

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
член-корреспондент РАН, д.х.н.
Трифонов А. А.
08 октября 2025 г.



Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу

Никитина Константина Сергеевича

«Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих
слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Никитина К. С. посвящена актуальной проблеме современной физической химии, связанной с разработкой тонкопленочных элементов сенсорных устройств на базе плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) на основе органических фотоактивных соединений. ЛШ-пленки в настоящее время находят все более широкое применение в аналитических технологиях, включая системы контроля состава газовых смесей и жидких сред. Преимущество такого подхода заключается в ультратонкой толщине получаемых пленок, что обеспечивает высокую чувствительность устройств на их основе, а также в возможности дополнительной модуляции оптического отклика за счет изменения супрамолекулярной организации сенсорных молекул в составе слоя при их взаимодействии с анализируемым веществом. В качестве объектов исследования был выбран ряд макрогетероциклических красителей, производных порфирина, состоящий из пяти соединений. Автором были проведены фундаментальные исследования по изучению взаимосвязи между строением порфиринов и их способностью образовывать плавающие слои и пленки определенной архитектуры, а также проанализирована возможность использования полученных тонкопленочных материалов для детектирования ряда аналитов.

Диссертация изложена на 169 страницах, содержит 78 рисунков и 27 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка использованной литературы, включающего 142 ссылки. В целом работа представляет собой солидное исследование, аккуратно оформленное. Основное содержание представлено в главах 1 – 3.

В главе 1 (*Обзор литературы*) на 37 листах со 106 ссылками обсуждаются кислотно-основные и спектральные свойства порфиринов, приводятся базовые сведения по способам создания монослоев Ленгмюра, пленок Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера из классических амфифилов. Рассмотрены фазовые переходы, происходящие при сжатию плавающих слоев, их уравнения состояния и характеристики. Литературный обзор полностью соответствует теме работы, его прочтение существенно облегчает восприятие основного раздела диссертации, в котором представлено обсуждение полученных результатов.

Глава 2 (*Экспериментальная часть*) содержит описание методик получения плавающих слоев порфиринов и ЛШ-пленок, а также методик изучения физико-химических свойств тонкопленочных материалов с помощью стационарной и время-разрешенной оптической спектроскопии поглощения и испускания, различных видов микроскопии (атомно-силовая, сканирующая электронная, поляризационная оптическая микроскопия, микроскопия под углом Брюстера), рентгенофазного анализа и квантово-химических расчетов. Кроме того, в разделе приводится характеристика использованных веществ и реактивов.

В главе 3 (*Результаты и обсуждение*) приводятся результаты собственных исследований автора. Первоначально были изучены поверхностные свойства плавающих слоев. Установлено, что все тетрафенилпорфирины образуют «конденсированные» плавающие слои с «edge-on» ориентацией на границе раздела воздух/вода. Показана агрегация порфиринов до начала сжатия их плавающих слоев. При этом автором подробно анализируется зависимость между строением порфирина и видом зарегистрированных изотерм сжатия. Например, было обнаружено, что переход от тетрафенилпорфирина I к его изомеру II с инвертированным пиррольным кольцом сопровождается усложнением протекающих в плавающем слое процессов: наблюдается образование двух конденсированных фаз, однако переход в конденсированное состояние при сжатии начинается раньше. Далее для плавающих слоев порфиринов были проведены последовательные циклы компрессии-декомпрессии, благодаря чему была установлена взаимосвязь между термодинамическими характеристиками гистерезиса слоев и химической структурой исследуемых соединений. Анализ полученных результатов позволил сделать ряд важных выводов. В частности, было показано, что введение протяженных липофильных групп в состав молекулы способствует в ряду изученных производных образованию в плавающих слоях более плотных и упорядоченных структур.

Чрезвычайно интересным является последний раздел третьей главы, в котором представлены результаты исследования сенсорных свойств ЛШ-пленок в газовой и жидкой средах. Полученные автором тонкопленочные материалы проявляли оптический отклик (изменение электронных спектров поглощения) на присутствие паров кислот CF_3COOH , HCl , HBr , а также оказались пригодными для спектрофотометрического определения низких концентраций галогенид-анионов (Cl^- , Br^- , I^-) в водном растворе.

