

«УТВЕРЖДАЮ»



И.о. директора Института неорганической химии
имени А.В. Николаева СО РАН

д.х.н., профессор

Корнев С.В.

«26» сеп 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО

РАН) на диссертационную работу Миронюка Владислава Николаевича «*Физико-химические закономерности протонирования и агрегации молекул производного порфирина в составе слоев Ленгмюра и пленок на твердых подложках*», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы. Исследование тонкопленочных материалов на основе производных порфиринов представляет значительный научный интерес благодаря уникальной способности этих соединений формировать упорядоченные молекулярные ансамбли с контролируемыми свойствами. Оптические и электронные свойства порфиринов, наряду с их способностью к самоорганизации в различные типы агрегатов, делают их перспективными кандидатами для применения в фотовольтаике, молекулярной электронике, сенсорике, фотокатализе и оптоэлектронике. В представленной работе отмечается, что технология Ленгмюра-Блоджетт в современной научной практике широко применяется для формирования слоев производных порфирина на границе раздела фаз жидкость-газ и пленок на твердых подложках. Главным преимуществом этой технологии является возможность точного контроля молекулярной упаковки и толщины получаемых пленок. Формирование таких слоев является сложным процессом, так как их структура и свойства зависят от множества факторов. Несмотря на активные исследования создания тонкопленочных материалов на основе производных порфирина, в существующей литературе отсутствует достаточная информация о процессах, происходящих на границе раздела фаз. В частности, остается недостаточно изученными процессы протонирования и агрегации производных порфирина в составе ленгмюровских слоев и пленок на подложках. Особенно важным является недостаток информации о том, как состав субфазы, включая наличие поверхностно-активных веществ и ее температура, влияет на процессы

протонирования молекул и формирование различных типов агрегатов порфирина в ленгмюровских слоях. Отсутствие систематических исследований в этом направлении затрудняет целенаправленное управление свойствами и организацией молекул порфирина. Кроме того, недостаточно изучены изменения свойств молекул порфиринов при переносе ленгмюровского слоя на твердую подложку, а также влияние протонирования и агрегации на фотоэлектрические характеристики многослойных пленочных структур. Более глубокое понимание этих аспектов необходимо для разработки эффективных стратегий создания тонкопленочных материалов на основе порфиринов с заданными свойствами и характеристиками. Помимо того, исследования в данной области зачастую фокусируются на эмпирических результатах, не уделяя должного внимания теоретическим результатам, полученным на основе моделей. В связи с этим, тема диссертационной работы Миронюка Владислава Николаевича «Физико-химические закономерности протонирования и агрегации молекул производного порфирина в составе слоев Ленгмюра и пленок на твердых подложках» является весьма актуальной и значимой.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики, заключается в установлении влияния температуры, состава и pH субфазы на физико-химические свойства ленгмюровских слоев производного порфирина и пленок на твердых подложках. В работе предложен способ, основанный на анализе спектральных характеристик ленгмюровских слоёв, позволяющий контролировать организацию молекул производного порфирина на границе раздела фаз. Практическая значимость заключается в возможности получения однородных пленок производных порфирина на твердых подложках с контролируемыми свойствами и характеристиками, что перспективно для применения в оптических сенсорах и фоточувствительных устройствах. Наряду с этим полученные результаты вносят **фундаментальный вклад** в понимание процессов самоорганизации молекул порфирина на границе раздела фаз, процессов протонирования и агрегации производных порфиринов.

Научная новизна полученных результатов. Показана возможность оценки надмолекулярной организации и протонирования молекул порфирина Р-ОН с помощью измерения спектров поглощения и изотерм сжатия ленгмюровских слоев в процессе их формирования.

Установлено, что наличие в водной субфазе H_3PO_4 ($C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-1}, 1 \text{ М}$ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) или водного раствора ДСН ($C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} \text{ М}$ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) приводит к формированию протонированных и непротонированных порфиринов Р-ОН с преобладанием агрегатов J-типа в ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера на твердых подложках.

