

## ОТЗЫВ

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

В настоящее время разработка функциональных тонкопленочных материалов перспективных для использования в молекулярной электронике, фотонике, сенсорике привлекает внимание как исследователей, так и практиков в разных областях науки и промышленности. В частности, ежегодно расширяется область применения наноразмерных пленок, полученных с применением ленгмюровских технологий. Однако, в полной мере достоинства этих субмикронных объектов не могут быть реализованы без детальных исследований закономерностей состав-структура-свойство. Только планомерные и тщательные исследования позволяют добиться получения ультратонких пленок с заданной совокупностью целевых свойств, том числе с интенсивной люминесценцией, высокоэффективными сенсорными характеристиками.

Диссертационная работа Никитина Константина Сергеевича «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» представляет собой фундаментально-прикладное исследование, посвященное установлению влияния структуры макрогетероциклов на поведение этих соединений в монослоях на поверхности воды, формирование тонкопленочных материалов на основе порфиринов с помощью техники Ленгмюра-Шеффера, а также исследованию физико-химических, фотофизических и сенсорных свойств полученных покрытий. В задачи работы входило изучение влияния природы и положения периферийных заместителей на особенности процесса формирования монослоев порфиринов на поверхности раздела воздух/вода, установление термодинамических характеристик процессов, протекающих при сжатии-расширении монослоя, перенос мономолекулярных пленок порфиринов на твердые подложки и изучение их свойств.

**Актуальность работы** обусловлена высокой потребностью промышленных предприятий, медицинских учреждений, экологических служб в высокоэффективных, чувствительных и селективных информационных и сенсорных устройствах. С этой точки зрения, проведенные Никитиным К.С. исследования, направленные на установление влияния природы макрогетероцикла и структуры монослоя на его основе на детектирующую способность монослоев по отношению к парам кислот, галогенам и додецилсульфату натрия, обладают несомненной *научной новизной*. **Научная значимость** работы заключается в выявлении влияния строения молекул порфиринов на процесс формирования их мономолекулярных пленок на водной субфазе. **Практическая значимость** исследования обусловлена тем, что показана принципиальная возможность использования монослоев на основе порфиринов для разработки миниатюрных датчиков для обнаружения и контроля концентрации аналитов различной природы.

Диссертационная работа Никитина К.С. состоит из введения, трех глав (обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, состоящего из трех разделов), заключения и списка литературных источников.

Обзор литературы (глава 1) включает разделы, посвященные общему описанию порфиринов и их свойств, методу монослоев Ленгмюра и ленгмюровским технологиям переноса монослоев на твердые подложки, особенностям практического применения пленок Ленгмюра-Шеффера.

В главе 2 подробно описаны применяемые соискателем в работе методики формирования монослоев и переноса пленок Ленгмюра-Шеффера порфиринов, изложены техники расчетов и квантово-химического моделирования. Представлен список используемых реагентов, а также оборудования, необходимого для реализации описанных протоколов. Автором применен комплекс современных методов исследования и валидации полученных научных результатов: микроскопия под углом Брюстера; абсорбционная и люминесцентная спектроскопия; атомно-силовая микроскопия, поляризационная оптическая микроскопия; сканирующая электронная микроскопия; метод краевого угла смачивания, рентгенофазовый анализ. *Достоверность* результатов исследований, приведенных в диссертации, подтверждается сопоставлением с данными литературных источников по теме работы, применением современного программного обеспечения для статистической обработки результатов эксперимента, а также соответствием между результатами, полученными разными методами.

В главе «Результаты и обсуждение» представлены основные фундаментальные и практические результаты диссертационного исследования. В разделе 3.1 рассмотрены свойства монослоев порфиринов на границе раздела вода/воздух. Проведено сравнение изотерм сжатия монослоев на основе тетрафенилпорфиринов и дифенилпорфиринов. В разделе 3.2 на основании экспериментальных данных проведен расчет термодинамических характеристик процессов, протекающих при циклическом сжатии-расширении монослоев изучаемых порфиринов. Раздел 3.3 посвящен изучению сенсорных свойств пленок Ленгмюра-Шеффера на основе порфиринов. Рассмотрены аспекты получения ультратонких пленок, исследованы сенсорные характеристики ЛШ-пленок в газовой фазе, описаны эксперименты по детектированию галоген-ионов, гидроксипиридина и имидазола в водных средах. В конце каждой главы представлены промежуточные выводы по полученным результатам, подведены основные итоги. Заключение работы сформировано четко, обосновано и содержит выводы по основным положениям, выносимым на защиту.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 публикациях в изданиях, рекомендуемых ВАК, в том числе в 1 статье Q2 (K1). Результаты прошли апробацию на семи российских и международных конференциях и симпозиумах. Указанные публикации, как и автореферат, в достаточной мере отражают содержание диссертационной работы.

