

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Миронюка Владислава Николаевича
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТОНИРОВАНИЯ И АГРЕГАЦИИ
МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА В СОСТАВЕ СЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И
ПЛЕНОК НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ»

на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация Миронюка В. Н. посвящена экспериментальному исследованию закономерностей влияния ортофосфорной кислоты и додецилсульфата натрия в составе субфазы, а также температуры субфазы на формирование ленгмюровских слоев 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина, оптические, фотоэлектрические и морфологические свойства его пленок на твердых подложках и квантово-химическому моделированию свойств молекул порфирина. Формирование одно- и многослойных структур из J- и H-агрегатов порфиринов изучено в основном при воздействии сильных кислот и поверхностно-активных добавок в растворах, в то время как возможен еще один путь решения обозначенной проблемы: образование слоев Лэнгмюра и пленок на подложках в условиях присутствия кислот средней силы и анионных поверхностно-активных веществ. Последний подход также может рассматриваться как способ управления упаковкой молекул и их агрегатов в твердых слоях, полученных из пленок Лэнгмюра. Поэтому *актуальность исследования* Миронюка В. Н. определяется необходимостью наличия теоретической базы при создании научно обоснованных условий формирования тонкопленочных систем на основе оптически и редокс-активных порфиринов, в виде которых эти соединения используются в сенсорики и оптоэлектронике.

Новые научные результаты и их значение для теории и практики.

Критическим анализом современного состояния исследований в области пленочных технологий в химии порфиринов выявлена проблема - изучение процессов протонирования и агрегации порфиринов в составе слоев Лэнгмюра и на поверхности твердых подложек (Глава 1).

Исследованием влияния температуры водной субфазы на формирование и оптические характеристики ленгмюровского слоя и на фотоэлектрические, оптические, морфологические свойства пленок 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина показано, что Ленгмюровский слой порфирина при сжатии в зависимости от температуры субфазы может образовывать одно или два конденсированных состояния – J-агрегаты или крупные агломераты из них, сохраняющиеся при перенесении пленки ленгмюровского слоя на твердую подложку. Использование парамет-

ра температура субфазы при формировании ленгмюровских слоев в дополнение к изменению поверхностного давления перспективно для получения тонкопленочных материалов с требуемой структурой и свойствами (Глава 2).

Исследованием влияния концентрации водного раствора H_3PO_4 в субфазе на формирование и спектральные характеристики ленгмюровского слоя показано, что в зависимости от диапазона концентрации кислоты наблюдается либо одна, либо две конденсированные фазы с различной ориентацией молекул. Использованием ортофосфорной кислоты в широком диапазоне концентраций установлено, что изменение pH субфазы влияет на спектры поглощения порфирина, изотермы сжатия, поверхностный потенциал ленгмюровских слоев, а также на рельеф и фотоэлектрические характеристики пленок, перенесенных на твердые подложки. (Глава 3).

Исследованием влияния додецилсульфата натрия в составе водной субфазы на формирование ленгмюровских слоев и пленок на твердых подложках установлены: причины (протонирование макроцикла порфирина на поверхности субфазы) влияния концентрации додецилсульфата натрия на природу формируемых фаз; спектральное проявление процессов протонирования порфирина, в том числе за счет увеличения кислотности, индуцированного присутствием додецилсульфата натрия; формирование в пленках, перенесенных на твердую подложку, нанообъектов различной формы; параметры фоточувствительности пленок, перенесенных с субфазы при различных условиях; усиление акцепторных свойств протонированных молекул порфирина (показано методами молекулярного моделирования в рамках DFT) (Глава 4).

Практическая значимость работы состоит в том, что предложен спектральный способ контроля молекулярной организации порфирина на поверхности водной субфазы, повышена более чем в 2 раза фоточувствительность пленочных структур за счет введения в состав водной субфазы ортофосфорной кислоты или додецилсульфата натрия, показана возможность управления оптическими и фотоэлектрическими свойствами перенесенных пленок порфирина посредством протонирования молекул последнего в ленгмюровских слоях. Результаты работы полезны как для дальнейших исследований процессов протонирования и агрегации других производных порфина на границе раздела фаз газ-жидкость, так и для применения при создании сенсорных и фотоэлектрических устройств.

Достоверность результатов подтверждается:

согласованием научных положений и результатов работы с экспериментальными и расчетными квантово-химическими данными, опубликованными в открытых источниках;

широкой апробацией и опубликованием результатов на научных форумах и в рецензируемых журналах соответственно - по теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science или рекомендованных ВАК, и 12 статей в сборниках или материалах конференций.

Замечания

1. В названии диссертации вместо «МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА» должно быть «МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИНА» или «МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНА».

2. Описание основ технологии Ленгмюра-Блоджетт и общих сведений об электронной структуре и оптических свойствах порфиринов в Главе 1 следует признать излишним из-за их широкой известности.

3. Отмечается наличие в изобилии опечаток и неточных формулировок в тексте как Автореферата («Выбор оптимальной объема наносимого рабочего раствора», «легко управлять меняя площадь», «IX Всероссийская школа-конференции молодых», «При дальнейшем сжатии», «Распределение нанообъектов по размерам для пленки, сформированной при температуре 20 °С является наиболее узким», «может затрудниться», «могут одновременно находится», «пленок перенесенных с субфазы дистиллированной воды», «не сказывается на симметричность», «характеризуют»), так и диссертации («Исследовано концентрации водного раствора H_3PO_4 », «признаки протонирования», «перенесенных с субфазы H_3PO_4 », «на изотермах сжатия наблюдается одна конденсированная фаза», «Протонирование макроцикла порфирина происходит из-за повышенного значение ионов водорода» и другие).

Заключение

Квалификационная работа Миронюка Владислава Николаевича соответствует критериям кандидатских диссертаций, выполненных по специальности 1.4.4. Физическая химия. Соответствующие содержанию диссертации области исследования из Паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 3. В части Определения термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей

адсорбции на границе раздела фаз, 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

По научной новизне, научной и практической значимости, полноте опубликования результатов диссертация соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842) для кандидатских диссертаций. Она представляет собой решение научной задачи определения закономерностей влияния температуры субфазы и присутствия в ней ортофосфорной кислоты или додецилсульфата натрия на процессы протонирования и агрегации 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках, имеющей значение для физической химии пленочных систем на основе порфиринов. Миронюк Владислав Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Заведующая лабораторией "Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах" Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктор химических наук по специальностям 02.00.01 и 02.00.04, профессор

Ломова

Ломова Татьяна Николаевна

Подпись Ломовой Татьяны Николаевны удостоверяю

Ученый секретарь ИХР РАН Иванов Константин Викторович



06.06.2025

153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова

Российской академии наук

Тел.: (4932)336990

E-mail: tnl@isc-ras.ru