

## ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника О. А. Райтмана на диссертационную работу Зуева Кирилла Владимировича «Химическое модифицирование фталоцианинов и их применение в гетерогенных системах», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Фталоцианины и их производные представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений, вызывающих большой научный интерес и находящихся широкое применение во многих областях науки и техники. Благодаря уникальному набору практически полезных физико-химических характеристик металлокомплексы фталоцианинов используются в качестве пигментов и красителей, нелинейно-оптических материалов, сенсбилизаторов, органических полупроводников, катализаторов и др. Важнейшими фталоцианиновыми красителями являются пигменты на основе фталоцианината меди. Они не растворимы в воде, и в большинстве органических растворителей, обладают исключительной устойчивостью при обработке кислотами и щелочами. Высокая термостойкость и широкая цветовая гамма делают пигменты на основе фталоцианинов исключительно ценными для полиграфии, лакокрасочной промышленности, устройств оптической памяти и т. д. В то же время низкая растворимость в большинстве сред и высокая гидрофобность накладывает некоторые ограничения на использование таких соединений в традиционных и новых областях. Для эффективного использования в том или ином приложении разрабатываются пути синтеза фталоцианинов заданного строения и с необходимыми функциональными характеристиками. Однако в настоящее время описано сравнительно небольшое число подходов химической обработки поверхности их частиц, не приводящих к значительным изменениям молекулярной структуры и практически полезных свойств пигментов. В связи с этим представленная диссертационная работа, посвященная разработке метода гетерогенного химического модифицирования поверхности частиц фталоцианиновых пигментов и апробации этого метода на органических красителях других классов соединений, **является актуальным исследованием.**

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- Ранее не описанным способом (гетерогенное модифицирование макроциклических соединений солями арилдиазония) получены частицы фталоцианинатов Cu, Zn, Co, Sn, Pb с заданными физико-химическими характеристиками.
- Исследованы свойства полученных частиц в водных суспензиях, установлено влияние природы центрального иона комплекса и строения привитых к макроциклу функциональных групп на величину электрокинетического потенциала и положение изоэлектрической точки.



- Исследована адсорбция фталоцианината цинка, модифицированного карбоксифенильными группами, на различных субстратах, и показано, что подобная модификация приводит к повышению эффективности взаимодействия ZnPc и углеродных материалов.
- Частицы фталоцианинатов меди, модифицированные солями арилдиазония, впервые исследованы в качестве добавок дисперсной фазы при создании композиционных покрытий с улучшенными триботехническими характеристиками.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что:

1. Показано, что относительно простая обработка поверхности частиц фталоцианинатов металлов солями арилдиазония приводит к значительному уменьшению (до 10-ти раз) среднего размера агрегатов в водных суспензиях, и к повышению их коллоидной стабильности.

2. Описаны границы применимости данного метода модифицирования не только для металлокомплексов фталоцианина, но и для пигментов других классов (азосоединения, хинакридон, индантрон, флавантрон); определены оптимальные соотношения реагентов для эффективной обработки; предложена принципиальная схема реализации процесса в промышленности.

3. Показано, что модифицированные солями диазония фталоцианинаты металлов могут быть использованы как для более качественного окрашивания материалов (красками на водной основе), так и в составе новых перспективных композиционных покрытий с увеличенной износостойкостью.

**Достоверность и надёжность** полученных экспериментальных данных и сформулированных на их основе положений не вызывает сомнений: работа проведена с использованием стандартных методов исследования и на современном оборудовании (ИК/УФ/вид.-спектрофотометры компании Shimadzu, лазерный анализатор частиц Zetasizer Nano ZS компании Malvern Instruments, анализатор удельной поверхности Micrometritics ASAP 2020 и другие).

**Диссертационная работа Зуева К.В. изложена** на 169 страницах, содержит 61 рисунок, 21 таблицу, 7 схем и 4 приложения, список литературы включает 225 наименований. **Структура работы** классическая: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы. Оформление работы соответствует требованиям соответствующих нормативных документов.

**Во введении** автор кратко характеризует работу, отмечая актуальность, и описывая цель и задачи исследования, новизну и значимость полученных результатов.

**Литературный обзор** содержит обобщение имеющихся сведений об основных свойствах и методах получения фталоцианинов, а также их практическом применении. Особое внимание уделено анализу методов обработки поверхности частиц фталоцианинов и возможностей их введения в состав новых материалов.



**Экспериментальная часть** («Объекты и методы») включает описание: получения модифицированных фталоцианинатов металлов; методов синтеза ряда новых ариламинов и модифицирующих агентов на их основе; способов получения частиц фталоцианинатов меди, инкапсулированных в гидрофильные полимерные оболочки; методик получения и анализа водных суспензий модифицированных частиц; составов и способов испытания гетерогенных систем, содержащих модифицированные фталоцианинаты металлов.

