

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н., профессора Г. П. Шапошникова на диссертационную работу **Кирилла Владимировича Зуева «Химическое модифицирование фталоцианинов и их применение в гетерогенных системах»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность темы. Одним из важных направлений развития современной науки является разработка новых функциональных материалов для их практического использования в различных отраслях науки и техники. Особый интерес в качестве органических компонентов таких материалов представляют металлофталоцианины и их многочисленные производные, которые уже сегодня успешно используются при создании фотовольтаических и сенсорных устройств, каталитических систем, материалов с нелинейно-оптическими свойствами и других. Разработка универсальных подходов к синтезу таких соединений, исследование их физико-химических свойств, включение в состав новых материалов, несомненно, является актуальной задачей. Именно это направление и стало основным в работе К.В. Зуева, которая посвящена получению модифицированных гидрофильными функциональными группами фталоцианинатов металлов и анализу их практического применения. Следует отметить финансовую поддержку работы Российским научным фондом, что является подтверждением высокой актуальности исследования.

Рассмотренная диссертационная работа К.В. Зуева построена традиционно и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение результатов, выводы, список литературы (225 источников) и приложения. Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста и содержит 21 таблицу, 61 рисунок, 7 схем, 4 приложения. Работа оформлена качественно и в соответствии с предъявляемыми требованиями, обладает чёткой структурой, ясностью изложения.

Во **введении** к диссертационной работе приводятся обоснование актуальности темы, цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Литературный обзор содержит подробный анализ научно-технической информации, посвящённой тематике исследования: обобщены сведения об особенностях строения, получения и модифицирования структуры фталоцианинов, их свойствах и современных областях применения; обзор доступно написан и хорошо иллюстрирован. Проведена справедливая оценка разработанности темы: сведения о возможности применения метода обработки поверхности органических пигментов солями арилдиазония в литературе практически не представлены. Мало изученной также является область использования фталоцианинов в составе функциональных композиционных материалов, например, износостойких металлопокрытий. На основе проведённого анализа К.В. Зуевым были корректно сформулированы задачи исследования.

В **экспериментальной части** диссертационной работы представлены методики получения и анализа модифицированных фталоцианинатов металлов, а также гетерогенных систем на их основе (красок, гибридных материалов, композиционных покрытий). Подробно описано модифицирование частиц за счёт взаимодействия с солями арилдиазония, а также при инкапсулировании в полимерные оболочки и с помощью ПАВ. Приведены схемы синтеза модифицирующих агентов. В большинстве случаев автор использовал стандартизированные методы анализа, реализованные на современном оборудовании (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, спектрофотометрия в ИК/УФ/видимом диапазонах, определение удельной поверхности образцов пигментов методом адсорбции азота, размера частиц в суспензиях методом динамического светорассеяния и другие), поэтому нет сомнений в достоверности и надежности полученных результатов.

В главе **«Результаты и их обсуждение»** автор приводит полученные экспериментальные данные и их анализ. В разделе 3.1 описан разработанный метод гетерогенной обработки пигментов солями арилдиазония: представлены подробное описание и условия проведения процесса, результаты анализа характеристик исходных и модифицированных фталоцианинатов металлов в порошках (для CuPc) и в водных суспензиях (для CuPc, ZnPc, CoPc, MnPc, (GaCl)Pc, SnPc, PbPc). На основе проведённых исследований предложена принципиальная технологическая схема осуществления процесса в промышленности (оформлена как приложение 4). Представлены также результаты апробации метода диазониевой обработки на органических пигментах других классов. В разделе 3.2 проведено

сравнение разработанного метода модифицирования с известными подходами к постсинтетической обработке пигментов (инкапсулирование, применение ПАВ). Раздел 3.3 содержит анализ возможностей использования модифицированных фталоцианинов (CuPc и ZnPc):

- в качестве пигментов для получения красок на водной основе;
- в составе гибридных материалов, полученных за счёт адсорбционного взаимодействия фталоцианинов и подложек разной природы;
- как антифрикционной добавки в композиционные металлопокрытия сплавами Ni-P и Cu-Ni-P.

