

ОТЗЫВ

официального оппонента Градовой Маргариты Алексеевны
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».

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Миронюка Владислава Николаевича посвящена исследованию процессов протонирования и агрегации молекул амфифильного порфирина на поверхности газ-жидкость в составе слоев Ленгмюра, а также оптических, фотоэлектрических и морфологических свойств отдельных слоев и многослойных пленок порфирина на твердых подложках. Упорядоченные супрамолекулярные ансамбли на основе молекул порфиринов являются перспективными функциональными материалами для целей фотовольтаики, сенсорики, молекулярной электроники, медицины и нанотехнологии. Понимание закономерностей процессов самосборки таких структур и исследование их оптических и электрофизических свойств в зависимости от параметров среды и условий формирования обеспечивает возможность получения тонкопленочных функциональных материалов с заданными характеристиками. Изучение протонирования и агрегационного поведения молекул порфиринов при формировании пленок имеет важное значение, поскольку эти процессы напрямую влияют на физико-химические свойства получаемых материалов. В связи с этим, диссертационная работа Миронюка В.Н., несомненно, является актуальной и вносит существенный вклад в развитие супрамолекулярной химии тетрапиррольных соединений.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 161 источник. В работе содержится 65 рисунков и 14 таблиц.

В первой главе произведен обзор литературы, посвященный основам технологии Ленгмюра-Блоджетт, особенностям электронной структуры и оптических свойств порфиринов. Рассмотрены условия протонирования порфиринов в растворах и в составе ленгмюровских слоев и пленок, а также влияние параметров среды (температуры, pH, природы анионов, присутствия ПАВ) и химической структуры производных порфиринов на тип агрегации в растворах и в составе тонких пленок. Проведен краткий обзор литературы по квантово-химическому моделированию молекул порфиринов.

Во второй главе кратко описаны материалы и методы, использованные в работе. Представлены результаты исследования влияния температуры водной субфазы на формирование ленгмюровских слоев амфифильного порфирина и фотоэлектрические, оптические и морфологические свойства его тонких пленок на твердых подложках. Сделан вывод о возможности управления структурой и свойствами тонких пленок порфирина, получаемых методом Ленгмюра-Блоджетт, путем варьирования температуры субфазы.

В третьей главе описаны результаты исследования протонирования и агрегации амфифильного порфирина в ленгмюровских слоях и пленках под воздействием ортофосфорной кислоты в субфазе. Анализируются физико-химические закономерности формирования и переноса слоев, а также фотоэлектрические и морфологические свойства готовых пленок. Результаты исследования открывают перспективы создания тонкопленочных материалов с чередующимися слоями протонированных (акцепторных) и непротонированных (донорных) молекул порфирина, формирующих комплементарные фотоактивные структуры для устройств молекулярной электроники.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния додецилсульфата натрия на протонирование и агрегацию амфифильного порфирина в ленгмюровских слоях и пленках, а также на фотоэлектрические свойства пленочных структур. Представлены результаты моделирования электронной структуры отдельных молекул и димеров порфирина J-типа с различным количеством протонов. Проанализированы изотермы сжатия ленгмюровских слоев производного порфирина на субфазе додецилсульфата натрия. Установлено, что на субфазе додецилсульфата натрия при pH 5.3 порфирин протонируется, и в ленгмюровском слое образуются J-агрегаты. Методами молекулярного моделирования показано, что при протонировании молекулы порфирина её акцепторные свойства усиливаются.

Научная новизна и практическая значимость

В данной диссертационной работе впервые для амфифильного 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина показана принципиальная возможность управления оптическими, фотоэлектрическими свойствами и морфологией тонких пленок на твердых подложках посредством протонирования молекул порфирина в ленгмюровских слоях на поверхности водных растворов H_3PO_4 или додецилсульфата натрия. Автором предложен рациональный способ контроля молекулярной организации производного порфирина на поверхности водной субфазы, основанный на регистрации и анализе спектральных характеристик ленгмюровских слоев из молекул амфифильного порфирина. Введение в состав водной субфазы H_3PO_4 ($C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1 \text{ М}$) или додецилсульфата натрия ($C_{\text{ДСН}} = 10^{-4} \text{ М}$) позволяет повысить фоточувствительность пленочных структур более, чем в два раза. Результаты работы могут быть использованы для исследования процессов протонирования и агрегации других производных порфирина на границе раздела фаз газ-жидкость, а также для разработки и создания сенсорных и фотоэлектрических устройств на основе амфифильных порфиринов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов работы подтверждается высокой степенью согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью современного оборудования и комплекса физико-химических методов исследования, с результатами, опубликованными другими авторами. Кроме того, для моделирования молекулярных систем использовались хорошо зарекомендовавшие себя базисы и функционалы, обеспечивающие надежность полученных данных.

Замечания по работе

Несмотря на высокий общий уровень работы, при прочтении возникает ряд вопросов и замечаний, которые не носят принципиального характера и могут стать основой для дальнейших исследований:

1. Чем был обоснован выбор конкретного соединения для исследования?
2. Какова предполагаемая структура J-агрегатов в ленгмюровском слое и какие межмолекулярные связи обеспечивают их устойчивость?
3. В чем различие структуры J-агрегатов на основе протонированных и непротонированных молекул амфифильного производного порфирина?
4. Почему на спектрах поглощения предполагаемых J-агрегатов (Рис. 4 в автореферате) нет изменения в положении Q-полос относительно спектра поглощения мономерной формы порфирина в хлороформе?
5. Для достоверного дифференцирования мономерной и протонированной формы порфирина и J-агрегатов необходимы дополнительные данные по спектрам флуоресценции соответствующих форм.

Заключение

В целом, работа производит впечатление глубокого и качественного научного труда, заслуживающего положительной оценки. Замечания в основном касаются отдельных аспектов интерпретации результатов, которые могут быть уточнены в ходе дальнейших исследований, и не ставят под сомнение общую научную ценность и актуальность представленной работы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание работы. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах и 12 тезисов докладов конференций. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Таким образом, 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, а Миронюк Владислав Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Градова Маргарита Алексеевна,

кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – «физическая химия»),
старший научный сотрудник Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Адрес места работы: 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

E-mail: m.a.gradova@gmail.com

тел. +7 (916) 331-71-22

М.А. Градова

дата 06.06.2025

Подпись М.А. Градовой заверяю:

Зам. ученого секретаря
ФИЦ ХФ РАН



М.И. Иким