

О Т З Ы В
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Никитина Константина Сергеевича
«НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВ
В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности **1.4.4. Физическая химия**

Как известно, порфирин и его многочисленные производные – т.н. порфириноиды занимают совершенно особое место среди циклических органических соединений – хотя бы уже потому, что отдельные их представители являются ключевыми компонентами дыхательных пигментов крови подавляющего большинства живых организмов нашей планеты, без которых было бы невозможным само их существование. Кроме того, для этой группы макроциклических соединений уже давно обнаружилась масса возможностей практического применения, благодаря которым эти соединения уже нашли и продолжают находить новые «ниши» в антропогенной деятельности. Одним из таких перспективных направлений является получение тонкопленочных систем на основе порфириноидов, сфера приложения которых может быть весьма разнообразной – от электрохимии до медицины, от энергетики до сенсорики, от катализа до фотоники. В связи с этим совершенствование наших знаний о физикохимии таких систем, равно как и о технологии их получения, представляется мне **АКТУАЛЬНОЙ ЗАДАЧЕЙ**. Именно к этой специфической области современной химии и принадлежит диссертационная работа Константина Сергеевича Никитина **«НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВ В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА»**; по тематике эта работа находится в сфере научных интересов и деятельности химиков Ивановской школы, изыскания и публикации которых уже давно получили заслуженное признание и авторитет как среди российских, так и среди зарубежных исследователей.

Согласно расхожему афоризму, театр начинается с вешалки; соответственно, любая квалификационная работа – с ее названия. **НАЗВАНИЕ** РАССМАТРИВАЕМОЙ ДИССЕРТАЦИИ не должно вызывать возражений, поскольку оно, с одной стороны, достаточно лаконично, с другой – и это главное – вполне отражает существо данной работы. Так что соответствие тому принципу, который изложил в своих трудах знаменитый древнекитайский философ Конфуций, *«Надо давать вещам правильные имена, иначе потом не найдешь ни вещей, ни имен»*, здесь налицо. **ЦЕЛЬ** данной работы (**С.6, абзац 3**) также сформулирована вполне четко и под стать ее названию, но в ее формулировке не вполне четко отражен конечный результат, достигнутый диссертантом; к тому же она несколько длинновата. С формулировками тех позиций, что относятся к понятиям **НАУЧНАЯ НОВИЗНА** и **ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ**, дело в целом тоже обстоит неплохо, хотя ни в преамбуле диссертации (то бишь во Введении), ни где-либо далее я не нашел хоть какого-то объяснения тех мотивов, которые определили выбор конкретных химических веществ, составивших совокупность объектов исследования. Конечно, сами по себе эти объекты также не вызывают возражений – они вполне «в духе» Ивановской школы химиков: порфирины и порфириноиды – это их «хлеб», но все равно следовало бы дать хотя бы небольшие пояснения по этому поводу: ведь не «с потолка» же в обоих смыслах этого слова (что в буквальном, что в переносном) они попали на «алтарь» исследования. Должен заметить в связи с этим, что использованные диссертантом

термины «порфирин **I**», «порфирин **II**», «порфирин **III**», «порфирин **IV**», и «порфирин **V**», с точки зрения систематической номенклатуры IUPAC являются не вполне корректными, правильнее было бы назвать их порфириноидами. С другой стороны, вполне можно было бы, приведя химические формулы этих соединений (что, кстати, диссертант сделал в очень красочной картинке в начале **Главы 3**), ограничиться в дальнейшем повествовании лишь номерами этих соединений. Кстати, в таком варианте заметно сократился бы объем текста диссертации. Остальные параграфы раздела **Введение** также представлены вполне добротной и не вызывают (по крайней мере у меня как официального оппонента) никаких вопросов.

Данная квалификационная работа построена традиционным для кандидатских диссертаций по химическим наукам образом и включает в себя следующие составляющие: **Введение**, **Глава 1 – Литературный обзор**, **Глава 2 – Экспериментальная часть**, **Глава 3 – Результаты и обсуждение**, в которой в свою очередь выделены три раздела, а именно 3.1. Поверхностные свойства порфиринов на границе раздела воздух/вода, 3.2. Термодинамические характеристики циклов компрессии-декомпрессии плавающих слоев порфиринов и 3.3. Сенсорные свойства порфиринов в пленках Ленгмюра-Шеффера. Наряду с текстом в этих главах приведены также 27 таблиц и 78 рисунков, которые так или иначе иллюстрируют полученные диссертантом данные. По завершении этих трех глав следует **Заключение**, в котором представлена совокупность ключевых выводов по результатам диссертационного исследования (6 позиций, причем последняя из них содержит 4 подпункта) и **Список литературы**, содержащий 142 литературных источника (в основном – оригинальные и обзорные статьи в российских и международных научных журналах). Такая структура, на мой взгляд, вполне адекватна для данной работы.

