

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», представляемой на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Исследование пленок производных порфирина на границе раздела фаз жидкость-газ и в составе пленок на твердых подложках является актуальным направлением в науке, поскольку их уникальные оптические и электрохимические свойства делают эти материалы перспективными для разработки функциональных устройств, таких как сенсоры и фотоэлектрические преобразователи.

Целью диссертационной работы Миронюка В.Н. являлось выявление закономерностей влияния ортофосфорной кислоты, додецилсульфата натрия (ДСН) в составе субфазы и температуры субфазы на протонирование и агрегацию 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил) порфирина (Р-ОН) в ленгмюровских слоях и пленках на твердых подложках. Не вызывают сомнения **актуальность и значимость** темы, обоснованность выбранных теоретических и экспериментальных подходов.

Научная новизна заключается в возможности 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 М при $T = 20^\circ\text{C}$) или водного раствора ДСН ($C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}$, 10^{-4} , 10^{-3} М при $T = 20^\circ\text{C}$) 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 М при $T = 20^\circ\text{C}$) или ДСН ($C_{\text{ДСН}} = 5 \times 10^{-5}$, 10^{-4} , 10^{-3} М при $T = 20^\circ\text{C}$) 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).

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса самых современных методов исследования и

широкой апробацией результатов: материалов 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.

При ознакомлении с текстом автореферата остался ряд вопросов:

1. В разделе «Практическая значимость работы» пункт 2 является частным случаем пункта 3, поскольку водный раствор H_3PO_4 получается путем добавления H_3PO_4 в воду, а фоточувствительность пленки это одно из ее фотоэлектрических свойств.
2. В тексте автореферата не указано при какой величине поверхностного давления происходило измерение параметров стабильности монослоев, а также каким образом происходил выбор этой величины.
3. При переносе монослоев методом Шеффера была ли проведена обработка поверхности пластины кремния для увеличения степени ее гидрофобности? В случае отсутствия такой обработки можно ли утверждать, что наблюдаемая методом АСМ морфология не была получена в процессе самоорганизации пленки на поверхности подложки, особенно при высоких значениях температуры субфазы?
4. Из текста автореферата непонятно, что автор считает структурной единицей пленки, относительно которой происходит анализ изменения морфологии. Также неясно каким образом происходил анализ распределения агрегатов по размерам.
5. В тексте автореферата не приведено информации о способе формирования контактов из пленки углеродных нанотрубок при создании сэндвич структур типа ITO/P-ОН/УНТ.
6. Текст автореферата написан крайне небрежно, ряд предложений в котором напрямую взяты из текста диссертационной работы. В некоторых случаях это приводит к потере важных деталей эксперимента. Для примера, рассмотрим предложение на странице 8 «Исследование спектров поглощения ленгмюровских слоев Р-ОН при температуре 1, 10, 20, 30, 40 °С показало отсутствие зависимости формы и положения максимумов полос от степени сжатия слоя (рисунок 4)». На рисунке 4 представлены спектры поглощения изучаемых монослоев, полученные при различных температурах водной субфазы. Упоминание о степени сжатия монослоя ранее в тексте автореферата не встречалось, точно также, как и не приводилось его значения. Численное значение степени сжатия, при котором происходило изучение спектров поглощения монослоев, приведено на следующей странице автореферата. В тексте

диссертации, после вышеупомянутого предложения, указано, что степень сжатия составляла 3.7.

Указанные недостатки носят частный характер и не влияют на итоговое впечатление от автореферата диссертационной работы. 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.

Горбачев Илья Андреевич, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН лаборатория Физических свойств композитных материалов для информационных технологий, 125009, Москва, ул. Моховая улица, 11с7.

Подпись гр.
удостоверяется
Подпись

Горбачев И.А.
сер. ил. кареч
Г.А. Кареч
Г.А. Кареч