

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор, проректор по научной работе
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский университет дружбы народов»



проф Кирабаев Н. С.

«29» апреля 2019 г.

Отзыв

ведущей организации – федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ» - на диссертационную работу **Зуева Кирилла Владимировича** «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.

Диссертационная работа Зуева К.В. посвящена исследованию процессов химического модифицирования фталоцианинов и их металлокомплексов с целью получения новых многофункциональных материалов с перспективными свойствами.

Актуальность проблемы. Фталоцианины (Pc) и их металлокомплексы фталоцианинаты (MPc) являются продуктами промышленного синтеза и традиционно используется в качестве материалов различного функционального назначения во многих областях современной науки и техники. Сочетание ценных фотофизических характеристик и высокой термо- и химической устойчивости обуславливает возможность получения на основе фталоцианинов различных оптоэлектронных, сенсорных и светоизлучающих устройств, а также эффективных и экологически безопасных смазочных материалов (твёрдые слоистые и пластичные смазки, композиционные металлопокрытия). Однако эти материалы характеризуются низкой растворимостью в большинстве сред и высокой гидрофобностью, что значительно ограничивает их использование в традиционных и новых областях. В этой связи актуальным представляется получение новых перспективных материалов за счет модифицирования незамещённых гидрофобных MPc и других красителей путем введением в их молекулы определенных функциональных фрагментов.

Целью работы являлась разработка метода гетерогенного химического модифицирования поверхности частиц фталоцианиновых пигментов при

взаимодействия с солями арилдиазония для повышения эффективности их использования в составе красящих композиций на водной основе и применения как антифрикционной добавки в композиционные металлические покрытия, получаемые химическим восстановлением.

Структура диссертации является стандартной и состоит из нескольких глав: введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 225 источников. Диссертационная работа изложена на 169 страницах машинописного текста и содержит: 21 таблицу, 61 рисунок (включая 4 изображения формул химических соединений), 7 схем, 4 приложения.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проведён анализ литературных данных, относящихся к теме исследования. Рассмотрены общие вопросы получения и применения фталоцианинов, а также возможности модифицирования их структуры с помощью различных физико-химических подходов. Особое внимание уделено перспективным областям применения фталоцианинов в составе композиционных материалов. На основе оценки разработанности рассматриваемой темы сформулированы основные задачи исследования.

Вторая глава содержит характеристику объектов исследования (металлокомплексов фталоцианинов), пути синтеза модифицирующих агентов и вспомогательных веществ, подробное описание методов модифицирования МРС и их анализа; описаны условия испытания образцов модифицированных пигментов в составе различных гетерогенных систем – стандартных рецептурах красок и композиционных покрытий.

В **третьей главе** представлены результаты исследования и их обсуждение. Основу работы составляет разработка метода гетерогенной химической обработки фталоцианинатов металлов (МРС) для модифицирования их физико-химических характеристик. Поверхность частиц фталоцианиновых и полициклических органических пигментов образована реакционноспособными ароматическими фрагментами. Их взаимодействие с солями арилдиазония позволяет вводить в состав поверхности различные функциональные группы, что наиболее просто осуществляется в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея (арилирование ароматического соединения солью диазония в водной суспензии в присутствии катализатора).

Научная новизна и теоретическая значимость, полученных автором результатов заключается в том, что:

- Разработан метод гетерогенного модифицирования поверхности частиц фталоцианинатов металлов солями арилдиазония, содержащими гидрофильные функциональные группы.

- Впервые на основе 4-нитробензойной кислоты синтезированы амины с разветвлёнными гидроксильными фрагментами, соли диазония которых использованы как модифицирующие агенты для обработки фталоцианинатов металлов.

- Впервые получены модифицированные солями арилдиазония фталоцианинаты Cu, Zn, Co, Sn и Pb. Установлена связь электрокинетических свойств и седиментационной устойчивости модифицированных фталоцианинатов с природой металла в макрогетероцикле и строением вводимых на поверхность функциональных групп.

