

ОТЗЫВ

официального оппонента Букреевой Татьяны Владимировны на диссертационную работу Миронюка Владислава Николаевича «Физико-химические закономерности протонирования и агрегации молекул производного порфирина в составе слоев Ленгмюра и пленок на твердых подложках», — представляемой на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Порфирины и их производные представляют собой класс макроциклических соединений, обладающих уникальными электронными и спектральными свойствами, что делает их важными объектами исследования как в прикладных, так и в фундаментальных областях химии, физики и биологии. Получение новых тонкопленочных наноматериалов на основе молекул порфиринов с контролируемой структурой и заданными свойствами – важная фундаментальная задача, имеющая большое практическое значение, что особенно важно для создания и разработки нового поколения молекулярных устройств. Ключевым вопросом здесь является получение супрамолекулярных структур с контролируемой, упорядоченной молекулярной упаковкой. Формирование таких тонкопленочных наноматериалов требует применения специальных технологий, и одной из наиболее эффективных является технология Ленгмюра-Блоджетт, которая предполагает формирование слоев амфифильных молекул на границе раздела фаз жидкость-газ с последующим переносом этих слоев на твердую подложку. Пленки на границе раздела фаз обладают уникальными свойствами, которые отличаются от свойств объемных материалов, что связано с двумерной природой пленок и специфическими взаимодействиями на границе раздела. Несмотря на большое количество работ, ежегодно публикуемых по теме исследования пленок порфиринов, некоторые важные аспекты, такие как процессы протонирования и агрегации производных порфирина в ленгмюровских слоях и пленках, все еще требуют более детального изучения. В частности, недостаточно данных о влиянии различных факторов (рН, температуры, состава субфазы, наличия поверхностно-активных веществ) на эти процессы и, как следствие, на морфологию, структуру и свойства получаемых пленок на подложках. Поэтому тема работы Миронюка В.Н. является **актуальной**, соответствующей современным научным тенденциям и направлениям развития передовых технологий в данной области.

Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, включая введение, 4 главы, выводы, список цитируемой литературы (161 источник) и список сокращений. В работе содержится 14 таблиц и 65 рисунков. Представлен обширный экспериментальный материал, анализ и интерпретация которого свидетельствуют о фундаментальном характере проведенных исследований и потенциале практического применения. Результаты и выводы соответствуют поставленной цели, опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации, а автореферат

адекватно представляет работу, давая исчерпывающее заключение о ее содержании.

В первой главе диссертационной работы Миронюка В.Н. содержится литературный обзор, посвященный технологии Ленгмюра-Блоджетт, а также информация об электронной структуре, оптических свойствах производных порфиринов и фотоактивных структур на их основе. Рассматриваются особенности самосборки надмолекулярных агрегатов порфиринов, протонирование и депротонирование в растворах, ленгмюровских слоях и готовых фотоактивных системах. Анализируется влияние различных факторов на формирование агрегационных форм порфиринов. Проанализированы литературные источники по моделированию физико-химических свойств производных порфиринов. Автором подчёркивается значимость производных порфирина в современной науке. Обращает на себя внимание то, что рассмотрено довольно много публикаций, вышедших, буквально, за последние годы, и это, с одной стороны, свидетельствует об актуальности выбранной темы, а с другой стороны, характеризует осведомленность диссертанта о самых последних достижениях в рассматриваемой области научных исследований.

Вторая глава начинается с исчерпывающего описания условий проведения экспериментов и методик обработки результатов. Далее приводятся результаты исследования влияния температуры водной субфазы на формирование ленгмюровских слоев 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина, а также на фотоэлектрические, оптические, морфологические свойства пленок порфирина на твердых подложках. Автором отмечена общая тенденция: с увеличением температуры субфазы ленгмюровский слой демонстрирует снижение жесткости и прочности. Сделаны выводы о типе агрегатов в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках. Результаты исследования демонстрируют возможность создания тонких пленок порфирина для различных применений путем регулирования температуры субфазы при формировании ленгмюровских слоев.