В целом, диссертация Никитина К.С. лишена существенных недостатков, однако по тексту имеется несколько вопросов и замечаний:

1. В разделе 1.2.2 автор постоянно ссылается на некую работу [70], однако, оказывается, что это сборник статей под редакцией А.И. Русанова;
2. В литературном обзоре рассмотрению порфиринов посвящено 3 страницы, на обсуждение истории ленгмюровских технологий и свойств поверхностно-активных веществ выделено 30 страниц, и отсутствуют разделы, посвященные монослоям гетероциклов вообще и порфиринов в частности;
3. При обсуждении изотерм сжатия монослоев порфирина II на странице 63 диссертант рассуждает о том, что при достижении давления 33 мН/м на графике наблюдается

плато, которое, по мнению автора, соответствует переходу системы в конденсированное состояние. Однако, хорошо известно, что конденсированному состоянию монослоя соответствует резкое увеличение давления при незначительных изменениях площади, предоставляемой молекуле. Кроме того, вряд ли можно говорить о формировании бислоя и о более высокой степени организации молекул, так как в соответствии с классическими представлениями о фазовых переходах, происходящих в монослоях при высоких давлениях (а диссертант при описании ссылается именно на такие работы), отсутствие какого-либо роста давления в системе, находящейся в жидко-конденсированном состоянии указывает на нарушение организации монослоя и переходе его в трехмерное неупорядоченное состояние;

4. При описании поведения монослоев порфиринов I и II на страницах 64-65, изученного с помощью микроскопии под углом Брюстера (термин «угловая микроскопия Брюстера» некорректен), диссертант рассуждает о формировании доменов ненулевой толщины еще до начала сжатия, однако на основании приведенных микрофотографий вывод об этом сделать нельзя. Более того, автор говорит, что при давлении 0,05 мН/м монослой порфирина I находится в жидко-конденсированном состоянии (рис. 25б), однако, это противоречит теории монослоев. Также не вполне корректно называть волны и рябь на рисунках 25 в и г доменами. Такие артефакты всегда возникают при приближении барьеров друг к другу с относительно высокой скоростью. Для того чтобы зарегистрировать наличие доменов при сжатии монослоев, необходимо проводить сжатие при очень низких скоростях движения барьеров, а также использовать более высокую разрешающую способность микроскопа (не более 1-2 микрон). Для изучения процессов агрегации молекул в процессе сжатия монослоев корректнее проводить *in situ* регистрацию электронных спектров поглощения;
5. На страницах 66-67 диссертант на основании микрофотографий пленок Ленгмюра-Шеффера, сделанных с помощью атомно-силовой микроскопии, утверждает, что порфирины I и II образуют трехмерные агрегаты, однако приведенные АСМ-изображения этого никак не доказывают, а изображение 27а, наоборот, демонстрирует обратное. Для доказательства формирования агрегатов необходимо провести АСМ-исследование с более высоким разрешением;
6. На рисунке 40 приведены спектры флуоресценции ЛШ-пленок порфиринов IV и V и зависимости интенсивности флуоресценции этих пленок от числа переносов. Однако, непонятно, почему интенсивности флуоресценции измеряются при длинах волн 661 нм и 725 нм, ведь, судя по спектрам, в этих областях наблюдаются минимумы испускания;
7. При описании сенсорных свойств пленок Ленгмюра-Шеффера на основе порфиринов диссертант связывает смещение полос поглощения пленок с протонированием атомов азота координационного центра тетрапиррольного макроцикла под действием паров кислот. Однако отсутствует объяснение различий в спектральных изменениях при взаимодействии с разными кислотами;
8. Текст диссертации изобилует опечатками, грамматическими ошибками, некорректной терминологией, тавтологическими выражениями: некорректно используется термин «цикл компрессии-декомпрессии», в русскоязычной литературе

используется термин «цикл сжатия-растяжения»; термин «амфифилы» является заимствованием из англоязычной литературы, в русскоязычной литературе используются термины «дифильные соединения, дифильные молекулы»; «Строение порфиринов может быть модифицировано»; «большое количество работ было уделено кислотно-основным свойствам порфиринов»; «ЛШ-пленки порфиринов I-III исследованы методом видимой спектроскопии» и многое другое.

Отмеченные замечания носят частный характер, не влияют на общее положительное впечатление от работы диссертанта, не отражаются на ее общей высокой оценке. По актуальности поставленных задач, новизне и достоверности полученных результатов, полноте сформулированных выводов диссертационная работа «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, в действующей редакции), а её автор Никитин Константин Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.


Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

заведующий кафедрой физической химии

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»

 О.А. Райтман

Райтман Олег Аркадьевич, кандидат химических наук по специальностям 02.00.04 «Физическая химия», 02.00.02 «Аналитическая химия»

125047, Москва, Миусская пл., 9, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Телефон: 8(499)973-39-37, 8(916)312-69-62

Адрес электронной почты: raitman.o.a@muctr.ru

«27» октября 2025 г.

Подпись Райтмана О.А. заверяю

*Проректор по учебной работе*



*Д.О. Демешев*