- Разработанный метод был применён для модифицирования органических пигментов других химических классов (азопигментов, хинокридоновых, полициклохиноновых пигментов и их гетероциклических аналогов). Установлена зависимость между эффективностью модифицирования поверхности частиц солями арилдиазония и молекулярной структурой пигментов. Азопигменты, хромофорная система которых имеет ограниченное число π -электронов и полярные заместители, непригодны для модифицирования солями арилдиазония. Для пигментов с жёсткой развитой π -системой после модифицирования происходит уменьшение размеров частиц и значительное увеличение устойчивости водных дисперсий.

- Впервые проведено сравнение эффективности разработанного метода с другими подходами к гидрофиллизации поверхности частиц (инкапсулированием в полимерные оболочки и с помощью поверхностно-активных веществ) по ряду физико-химических параметров (размеру агрегатов частиц в водных суспензиях, их седиментационной устойчивости, трибологическим характеристикам).

- Для анализа возможности применения модифицированных солями арилдиазония фталоцианинов в составе новых (фотовольтаических, сенсорных и других) материалов исследована адсорбция ZnPc из растворов на различных углеродных подложках.

- Исследовано действие полученных фталоцианинатов меди как дисперсной фазы при формировании композиционных металлических покрытий и установлено, что такие металлопокрытия обладают низким коэффициентом трения и повышенной износостойкостью.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты представленного исследования имеют практическое значение и могут быть использованы в технологиях изготовления красителей и смазочных материалов с новыми перспективными свойствами. Предложены технические решения для модифицирования поверхности частиц фталоцианиновых пигментов солями арилдиазония в водной среде без применения сложного оборудования и токсичных растворителей, что позволило улучшить их физико-химические характеристики. Гетерогенное модифицирование фталоцианинов, хинокридонов и полициклохинонов солями арилдиазония, содержащими карбокси- и сульфогенильные группы, значительно

уменьшает гидрофобность поверхности и размер агрегатов частиц пигментов, что обеспечивает получение стабильных водных дисперсий и красок на водной основе, не содержащих органических растворителей. Снижение (до 10 раз) размера частиц пигментов, модифицированных карбоксифенильными группами, способными к взаимодействию с компонентами красок и/или окрашиваемым материалом, позволяет получать яркие однородные покрытия красками на водной основе на различных подложках и проводить окрашивание хлопчатобумажной ткани по хитозановой протраве.

Показано, что модифицированные фталоцианинаты меди могут быть использованы при получении покрытия на основе сплавов никель-фосфор и никель-медь-фосфор с увеличенным в 2-3 раза сопротивлением износу в условиях сухого трения.

Степень достоверности результатов, полученных автором в ходе выполнения диссертационного исследования, определяется, прежде всего свойствами полученных модифицированных материалов, которые были исследованы и подтверждены многочисленными анализами и испытаниями.

Научные положения и выводы. Разработанный метод гетерогенного модифицирования поверхности частиц органических пигментов солями арилдиазония, содержащими гидрофильные заместители, позволяющий улучшить физико-химические характеристики гидрофобных фталоцианинатов металлов, хинакридонов и полициклохинонов. Установленные зависимости физико-химических характеристик частиц модифицированных пигментов от их молекулярной структуры и строения вводимых на поверхность функциональных групп. Перспективы практического применения модифицированных солями арилдиазония фталоцианиновых пигментов в водных системах для окрашивания материалов и синтеза новых композиционных металлических покрытий с увеличенной износостойкостью.

Выводы работы соответствуют ее содержанию, базируются на большом экспериментальном материале и согласуются с имеющимися в научной литературе данными.

Соответствие диссертации паспортам научных специальностей

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация 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») и 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), пункта 4

(теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и пункта 10 (связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции).

Замечания. При обсуждении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. В синтетической части работы автором используются хорошо известные и достаточно исследованные в органической химии реакции (Гомберга-Бахмана-Хея). При этом для большинства исходных соединений эти реакции характеризуются очень низкими выходами целевых продуктов (например, для 3-аминопиридина), оценка которых проводилась выборочно и лишь косвенными методами.

2. Вопрос идентификации полученных модифицированных фталоцианинатов металлов в виду их низкой растворимости в большинстве известных растворителей остался также недостаточно исследован. Возможно, применение в качестве растворителя дейтерированной трифторуксусной кислоты позволило бы автору использовать для идентификации ЯМР-спектроскопию и получить более объективную информацию по строению модифицированных продуктов.