В третьей главе изучено влияние присутствия ортофосфорной кислоты в субфазе на протонирование и агрегацию молекул 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках. Выявлены физико-химические закономерности протонирования и агрегации производного порфирина при формировании и переносе ленгмюровских слоев на подложки с субфазы, содержащей ортофосфорную кислоту, а также проанализированы фотоэлектрические свойства готовых структур на основе этих пленок. Впервые показано, что протонирование молекул выбранного производного порфирина в ленгмюровских слоях, сформированных на поверхности водных растворов ортофосфорной кислоты, зависит от давления сжатия слоев, что четко прослеживается на зависимостях модуля сжатия, поверхностного потенциала от площади на молекулу и спектрах поглощения слоев.

В четвёртой главе анализируется влияние анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (ДСН) на протонирование и агрегацию молекул производного порфирина в ленгмюровских слоях и

перенесённых пленках на твердых подложках, а также на фотоэлектрические свойства плёночных структур с различной конфигурацией электродов. Также проведено теоретическое исследование геометрической и электронной структуры отдельных молекул порфиринов и их димеров J-типа с разным количеством протонов в макроцикле. Из полученных результатов (оптических характеристик, изотерм сжатия, зависимостей поверхностного потенциала) сделано предположение о взаимодействии порфирина с ДСН и образовании протонированных агрегатов J-типа. Автором работы установлено, что фототок повышается для пленок, содержащих протонированные и непротонированные молекулы порфирина, что свидетельствует об улучшении фотоэлектрических свойств плёночных структур на основе производного порфирина. Это делает рассматриваемый материал перспективным для применения в фотоэлектрических устройствах молекулярной электроники.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью формирования на твердых подложках тонких пленок производных порфирина с заданными свойствами и характеристиками. Установлены закономерности влияния температуры, состава и рН субфазы на физико-химические свойства ленгмюровских слоев производного порфирина и пленок на твердых подложках. В работе предложен способ, позволяющий на основе спектральных характеристик ленгмюровских слоёв контролировать организацию молекул производного порфирина на границе раздела фаз жидкость-газ. Это открывает перспективы применения полученных пленок в различных областях, таких как создание оптических сенсоров, разработка эффективных фоточувствительных устройств, включая солнечные батареи, фотодиоды и фототранзисторы.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, она подтверждается как использованием комплекса самых современных методов исследования, так и широкой апробацией результатов: материалы диссертации опубликованы в виде 5 работ в изданиях, входящих в перечень ВАК, библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также представлены на нескольких российских и международных конференциях по теме исследования.

По тексту работы имеются следующие **замечания**:

- 1) В диссертации нет информации, почему для исследования был выбран именно 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил) порфирин в качестве производного порфирина.
- 2) В начале 2ой главы описан синтез 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина. При этом из описания личного вклада автора не очевидно, участвовал ли он в синтезе производного порфирина.
- 3) В тексте диссертации методическая часть, содержащая описание материалов и методов приготовления и исследования образцов, не выделена в качестве отдельной главы, как при классическом оформлении работы. Это, на мой взгляд, затрудняет восприятие информации.
- 4) В 4ой главе диссертации исследуется влияние додецилсульфата натрия (ДСН), введенного в субфазу, на структуру и свойства слоев и пленок производного порфирина. При этом о встраивании молекул ДСН в их

структуру говорится только в случае максимальной концентрации ПАВ (10^{-3} М), однако такое встраивание может происходить и при меньших концентрациях, что необходимо учитывать при исследовании монослоев и пленок.

Представленные замечания носят уточняющий или рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку работы. Следует отметить, что диссертация выполнена на высоком уровне, демонстрируя грамотный научный язык и аккуратное оформление с минимальным количеством опечаток.

Диссертационная работа Миронюка В.Н. отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 как законченная научно-квалификационная работа, вносящая значимый вклад в развитие химических наук, а Миронюк Владислав Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Букреева Татьяна Владимировна,
доктор химических наук (специальность 02.00.11 - коллоидная химия),
доцент, ведущий научный сотрудник
Лаборатории биоорганических структур
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Адрес места работы: 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59.
E-mail: bukreeva@crys.ras.ru,
тел. +7(499)135-40-20

дата 02.06.2025



Т.В. Букреева

Подпись Т.В. Букреевой заверяю:

Заместитель директора-
главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»



О.А. Алексеева