

## Отзыв

на автореферат диссертации Макаренко Александра Михайловича «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов (III)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа Александра Михайловича находится в русле исследований веществ, являющихся основными исходными МОСVD-агентами в реакциях формирования пленок оксидов металлов. Она посвящена исследованию термодинамических свойств и, прежде всего, процессов сублимации и испарения комплексы  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов в степени окисления +3 ( $[M(R^1C(O)(R')C(O)CR^2)_3]$ ).

**Актуальность работы** представляется хорошо аргументированной и вытекает из потребностей отыскания новых эффективных прекурсоров при МОСVD-формировании пленок оксидов металлов  $M_2O_3$  или других оксидов, легированных примесью  $M^{III}$ . В этой связи высокоточное регулирование давления насыщенных паров над указанными  $\beta$ -дикетонатными комплексами представляется очень важным. При этом соответствующие температурные зависимости давления насыщенных паров явно нуждаются в верификации и уточнении.

Наиболее важные аспекты **научной новизны работы** состоят в том, что измерены температурные зависимости теплоёмкости твёрдой фазы 3 соединений скандия; получены новые данные (давление насыщенных паров, энтальпии и энтропии сублимации и испарения), характеризующие превращения «Конденсированная фаза – Пар» для 14 комплексов; получен набор взаимосогласованных величин энтальпий и энтропий сублимации и испарения при 298,15 К  $\beta$ -дикетонатов скандия и иридия (III), а также ацетилацетонатов металлов (III).

**Достоверность исследований** подтверждается комплексом современных методов исследования. В частности, структуру и количественный состав соединений определяли при помощи рентгеновского фазового анализа (РФА), элементного анализа, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Термические свойства в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа, а также с

использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Тензиметрические эксперименты проводились методом потока и статическим методом при помощи мембранного нуль-манометра.

Несмотря на краткость изложения (24 стр.), автореферат содержит достаточное количество иллюстративного материала (более 7 рисунков и 4 таблицы). Это позволяет получить достаточно полное впечатление о гораздо более обширной диссертационной.

**Диссертационный материал прошел всестороннюю апробацию** (в том числе – 12 докладов на конференциях Всероссийского и Международного уровня). **Наиболее важные результаты изложены в 6 журналах** списка ВАК, в том числе, 4 из них – в высокорейтинговых зарубежных журналах (J. Chem. Thermodyn. (2024 г), J. Therm. Anal. Calorim. (2022) и др.).

**Таким образом, работа Макаренко А.М. является законченным цельным исследованием.** Однако в таком объемном труде неизбежны мелкие недочеты, спорные моменты и сложные для понимания разделы. К таким можно отнести следующие.

1. Стр 10, 1 абзац. Цитата: «В условиях термогравиметрического (ТГ) эксперимента соединения Sc(III) переходят в газовую фазу количественно, потеря массы составила > 96%. Получен следующий качественный ряд летучести (температура при 50% потере массы):  $\text{Sc}(\text{hfac})_3$  (95°C) >>  $\text{Sc}(\text{5Fac})_3$  (147°C)  $\geq$   $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ ...». По мнению составителя отзыва, выбранный критерий не является адекватным даже для качественной характеристики выбранных веществ.

Какой свободный объем был выбран для испарения (сублимации)? В какой среде испарение (сублимация) проводились (вакуум, инертный газ или что-то иное)? Учитывалось ли время при таком «полуиспарении»?

2. Почему в таблице 2 для данных ДТА указаны величины стандартного отклонения, а для данных ДСК – погрешности для 95% доверительного интервала, хотя в обоих случаях используются близкие способы обработки результатов? Кроме того, в колонке с данными ДСК приводятся числа в К, а в колонке ДТА – в °С. Это не криминал, но такое представление создает неудобство при сравнении между собой данных ДТА и ДСК.

3. В нескольких местах автор пишет о температуре плавления (наряду с характеристиками испарения и сублимации). Не правильнее ли в этом случае говорить о *температуре тройной точки (S-L-V)*, а не о температуре плавления?

При подведении общего итога, следует отметить, что изложенные выше вопросы и замечания не затрагивают основных выводов, а проведенное исследование выполнено на высоком профессиональном уровне и производит хорошее впечатление.

Считаю, что диссертационная работа Макаренко Александра Михайловича «Термодинамические аспекты процессов парообразования МОСVD предшественников на примере  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов (III)» соответствует требованиям, изложенным в п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Согласен на обработку моих персональных данных

**Завражнов Александр Юрьевич**

профессор, д.х.н., 02.00.01 – неорганическая химия

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»), кафедра общей и неорганической химии.

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1

<https://www.vsu.ru>, +7 (473) 220-75-21

Моб. тел: +7-915-543-11-26

Эл. адрес: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru)

Дата: 06.09.2024

З

