

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии растворов
им. Г.А. Крестова Российской академии наук
Киселев Михаил Григорьевич

«03» июля 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Диссертация «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» выполнена **Никитиным Константином Сергеевичем** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) в научно-исследовательском отделе 2.

В период подготовки диссертации соискатель Никитин Константин Сергеевич являлся аспирантом очной формы обучения в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук. В 2021 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по направлению «Химия перспективных веществ и материалов», магистр по специальности «Химия».

Свидетельство об окончании аспирантуры при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук со сведениями о сдаче кандидатских экзаменов выдано в июне 2025 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе ИХР РАН, руководитель лаборатории «Координационная химия макроциклических соединений» ИХР РАН Мамардашвили Нугзар Жораевич.

Рецензенты по диссертационной работе: доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ» научно-исследовательского отдела 1 Баранников Владимир Петрович и доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией «Химия олигосахаридов и функциональных материалов на их основе» научно-исследовательского отдела 3 Терехова Ирина Владимировна – дали положительный отзыв о диссертации, в котором подтвердили актуальность, новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов. Работа рекомендована рецензентами к защите по специальности 1.4.4. Физическая химия.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Никитина Константина Сергеевича на тему «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» является законченным научно-квалификационным исследованием в области физической химии тетрапиррольных макроциклических соединений, в которой на основе анализа экспериментальных данных впервые установлено влияние особенностей структуры ряда исследуемых порфиринов на процессы их самоорганизации на границе раздела воздух/вода, термодинамику фазовых переходов и межмолекулярные взаимодействия, а также разработана методология получения тонких пленок порфиринов, показывающих сенсорную чувствительность к анализам в газовой и жидкой фазах. Полученные результаты способствуют

развитию представлений об агрегации порфиринов различной структуры на границе раздела воздух/вода.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук «Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения – взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств» (номер госрегистрации № 122040500043-7).

Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации, заключается в систематизации литературных данных по теме исследования, в проведении экспериментов по получению изотерм сжатия и анализе трех последовательных циклов компрессии-декомпрессии плавающих слоев порфиринов, а также получении тонкопленочных образцов методом Ленгмюра-Шеффера, изучении особенностей морфологии их поверхности и сенсорных свойств на присутствие аналитов различной природы в газовой и жидкой средах. Автор активно участвовал в написании статей, опубликованных в ведущих международных изданиях, лично представлял полученные результаты на конференциях различного уровня. Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов были осуществлены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем ученой степени исследований. Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена совокупностью независимых физико-химических методов исследования. Образование конденсированных фаз в плавающих слоях и тонких пленках порфиринов доказано взаимодополняющими и согласованными данными: батохромным смещением и уширением полос в электронных спектрах, резким возрастанием поверхностного давления при сжатии плавающих слоев, уменьшением времен жизни флуоресценции порфиринов в тонких пленках, изменением экспериментальных значений средней площади на молекулу порфирина, а также подтверждено микроскопическими изображениями под углом Брюстера плавающих слоев при различной степени сжатия. Значения погрешностей всех измеряемых и рассчитанных величин приведены в экспериментальной части работы диссертации, которые составили: для величин средней площади на молекулу – 3%, поверхностного давления – 3%, модуля сжатия – до 10%, краевого угла смачивания пленок – 10%, длины волны в электронных спектрах – 0.1 нм, степени покрытия поверхности молекулами порфирина – 5%. Полученные тонкопленочные материалы на основе порфиринов были охарактеризованы с помощью классических физико-химических методов исследования, включая электронную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, атомно-силовую микроскопию и др.

Подтверждением достоверности могут служить научные экспертизы результатов в ходе рецензирования статей, научных отчетов, а также представления результатов на конференциях различного уровня. Основные результаты работы прошли рецензирование при публикации в высокорейтинговых научных изданиях, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Отсутствие в диссертации заимствованного материала без ссылки на автора. Все заимствованные из литературы данные сопровождаются соответствующими ссылками на первоисточник. Ссылки на собственные работы с соавторами приведены в полном объеме. Автоматизированная проверка с помощью системы «Антиплагиат» (<https://antiplagiat.ru/>) показала, что суммарная доля оригинального текста диссертации и текста, отмеченного как корректное заимствование из работ соискателя по теме диссертации, составила – 91.10%; доля корректных заимствований и цитирований из других источников – 8.52%.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Научная новизна и практическая значимость результатов проведенных соискателем ученой степени исследований. Представленная работа посвящена развитию

Ленгмюровских технологий применительно к получению плавающих слоев и тонких пленок ряда порфиринов различной структуры.

На примере 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, Zn(II)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 5,15-дифенилпорфирина и 5,15-ди(2,6-ди(додецилокси)фенил)порфирина установлены закономерности влияния химической структуры тетрапиррольного макроцикла и его периферии на процесс формирования ими плавающих слоев на границе раздела воздух/вода, а также на сенсорную способность пленок Ленгмюра-Шеффера по отношению к парам кислот, а также галогенионам и додецилсульфату натрия в водной среде.

Впервые установлено влияние структуры исследуемых порфиринов на термодинамические характеристики трех последовательных циклов компрессии-декомпрессии их плавающих слоев на границе раздела воздух/вода.