3. Значительная часть приведенных в диссертации экспериментов и результатов относятся к разделам Коллоидной химии или пограничным областям Физической и коллоидной химии, что не нашло соответствующего документального отражения.

4. Выявленные закономерности типа «структура – свойство» в основном носят лишь качественный характер, прогнозирование которых в большинстве случаев возможно было осуществить, исходя из известных базовых знаний по курсам Органической и Физической химии. При этом полученные в диссертации результаты, естественно, не противоречат имеющимся представлениям.

Несмотря на то, что диссертация очень аккуратно оформлена и при ее прочтении не было выявлено ни одной орфографической ошибки в тексте есть технические ошибки и погрешности:

1. На стр. 49 отсутствует нумерация приведенного рисунка.

2. На стр. 43 отсутствует заглавная буква в начале предложения.

3. На стр. 36 и в списке используемых сокращений нет расшифровки EPD-дисплеев.

4. На стр. 31 ссылка на рисунок приведена без учета использованных обозначений.

5. На стр. 126 неудачно выбрано обозначение полученного Ni-P@ графита.

Большинство из приведенных замечаний не носят принципиального характера и не влияет на полученные в диссертации результаты. Это позволяет утверждать, что диссертационная работа К.В. Зуева выполнена на хорошем научном уровне. Автору удалось успешно справиться с поставленными задачами и добиться выполнения цели исследования.

Полученные результаты представляют заметный интерес и могут быть использованы в работе различных предприятий промышленности, университетов, профильных организаций системы РАН.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях (в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ); в тезисах 9 докладов на конференциях; в 1 патенте РФ на изобретение.

Таким образом, по своему общему содержанию, уровню и качеству полученных результатов диссертационная работа Зуева Кирилла Владимировича «Химическое модифицирование фталоцианинов и их применение в гетерогенных системах» является завершённой научно-квалификационной работой, соответствующей 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), пункта 4 (теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и пункта 10 (связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции), которая отвечает основным требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 02.08.2016 № 748), а её автор, Зуев Кирилл Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

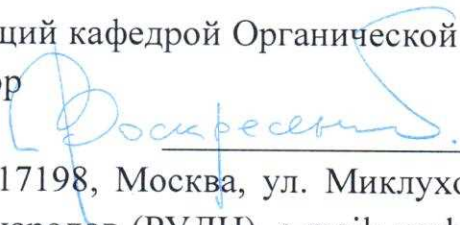
На основании протокола предварительного анализа диссертационной работы с использованием системы «Антиплагиат» № 12 от 21 февраля 2019 года, подписанного заместителем заведующего кафедрой Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ имени Д.И. Менделеева к.х.н., доцентом В.С. Мирошниковым, доля оригинального текста в диссертации Зуева К.В. составляет 98,21 %.

Отзыв обсужден и одобрен на совместном заседании кафедр Органической и Физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, протокол № 0200-1604/09 от «18» апреля 2019 г.

Отзыв составили заведующий кафедрой Органической химии РУДН, доктор химических наук (специальность 02.00.03), профессор Воскресенский Леонид Геннадьевич и заведующий кафедрой Физической и коллоидной

химии РУДН, доктор химических наук (специальность 05.27.06),
Чередниченко Александр Генрихович.

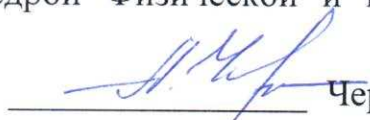
Заведующий кафедрой Органической химии РУДН, доктор химических наук,
профессор



Воскресенский Леонид Геннадьевич

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Российский университет
дружбы народов (РУДН). e-mail: voskresenskiy_lg@rudn.ru; тел. +7 (495) 955-
07-29 (раб.).

Заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии РУДН, доктор
химических наук



Чередниченко Александр Генрихович

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Российский университет
дружбы народов (РУДН). e-mail: cherednichenko_ag@pfur.ru; тел. +7 (495)
955-09-14 (раб.); тел. +7 (916) 683-83-73 (моб.).

Подписи д.х.н., профессора Воскресенского Леонида Геннадьевича и д.х.н.
Чередниченко Александра Генриховича заверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета РУДН,
д.ф.-м.н., профессор



Савчин В.М.