Обычно в рамках рецензирования диссертации принято пройтись хотя бы бегло по содержанию отдельных ее глав или иных ключевых фрагментов, но в данном случае я опушу эту процедуру не только для краткости своего повествования, но еще в большей степени потому, что здесь я впервые за свою обширную практику оппонирования столкнулся с уникальным случаем, когда диссертант перед началом каждой главы дает к ней детальную аннотацию ее содержания, причем не только в словесной форме, но и в графической. Как то, так и другое, на мой взгляд, достойны искреннего восхищения и может только приветствоваться. И хотя в целом у меня сложилось очень хорошее впечатление о содержании этих ключевых фрагментов диссертации, все же хотелось бы обратить внимание на некоторые моменты, которые несколько снижают восторг от ознакомления с ними. Начать с того, что литературный обзор по своему замыслу пишется для того, чтобы, во-первых, ознакомить читателей с общим состоянием дел по проблематике исследования, которому посвящена диссертация, а во-вторых, для того, чтобы должным образом обосновать те причины, которые связаны с выбором объектов исследования. И вынужден с сожалением констатировать, что ни первой, ни второй из этих «миссий» **Глава 1** по существу не выполняет. Да, в ней немало интересного, связанного с историей, касающейся специфики тонких пленок, в частности в рамках метода Ленгмюра – Шеффера, с техникой и технологией их получения, но весьма мало информации о тех реальных достижениях, которые имели место в конкретных работах по данной проблематике. И хотя такой обзор и имеет право на существование, но все же физикохимику, я полагаю, было бы не менее интересным получить представление именно о тех публикациях, в которых представлены эти самые достижения. В **Главе 3** собраны и систематизированы полученные автором экспериментальные данные; при этом попарно сравниваются меж собой соединения **I** и **II**, соединения **IV** и **V**. На этом фоне соединение **III** зачастую оказывается своеобразным «пасынком», что не удивительно: в то время как соединения, входящие в состав этих пар, являются тетрафенил- и дифенилзамещенными порфирина соответственно, **III** в отличие от них

есть комплекс $Zn(II)$ с соединением **I** и, в общем-то не очень вписывается в то попарное подразделение, которое осуществил диссертант. Как бы то ни было, последовательность изложения материала в этой главе представляется мне вполне логичной, хотя, возможно, работа дополнительно выиграла бы, если все соединения **I-V** обсуждались в рамках единого квинтета (пусть это и более трудно для реализации).

Как бы то ни было, на основании представленных в **Главе 3** данных можно считать полностью доказанным влияние химической структуры тетрапиррольного макроцикла и его периферии на агрегацию соединений **I-V** в процессе формирования плавающих слоев на границе раздела фаз воздух/вода; при этом тетрафенилпорфирины и дифенилпорфирин проявляют агрегацию до начала сжатия их плавающих слоев на границе раздела этих фаз, в то время как порфирин, содержащий на периферии молекулы объемные додецилоксифенильные фрагменты, не проявляет склонности к таковой. Что касается наиболее интересного среди полученных диссертантом результатов, то я бы отметил особенность поведения 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (соединения **II**) по сравнению с остальными изучаемыми диссертантом объектами, а именно способность протонироваться в присутствии сильного донора протонов $HClO_4$ с образованием сначала моно-, а потом – дипротонированной форм, чего у остальных соединений не наблюдается (для них сразу же образуется дипротонированная форма), что однозначно связано с наличием в его макроцикле двух способных к протонированию центров связывания (внутри- и внешнециклического атомов азота). Отметим и достижения на ниве сенсорики: тот же 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, благодаря в немалой степени именно только что указанной особенности проявляет эффективную сенсорную способность по отношению к парам различных кислот – как неорганических (HBr , HCl , $HClO_4$), так и органических (CF_3COOH). Характеризуя же содержание этой ключевой главы в целом, хочу особо подчеркнуть, что объем содержащегося в ней экспериментального материала очень велик и, как мне представляется, намного превосходит средний уровень для современных диссертаций по химическим наукам. В то же время не могу не отметить, что это не просто собрание фактов – диссертант так или иначе старается их не только констатировать и сопоставлять между собой, но и интерпретировать, и делает это достаточно успешно. Что касается таких «вещей», как **НАДЕЖНОСТЬ И ДОСТОВЕРНОСТЬ** полученных результатов, то она уже после ознакомления с содержанием **Главы 2** также не вызывает почти никаких сомнений, поскольку в работе задействован весьма широкий ассортимент физико-химических методов исследования (АСМ, СЭМ, СФ в видимой области, РФА и др.), а также квантово-химическое моделирование с использованием популярной ныне у физико-химиков DFT. Написал «почти», потому что есть в **Главе 3** некий загадочный момент, на котором хотелось бы здесь остановиться особо. Дело в том, что на **С. 135, абзац 2** написано вот что: «Результаты спектрофотометрического титрования показывают, что в системе **(1)** существует один диапазон концентраций $HClO_4$ для порфирина **I** и два диапазона концентраций для порфирина **II**, в которых эти порфирины проявляют сильный спектральный отклик на каждой стадии протонирования». Но в **любом** процессе титрования обязательно должны присутствовать два действующих «лица», а именно – титрант и титранд, и в связи с этим возникает не один и не два вопроса. Что здесь являлось тем и другим? Каким было это титрование по технике выполнения – прямое, обратное или заместительное? Как определялся момент окончания этого процесса, какой индикатор при этом использовался? Определялась ли при этом точка эквивалентности? И т.д., ответов на которые в тексте данной работы нет. Кроме того, кривая титрования – это вообще-то зависимость соответствующего аналитического сигнала от *объема* титранта, тогда как на связанных с вышеуказанной фразой **Рис. 70-73** представлены зависимости оптической

