушан и утвержден на заседании Научно-исследовательского института наноматериалов Ивановского государственного университета 11 апреля 2024 года, Протокол № 3.

Доктор химических наук  
(02.00.04 – физическая химия), профессор  
Директор Научно-исследовательского  
института наноматериалов  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
университет»

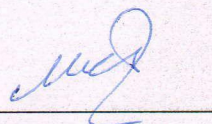


Усольцева Надежда Васильевна  
11 апреля 2024 г.

153035, г. Иваново,  
ул. Ермака, 39. ИвГУ  
Тел. +7 (4932) 37-08-08

Подпись Усольцевой Н.В. заверяю,

Ученый секретарь ФГБОУ ВО  
«Ивановский государственный университет»,  
кандидат философских наук



Меликян Мерине Акоповна