Работа практически не имеет недостатков. Тем не менее, можно обратить внимание на следующие моменты:

– Отнесение автором типа образующихся агрегатов молекул изучаемых соединений к агрегатам *J*-типа не совсем очевидно. Наблюдаемое уширение полосы в электронном спектре поглощения пленки и тушение люминесценции для *J*-агрегатов характерно далеко не всегда. Например, в случае симметричных цианиновых красителей *J*-агрегаты характеризуются более узкими полосами поглощения по сравнению с мономерами и при этом являются флуоресцентными. Возникает вопрос, что известно в литературе про спектральные характеристики *J*-агрегатов производных порфина? Проводилось ли сравнение наблюдаемых спектральных эффектов с литературными данными?

– Автором анализируются спектральные изменения, происходящие в пленках исследуемых соединений при протонировании или при координации органических молекул (например, при взаимодействии цинк-порфирина III с пиридином). Плавающие слои и ЛШ-пленки являются более сложными объектами с точки зрения интерпретации происходящих изменений, чем растворы, в которых молекулы изолированы. Методологически было бы желательным проведение предварительных исследований по изучению оптического отклика выбранных макрогетероциклических красителей на присутствие тех или иных реагентов в растворах.

– В экспериментальной части отсутствует описание методики исследования сенсорных свойств пленок по отношению к парам кислот. Контролировалось ли как-то содержание кислот в газовой фазе в этих экспериментах?

– На стр. 136–137 отмечается, что протонированные формы порфиринов I и II (H_4P^{2+}) взаимодействуют с галогенид-анионами (Cl^- , Br^-) с образованием комплексов, в которых на одну молекулу порфирина приходится два галогенид-аниона (H_4PCl_2 и H_4PBr_2). Каким образом была установлена стехиометрия этих комплексов? Наличие одного перегиба на кривой титрования не является убедительным аргументом, так как указывает на образование комплексов одного типа, но не на состав этих комплексов.

– Имеются некоторые неточности в описании спектральных свойств. На стр. 127 говорится, что величина гипсохромного сдвига полосы $Sore$ при воздействии паров трифторуксусной кислоты на ЛШ-пленку порфирина I равна 40 нм, при этом по данным табл. 22 сдвиг составляет 10 нм. В тексте на стр. 127 сказано, что в спектре пленки порфирина I при действии HCl происходит гипсохромный сдвиг полосы $Sore$ на 22 нм, а по данным табл. 22 – сдвиг батохромный (от 449 нм до 457 нм). Аналогичным образом не совпадают сдвиги полосы $Sore$ для порфирина I при взаимодействии с парами бромистоводородной кислоты (12 нм – в тексте на стр. 128, 18 нм – по данным табл. 22), а также для порфирина IV при взаимодействии с HCl и HBr (см. текст на стр. 131–132 и данные табл. 23).

Высказанные замечания не являются принципиальными, диссертация представляет собой солидное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и

теоретическом уровне. Результаты диссертации опубликованы в четырех статьях, входящих в перечень ВАК. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Никитина Константина Сергеевича «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» представляет собой законченное исследование, по актуальности, поставленным задачам, методам их решения, научной новизне и практической значимости соответствует критериям, установленным пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а её автор Никитин К.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу обсужден и одобрен на коллоквиуме лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (протокол № 7 от 06 октября 2025 г).

Доктор химических наук, профессор Федорова Ольга Анатольевна

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, дом 28, стр. 1

Телефон: +7 499 135 92 80

Адрес электронной почты: fedorova@ineos.ac.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Должность: главный научный сотрудник

Доктор химических наук, доцент Панченко Павел Александрович

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, дом 28, стр. 1

Телефон: +7 499 135 92 80

Адрес электронной почты: pavel@ineos.ac.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Должность: ведущий научный сотрудник

Подписи Федоровой О. А. и Панченко П. А. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



Гулакова Е. Н.