плотности от длины волны, которые по определению НЕ есть «кривые титрования», как это указано в подписях к данным рисункам. Но это – единственный момент, в отношении которого меня, выражаясь расхожей фразой из легендарного фильма Л.И. Гайдая, «терзают смутные сомнения». В целом же сделанные на основании представленных в этой главе данных **ВЫВОДЫ** и **КОММЕНТАРИИ** представляются мне **ВПОЛНЕ** **ОБОСНОВАННЫМИ**.

В перечне «статейной продукции» в автореферате значатся четыре статьи, а именно две в журнале *Жидкие кристаллы и их практическое применение* (он же *Liquid Crystals and Their Applications*), одна из коих на русском языке, другая – на английском, по одной – в *Journal of Molecular Science* и *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Кроме того, представленные в диссертации результаты докладывались на семи различных конференциях, тематическая направленность которых так или иначе связана с темой рассматриваемой квалификационной работы, так что можно утверждать, что ее основное содержание в должной степени освещено в научной печати и апробировано. Что касается ее отнесения в рамках действующего классификатора ВАК, то ее содержание в той или иной степени подпадает под п. 2 «*Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов*», п. 3 «*Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях*» и п. 4 «*Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования*» «Области исследования» по паспорту специальности **1.4.4. Физическая химия**.

С большим сожалением приходится констатировать, что эта, несомненно интересная и содержательная, работа все же не лишена недостатков, некоторые из которых уже упоминались мной ранее. Продолжая их перечисление, начнем опять-таки с названий, но уже не порфириноидов, а других химических веществ, к которым диссертант приложил руку: так, на **С. 50, абзац 1** приведены совершенно некорректные названия «3-гидроксипирид» и «перхлорная кислота» (следовало писать «3-гидроксипиридин» или «пиридиол-3» и «хлорная кислота» соответственно). С другой стороны, указанная здесь же концентрация HClO_4 (0.7 н) не имеет однозначной трактовки, как и любая нормальная концентрация в силу неоднозначности понятия «эквивалент», заложенного в ее определении; надо полагать, в данном случае речь идет о концентрации 0.7 моль/л. На **С. 24, абзац 1** – написано «**ПАВ имеют амфифильную структуру, то есть они состоят из гидрофильной головной группы (-ОН, -NH₂, -COOH, -COOM и др.) и гидрофобного хвоста (-(CH₂)_nCH₃)**». Понятия «гидрофильность» и «гидрофобность» – это понятия МАКРО- и МИКРОуровня организации материи, тогда как структурные группы – это объекты НАНОуровня, и к ним эти термины неприменимы. На **С. 46, конец абзаца 2** – написано «**используются плёнки, содержащие хелатирующие или комплексообразующие функциональные группы [102,103]**», что также некорректно, потому что эти самые функциональные группы входят не в состав пленок, а в состав соответствующих химических соединений. На **С. 142, конец абзаца 2** написано «**pH = 2**», и это опять-таки некорректно, поскольку pH – это экспериментально измеряемый параметр, а значит, должна быть указана хотя бы одна значащая цифра после числа 2, т.е. хотя бы 2.0. К слову, за исключением написанного на **С. 142, в Главе 3** нигде нет никаких указаний о значениях pH тех растворов, с использованием которых получались пленки Лэнгмюра – Шеффера; более того, об измерении этого параметра