Показано, что протонирование молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях, сформированных на поверхности водных растворов H_3PO_4 ($C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-1}, 1 \text{ М}$ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) или ДСН ($C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} \text{ М}$ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) зависит от величины давления сжатия ленгмюровского слоя. На начальной стадии сжатия происходит отрыв плоскости макроцикла порфирина от поверхности субфазы (переориентация молекул из *face-on* в *edge-on* ориентацию), что проявляется в ослаблении признаков протонирования на спектрах поглощения (уменьшение интенсивности пиков поглощения в диапазоне длин волн 683-710 нм).

Общая характеристика диссертационной работы. 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. Структура работы обеспечивает ясное и последовательное изложение материала, работа качественно оформлена.

Во **Введении** обосновывается актуальность темы исследования, степень ее разработанности, методы и подходы, сформулирована цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. **В первой главе** проведен литературный обзор, посвященный основам технологии Ленгмюра-Блоджетт, общим сведениям об электронной структуре, оптическим свойствам производных порфиринов и фотоактивных структур на их основе. Рассмотрены вопросы об особенностях самосборки надмолекулярных агрегатов порфирина, а также протонирование и депротонирование в растворах, в составе ленгмюровских слоев и готовых структурах. **Главы 2-4** включают в себя экспериментальные данные, описание полученных результатов и их обсуждение. Так, **во второй главе** представлены результаты исследования температуры водной субфазы на формирование ленгмюровских слоев амфифильного вещества – 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфирина, а также на фотоэлектрические, оптические свойства и морфологию пленок Р-ОН на твердых подложках. **Третья глава** описывает результаты исследования влияния концентрации водного раствора H_3PO_4 в субфазе на протонирование и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках. **В четвертой главе** анализируется воздействие анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — додецилсульфата натрия — на процесс протонирования и агрегацию молекул Р-ОН в ленгмюровских слоях и в перенесённых плёнках Р-ОН, а также на фотоэлектрические характеристики плёночных структур с разной конфигурацией электродов. В теоретической части работы изучаются геометрическое строение и электронная структура отдельных молекул Р-ОН, а также его димеров J-типа с

различным количеством протонов в макроцикле. В **Заключении** описаны основные результаты диссертационной работы.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений. Достоверность полученных автором результатов надежно подтверждена использованием совокупности независимых взаимодополняющих методов исследования (метод изотерм сжатия, метод скачка поверхностного потенциала, абсорбционная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, двухзондовый метод измерения вольтамперных характеристик, методы квантово-химического моделирования) и соответствием полученных данных основным известным физико-химическим закономерностям.

Представленные в диссертационной работе результаты исследований прошли обширную апробацию. По теме диссертации было опубликовано 18 научных работ, в их числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science или рекомендованных ВАК.

В результате проведенного анализа текста диссертации и автореферата Миронюка В.Н. можно утверждать, что **цель работы**, сформулированная во **Введении**, автором **достигнута**. Сделанные соискателем **заключение и выводы** аргументированы и достоверны. Они отражают объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Помимо несомненных достижений, по работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Нет пояснения букв С, Е, G на рис. 2
2. Следовало бы объяснить, чем обусловлен выбор именно 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-три(4-гексадецилоксифенил)порфирина (Р-ОН) для данного исследования.
3. Предложение «Установлено, что Р-ОН демонстрирует признаки истинного раствора с хлороформом в качестве растворителя» находится в абзаце, описывающем теоретические расчеты. Из текста не понятно, как и зачем это было установлено. Также из описания расчетов не ясно, учитывалась ли при моделировании возможного расположения молекул (рис. 15, 34) природа субфазы.
4. Чем обусловлен выбор количества переносов на твердые подложки (по одному переносу на пластины из монокристаллического кремния и по 8 переносов – на стеклянные подложки)? Для исследования оптических спектров поглощения использовались пленки на стекле (8 переносов), а для морфологии пленок методом АСМ, по-видимому, использовались пленки на кремниевых пластинах (1 перенос), но

не везде это указано. Почему исследовались пленки с разным количеством переносов? Казалось бы, что логичнее было исследовать одинаковые пленки.