**В разделе «Обсуждение результатов»** приведены все полученные в ходе выполнения исследования результаты и осуществлен их подробный анализ:

- подробно описан метод синтеза фталоцианинатов металлов, модифицированных солями арилдиазония, содержащих различные функциональные группы; полученные продукты охарактеризованы в твёрдом виде (методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной сорбции/десорбции азота) и в водных суспензиях (методами спектрофотометрии и динамического светорассеяния);
- представлены результаты анализа электрокинетических свойств частиц модифицированных фталоцианинов и других пигментов в зависимости от их молекулярной структуры и природы привитых функциональных групп;
- проведена оценка эффективности метода модифицирования поверхности частиц солями диазония по сравнению с другими, известными из литературы, способами;
- осуществлен анализ перспектив применения модифицированных фталоцианинов в составе красок на водной основе и различных покрытий;
- исследовано влияние добавления частиц модифицированных фталоцианинов при получении новых композиционных металлопокрытий на основе никелевых сплавов на трибологические свойства материалов.

В целом результаты диссертационной работы Зуева К.В. качественно оформлены и логично изложены. В автореферате отражено основное содержание диссертационной работы. Публикации соискателя (7 статей), полученный патент на изобретение (способ получения износостойких покрытий, содержащих модифицированный фталоцианинат меди), а также представление результатов работы на всероссийских и международных конференциях указывают на **высокий уровень апробации материалов** исследования.

Вместе с тем, несмотря на высокую оценку, по диссертационной работе следует сделать несколько замечаний:

1. Для увеличения доли доступных для реагирования фрагментов частиц фталоцианинатов автор использует механическую активацию поверхности в условиях интенсивного диспергирования МРс в бисерной мельнице. Вместе с тем известно, что для эффективного диспергирования частиц успешно применяется метод ультразвуковой обработки. В связи с этим возникает вопрос: можно ли использовать ультразвуковое диспергирование реакционной смеси при арилировании частиц пигментов, и нельзя ли таким образом



- повысить эффективность гетерогенного модифицирования поверхности фталоцианиновых красителей?
2. Не вполне корректно автор описывает один из альтернативных подходов к гидрофилизации пигментов путём инкапсулирования в полимерные оболочки, утверждая, что при этом происходит гидрофилизация поверхности частиц. Следует отметить, что инкапсулирование в полимерные оболочки способствует предотвращению флокуляции в дисперсных системах, в то время как собственно поверхность частиц остается немодифицированной.
  3. В разделе, посвященном введению фталоцианината меди в композиционные покрытия на основе никелевых сплавов, автор представляет впечатляющие результаты исследований, заключающиеся в значительном снижении величин износа и коэффициента трения для покрытий, содержащих CuPc с карбоксифенильными и гидроксиэтильными группами. Однако механизм влияния модифицированных фталоцианинов на триботехнические характеристики композиционных материалов в данном разделе не рассмотрен.
  4. При описании исследований водных суспензий модифицированных фталоцианинов автор использует величину оптической плотности, выраженную в абсолютных единицах, однако следует отметить, что оптическая плотность является безразмерной величиной.
  5. В диссертации содержатся мелкие неточности, опечатки и неудачные выражения. Например, «... разработка метода гетерогенного химического модифицирования поверхности поверхности частиц фталоцианиновых пигментов при взаимодействии с солями арилдиазония ...» (взаимодействие с солями – это и есть метод модифицирования); «апробация метода модифицирования на наиболее ценных фталоцианинатах ...» (чем определяется ценность фталоцианинатов?); «... склонны к агрегации в следствие сильных межмолекулярных взаимодействий.» (стр. 17); «...тетрамеризацию фталогенов нового лиганда в присутствие существующего комплекса ...» (стр. 35); «Согласно [36] различия в спектральных характеристиках твёрдых Pcs и их растворов также может быть связана с экситонным взаимодействием молекул в кристаллах и с уменьшением типа их симметрии.» (стр. 22) и др.

Указанные замечания в своем большинстве носят частный или дискуссионный характер, не снижают научной значимости и практической ценности работы, и не влияют на общую **положительную оценку работы**. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, представленная работа **Кирилла Владимировича Зуева** соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата технических наук.

Диссертация Зуева К.В. представляет собой завершенную 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 (установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз), пункта 4 (межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и пункта 10 (связь реакционной способности реагентов с их строением).

Автор рассмотренной диссертационной работы **Зуев Кирилл Владимирович** достоин присуждения **учёной степени** кандидата технических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
физической химии супрамолекулярных систем  
ФГБУН «Институт физической химии  
и электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
Российской академии наук»

Райтман Олег Аркадьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
Российской академии наук»  
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4  
тел.: +7 495 955 44 23  
e-mail: rightman@mail.ru

Подпись Райтмана О.А. заверяю.

16.04.2019

Ученый секретарь Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Институт  
физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина  
Российской академии наук»,  
кандидат химических наук



Варшавская Ираида Германовна