ничего не сказано даже в **Главе 2**, и почему так, непонятно. Отмечу также немного курьезную фразу на **С. 126, абзац 1**, согласно которой «...был проведен анализ их взаимодействия с парами различных кислот (CF_3COOH , HCl и HBr)». Курьезную потому, что словосочетание «с парами» *a priori* в данном случае можно понять двояко в зависимости от того, куда поставить ударение; надо полагать, речь идет здесь о газовой фазе указанных кислот, а не их попарных сочетаниях, поэтому следовало бы его написать в виде «с парАми» или «с парáми». Список неточностей в тексте диссертации можно продолжить и далее, но ограничимся этим. Тем не менее, отдельно следует сказать о недостатках, связанных с цитированием. Во-первых, в списке литературы отсутствует единый подход к представлению выходных данных цитируемых публикаций; в одних ссылках указаны полные названия журналов (как, например, *Brazilian Journal of Microbiology* в [61]), в других – сокращенные (например, *J. Am. Chem. Soc.* в [68]), и поскольку в диссертациях при цитировании допускается как тот, так и другой вариант, надо было выбрать какой-то один из них. [Примечательно, что такого единообразия нет даже в ссылках на собственные работы диссертанта (в [117,126] указаны полные названия журналов, в [130] же – сокращенное)]. Во-вторых, в большинстве ссылок на журнальные статьи не указаны номера выпусков, причем в двух случаях это статьи самого диссертанта (54 и 106). В ссылке [59] вообще ничего, кроме названия журнала и года выхода в свет этой статьи, не указано. Справедливости ради следует отметить, что в своих ссылках диссертант везде, где это было возможно, привел индексы DOI, что в случае необходимости облегчает поиски этих статей, однако это не может служить оправданием вышесказанного. В-третьих, встречается путаница в цитировании: на **С. 37, абзац 2** написано «В своей книге «Langmuir-Blodgett Films – An Introduction» профессор Майкл К. Петти (англ. Michael C. Petty) показал физический смысл петли гистерезиса: ... [52,78]», и, хотя фактически речь идет об одном источнике [52], но цитируются почему-то два – [52,78]; при этом в [78] фигурируют совсем другие авторы (!). Нечто похожее имеет место также на **С. 25, последний абзац**, где написано «Работы В.Д. Гаркинса [50,52]», однако ни в [50], ни в [52] фамилия этого автора не упоминается. Наконец, диссертант в тексте своей работы на **С. 30, абзац 1**, **С. 37, абзац 2** при цитировании указывает (зачем-то) фамилии авторов цитируемых статей на «билингве» – на английском и русском языках. Но как бы то ни было, указанные выше недостатки, по моему твердому убеждению, ни в коей мере не затрагивают ее **ОСНОВНОГО СОДЕРЖАНИЯ И ЗНАЧИМОСТИ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ** для соответствующей отрасли химической науки, а именно физической (а отчасти – и координационной) химии и не дают повода для сомнений относительно в целом весьма высокого научного уровня данной работы.

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ написан лаконично, достаточно простым (насколько это возможно в данном случае) языком и стилем, в целом легко читается и воспринимается; в «полиграфическом» отношении он (равно как и диссертация) безупречен, оформлен на современном уровне с использованием компьютерных технологий. Как мне представляется, в нем с достаточной полнотой и детализацией отражено **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ** самой диссертационной работы.

В заключение расставим, как говорится, «все точки над ё», а именно:

- 1 В указанной квалификационной работе представлены, систематизированы и обобщены собственные данные автора и других исследователей, а также разработаны положения, совокупность которых можно охарактеризовать как **решение научной задачи**, имеющей важное значение для развития **физической химии** макроциклических соединений, а именно – установление взаимосвязи между химической структурой

порфириноидов и спецификой формирования плавающих тонкопленочных систем на их основе; она представляет собой научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842) в действующей редакции;

② Материалы рассматриваемой диссертационной работы опубликованы в 4 оригинальных статьях в российских и зарубежных научных журналах по физической химии, индексируемых в ведущих ныне международных базах данных цитируемости Scopus и/или Web of Science, а также представлены в виде докладов на 7 научных конференциях, что является вполне достаточным для ее защиты;


③ Автор данной работы **Никитин Константин Сергеевич** представляется мне вполне сложившимся и квалифицированным исследователем в области *физикохимии порфиринов и их аналогов*, способным самостоятельно и высокопрофессионально ставить и решать разнообразные задачи в областях физической химии, а также в смежных с ней отраслях химической науки.

В связи с вышесказанным считаю, что Никитин Константин Сергеевич однозначно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ,

Профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «**Казанский национальный исследовательский технологический университет**», доктор химических наук, профессор

(специальность по докторской диссертации 02.00.01 – неорганическая химия (1.4.1. Неорганическая химия))



03.10.2025

О.В. Михайлов

Подпись *Михайлова ОВ*

удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

И.А. Храмова
20.10.25



Михайлов Олег Васильевич,
420015 Казань, Ул. К. Маркса 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Тел. +7(843)231.43.71, E-mail ovm@kntu.ru, olegmkhby@gmail.com