5. На рис. 29 и в его описании не указано, при какой температуре субфазы эти пленки были получены.
6. Не указаны детали нанесения верхнего контактного электрода на основе углеродных нанотрубок и площадь контактной площадки (стр. 45) для получения сэндвичевых структур. Отсутствуют пояснения *a*, *b*, *c* на рис. 18 (стр. 45).
7. При описании рисунка 30 (стр. 61) в предложении «Для сэндвич-структуры ИТО/P-ОН/УНТ с пленками P-ОН, перенесёнными с субфазы дистиллированной воды (pH = 5,3), ВАХ имела нелинейный характер» указано значение pH = 5,3. Как регулировали значения pH? В описании эксперимента в соответствующем разделе о способах регулирования pH ничего не говорится.
8. На стр. 65 в предложении «Параметры ленгмюровских слоев рассчитывали по формулам (7-8)» дается ссылка на формулы 7-8», но в тексте формулы 7-8 отсутствуют.
9. При переносе пленок на твердые подложки с субфазы, содержащей H₃PO₄ или ДСН, указано, что H₃PO₄ или ДСН входят в состав пленок. Возникает вопрос, будет ли воспроизводиться состав пленок (количество H₃PO₄ или ДСН, соотношение протонированной и непротонированной форм) при многократном повторении экспериментов по переносу пленок в одних и тех же условиях? Вопрос о воспроизводимости состава пленок представляется довольно важным, так как содержание H₃PO₄ и ДСН может оказывать существенное влияние на изучаемые электрофизические характеристики пленок.
10. Также было бы полезным упомянуть о стабильности исследуемых пленок при их хранении в условиях окружающей среды.
11. В тексте диссертации имеются опечатки, например «горизонтально» (стр.16), «как полосы Core, так Q-полос» (стр. 23), «важным являются вопросы» (стр. 33), «был синтезировано» (стр. 39), «протонирование» (стр. 73), «исследовано концентрации» (стр. 81), «что означает о сильном взаимодействии» (стр. 104), а также неудачные выражения, например, «инвариантность их химического строения (стр. 17), «слабый и сильный переход из основного состояния» (стр. 19, 53), «известно, что молекулярные взаимодействия в органических материалах слабы по сравнению с полупроводниками» (стр. 33), «авторы оценили зависимость количества слоев от величины энергетической щели» (стр. 33).

Следует при этом подчеркнуть, что сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Миронюка В.Н. и не снижают ее научной

и прикладной значимости. Результаты диссертационного исследования представляют интерес для специалистов в области физической химии, изучающих процессы протонирования и агрегации при формировании слоев производных порфирина на границе раздела фаз жидкость-газ, а также изучающих спектральные, структурные, фотоэлектрические свойства и характеристики плёнок и тонкопленочных структур на основе молекул производных порфирина.

Таким образом, диссертационная работа Миронюка Владислава Николаевича по актуальности решаемых задач, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов 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.

Отзыв на диссертацию и автореферат Миронюка В.Н. составлен заведующим лабораторией химии летучих координационных и металлорганических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, доктором химических наук, профессором РАН, Басовой Тамарой Валерьевной.

Отзыв рассмотрен и утверждён на семинаре отдела структурной химии федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук 26 мая 2025 года, протокол заседания №5.

Отзыв подготовила:
доктор химических наук,
профессор РАН,
заведующий Лабораторией
химии летучих координационных
и металлорганических соединений



Т.В. Басова

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск,
Проспект Академика Лаврентьева, 3.
Телефон: (383) 330-94-90
Электронная почта: niic@niic.nsc.ru
26 мая 2025 г.

Подпись Басовой Т.В. заверяю

Учёный секретарь ИНХ СО РАН,
доктор химических наук



О.А. Герасько