Научная новизна представленных результатов диссертационной работы К.В. Зуева заключается в следующем:

- разработан новый для фталоцианинов метод модифицирования поверхности их частиц в условиях гетерогенного арилирования солями диазония, содержащими гидрофильные заместители (в числе прочих в качестве прекурсоров модифицирующих агентов использованы ариламины, синтезированные впервые на основе 4-нитробензойной кислоты и аминокспиртов);
- получен ряд модифицированных металлокомплексов фталоцианина, а также хинокридоновых, полициклохиноновых и азопигментов;
- установлены зависимости физико-химических характеристик модифицированных пигментов от их молекулярной структуры и природы вводимых при модифицировании функциональных групп;
- разработана методика анализа количества вводимых при модифицировании функциональных групп, основанная на кислотно-основном титровании в неводной среде;
- впервые получены различные гетерогенные системы на основе фталоцианинов, модифицированных диазониевой обработкой и инкапсулированием в полимерные оболочки: краски на водной основе и покрытия ими, гибридные материалы ZnPc-графит/углеродные нанотрубки, новые композиционные металлопокрытия с увеличенным сопротивлением износу.

Практическая ценность полученных соискателем в диссертационной работе результатов очевидна и заключается в следующем:

- разработанный метод модифицирования поверхности частиц фталоцианинатов металлов может быть осуществлён с применением относительно простой технологии и доступных реагентов в водной среде,

и позволяет получать пигменты с улучшенными физико-химическими характеристиками (высокой дисперсностью и стабильностью в водной среде, увеличенной оптической плотностью); метод может быть также использован на органических пигментах, обладающих развитой π -электронной системой;

- полученные модифицированные пигменты могут быть использованы для получения стабильных водных суспензий и красок, не содержащих органических растворителей и обладающих увеличенной красящей способностью;
- модифицированные солями арилдиазония фталоцианинаты меди могут выступать в качестве эффективной антифрикционной добавки в композиционные металлические покрытия сплавом Ni-P и Cu-Ni-P, полученные химическим восстановлением; износостойкость таких покрытий в условиях сухого трения может быть увеличена до 2-3 раз.

Научные обобщения, практические рекомендации и выводы, сформулированные К.В. Зуевым в работе, являются обоснованными и логично завершают изложение материалов диссертации.

Результаты диссертационной работы нашли отражение в 7-ми статьях в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для опубликования результатов научных работ. Статьи опубликованы в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science. Публикации в достаточной степени характеризуют выполнение всех задач, поставленных автором в диссертационном исследовании.

Техническая значимость полученных результатов также характеризуется выданным патентом РФ (на способ получения износостойких покрытий).

К.В. Зуев представил результаты своей диссертационной работы на авторитетных научных конференциях, в том числе специализированных конференциях по химии фталоцианинов.

Автореферат диссертации подготовлен с соблюдением необходимых требований и в лаконичной форме отвечает содержанию представленной диссертационной работы.

По представленной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. В экспериментальной части автор приводит достаточно широкий ряд металлокомплексов фталоцианина. Тем не менее, все основные результаты получены с использованием лишь фталоцианината меди (что, в целом, верно: $CuPc$ – наиболее востребованный промышленностью продукт), а комплексы

MnPc и (GaCl)Pc модифицированию не подвергались вообще. С чем это связано?

2. Полученные модифицированные пигменты охарактеризованы косвенно. Почему не были проведены стандартные анализы методами ЯМР и масс-спектрометрии?

3. Насколько точен применённый метод анализа карбоксильных групп на поверхности пигментов? Почему проводилось титрование необработанного пигмента и с чем в данном случае связан расход титранта?

4. Насколько обоснованным является синтез сложных ариламинов для их использования при модифицировании пигментов? Есть ли существенный выигрыш по сравнению с простыми коммерчески доступными ариламинами?

5. Предложенная технологическая схема выглядит логично, но слишком амбициозно: размер диазотатора позволяет предположить большие объёмы получаемой соли диазония и непрерывность процесса. Разумно ли получать модификатор в таких количествах, учитывая невозможность его хранения?

В целом высказанные замечания не снижают общей положительной оценки работы, выполненной на высоком научном уровне, хорошо написанной и оригинальной с точки зрения идеи исследования и его реализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая работа **Кирилла Владимировича Зуева «Химическое модифицирование фталоцианинов и их применение в гетерогенных системах»** отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация К.В. Зуева представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в части пункта 1 (выделение и очистка новых соединений) и пункта 7 (выявление закономерностей типа «структура – свойство»), а также паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в части пункта 3 (определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях),

