

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Бонегардта Дмитрия Владимировича** «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» по специальности 1.4.4. Физическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора РАН **Брылева Константина Александровича**, членов комиссии – доктора физико-математических наук **Громилова Сергея Александровича**, доктора химических наук, профессора **Игуменова Игоря Константиновича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Бонегардта Дмитрия Владимировича** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение.

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 26.10.2023 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 8 статьях, опубликованных **Бонегардтом Дмитрием Владимировичем** в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 7 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 83 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в

диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИХ СО РАН.

5. В рамках диссертационной работы были получены и охарактеризованы тетрагалогензамещенные фталоцианины металлов $MPCl_4-np$ ($M = Co, Cu, Fe, Zn, Pb, VO$, np обозначает непериферийное положение галогена в макроцикле), $MPCl_4-p$ ($M = Co, Cu, Fe, Zn, Pb, VO$), $ZnPcHal_4-p$ (Br, I, p обозначает периферийное положение галогена в макроцикле) и октафторзамещенный фталоцианин цинка $ZnPcF_8$. Исследованы кристаллические структуры $MPCl_4-np$ ($M = Co, Cu, Fe, Pb, VO$) и $MPCl_4-p$ ($M = Co, Fe, Zn, Pb, VO$). Показано, что в зависимости от положения и природы галогена мотив упаковки комплексов может быть разным.

В работе проведен детальный анализ колебательных спектров полученных соединений, а также проведено отнесение наиболее интенсивных полос на основе расчетов методом теории функционала плотности. Установлено, что изменение положения атомов фтора в макроцикле приводит к заметному изменению частоты и интенсивности характеристических полос колебаний бензольных колец ($1400-1600\text{ см}^{-1}$) и изоиндольных фрагментов ($800-1400\text{ см}^{-1}$), а также продемонстрировано, что в спектрах $MPCl_4-np$ и $MPCl_4-p$ колебания в области $1390-1550\text{ см}^{-1}$ являются чувствительными к замене центрального иона, а их частота увеличивается с увеличением расстояния $N_\alpha-M-N_\alpha$.

Методом физического осаждения из газовой фазы удалось получить пленки исследуемых соединений, а также охарактеризовать их с помощью рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии. В результате показана высокая преимущественная ориентация кристаллитов на поверхности подложки, а также отсутствие фазовых переходов при нагревании, которые характерны для незамещенных аналогов.

Пленки соединений были протестированы в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров на аммиак. Все полученные пленки демонстрировали увеличение сопротивления при введении аммиака. Кроме того, показан более высокий сенсорный отклик пленок в случае хлорзамещенных производных, относительно фторзамещенных аналогов. Показано, что величина сенсорного отклика в зависимости от природы центрального иона изменяется в следующем ряду: $FePcF_4-np < PbPcF_4-np < CuPcF_4-np \sim ZnPcF_4-np < VOPcF_4-np < CoPcF_4-np$ для комплексов $MPCl_4-np$, а для пленок $MPCl_4-p$ – в ряду $PbPcCl_4-p < FePcCl_4-p < ZnPcCl_4-p < CuPcCl_4-p \sim VOPcCl_4-p < CoPcCl_4-p$. Наименьшим пределом обнаружения, достигающим 0.01 ppm , обладают пленки фталоцианинов цинка ($ZnPcF_4-p$ и $ZnPcCl_4-p$), для которых была продемонстрирована возможность работы в условиях повышенной влажности, парах органических растворителей, а также при повышенной температуре. Кроме того, пленки

продemonстрировали стабильный и воспроизводимый сенсорный отклик при измерении одной и той же концентрации аммиака в рамках одного эксперимента и в течение 50 дней. Комиссия рекомендует:

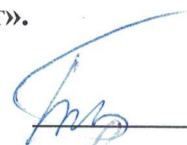
1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Бонегардта Дмитрия Владимировича «Галогензамещенные фталоцианины металлов: влияние положения и типа заместителя на структурные особенности и сенсорные свойства пленок».

2. Утвердить официальными оппонентами:

– **Вашурина Артура Сергеевича**, доктора химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

– **Казанцева Максима Сергеевича**, кандидата химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

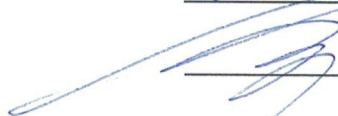
3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет»**.



д.х.н., профессор РАН **Брылев Константин Александрович**



д.ф.-м.н. **Громилов Сергей Александрович**



д.х.н., профессор **Игуменов Игорь Константинович**

Подписи Брылева К.А.,
Громилова С.А., Игуменова И.К.
заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

7.02.2024