Практическая значимость работы определяется перспективой применения тонких пленок порфиринов в качестве высокочувствительных химических сенсоров на присутствие серии аналитов различной природы.

Ценность научных работ соискателя ученой степени. В результате проведенного исследования выявлены закономерности поведения неклассических амфифилов (порфиринов) на границе раздела воздух/вода. Установлены факторы молекулярной структуры порфиринов, влияющие на процесс их самоорганизации, термодинамические характеристики фазовых переходов и типы межмолекулярных взаимодействий, а также на сенсорные свойства по отношению к аналитам различной природы как в газовой, так и жидких фазах. Полученные результаты вносят вклад в развитие представлений о закономерностях процессов агрегации тетрапиррольных макроциклических соединений на границе воздух/вода в зависимости от структуры соединений, что может способствовать созданию тонкопленочных материалов, применяемых в микроэлектронике, фотонике и сенсорных устройствах.

Научная специальность и отрасль науки, которым соответствует диссертация. Диссертация Никитина К.С. соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, химические науки, по областям исследования:

п. 3 в части «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности...»;
п. 4 в части «...межмолекулярные и межчастичные взаимодействия...».

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем ученой степени. Основные результаты диссертационного исследования Никитина К.С. изложены в рецензируемых научных изданиях, включенных в мировые базы данных научного цитирования Web of Science и Scopus, в изданиях из RSCI, из K1-K2 «Перечня ВАК», из которых 4 статьи в научных журналах, отнесенных к категории K1 (1 статья) и K2 (3 статьи); а также в тезисах 7 докладов, опубликованных в сборниках трудов конференций различного уровня. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационного исследования.

Список публикаций соискателя

Статьи:

1. **Nikitin, K. S.** Tetrapyrrolic macrocycles self-organization into floating layers and sensory properties of their Langmuir-Schaefer films / **K. S. Nikitin**, O. V. Maltceva, N. Zh. Mamardashvili, M. A. Marchenkova, I. V. Kholodkov, A. I. Smirnova, N. V. Usol'tseva // *J. Mol. Struct.* – 2023. – V. 1321. – P. 140244. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.140244. (Q2; K1).
2. Maltceva, O. V. Sensing ability of Zn-tetraphenylporphyrin Langmuir-Schaefer films / O. V. Maltceva, **K. S. Nikitin**, A. V. Kazak, N. Zh. Mamardashvili, N. V. Usol'tseva // *Liq. Cryst. and their Appl.* – 2023. – V. 23. – N 2. – P. 29-37. – DOI: 10.18083/LCAppl.2023.2.29. (Q4; K2).

3. **Никитин, К. С.** Влияние структуры порфиринов на краевой угол смачивания водой пленок Ленгмюра-Шеффера / **К. С. Никитин**, О. В. Мальцева, Н. Ж. Мамардашвили, Н. В. Усольцева // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2023. – Т. 23. – № 4. – С. 31-37. – DOI: 10.18083/LCAppl.2023.4.31. (Q4; K2).

4. **Nikitin, K. S.** Effect of the Chemical Structure of Macrocyclic Tetrapyrrole Compounds on the Formation Energy of Floating Layers and Their Hysteresis at the Air/Water Interface / **K. S. Nikitin**, O. V. Maltceva, N. Zh. Mamardashvili, M. A. Marchenkova, N. V. Usol'tseva // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2024. – V. 98. – N 8. – P. 1770-1776. – DOI: 10.1134/S0036024424700833. (Q4; K2).

Тезисы докладов:

1. **Никитин, К. С.** Рецепторная способность ЛШ-пленок порфиринов цинка и кобальта по отношению к органическим основаниям / **К. С. Никитин**, О. В. Мальцева, А. В. Казак, Н. В. Усольцева, Н. Ж. Мармадашвили // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений : Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2022. – С. 137-139.

2. **Никитин, К. С.** Процесс формирования плавающего слоя дифенилпорфирина / **К. С. Никитин**, О. В. Мальцева, Н. Ж. Мамардашвили, А. И. Смирнова, Н. В. Усольцева // 89-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 3–18 февраля 2025 года. – Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2025. – С. 302-305.

3. **Никитин, К. С.** Влияние химической структуры порфиринов на энергию формирования их плавающих слоев / **К. С. Никитин**, О. В. Мальцева, Н. Ж. Мамардашвили, М. А. Марченкова, Н. В. Усольцева // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 года. – С. 551.

4. **Никитин, К. С.** Влияние структуры порфиринов на термодинамические характеристики их плавающих слоев в циклах компрессии-декомпрессии / **К. С. Никитин**, О. В. Мальцева, Н. Ж. Мамардашвили, Н. В. Усольцева // Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение YOUNG ISC 2024: Тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 03–06 декабря 2024 года. – С. 184-185.

5. **Никитин, К. С.** Стабильность плавающего слоя и пленок Ленгмюра-Шеффера 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирина / **К. С. Никитин**, Н. Ж. Мамардашвили, А. В. Казак, М. А. Марченкова, Н. В. Усольцева // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ». Сборник тезисов докладов, Иваново, 24–28 апреля 2023 года. – С. 260.

6. **Никитин, К. С.** Стабильность плавающего слоя и пленок Ленгмюра-Шеффера 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина / **К. С. Никитин**, О. В. Мальцева, Н. Ж. Мамардашвили, М. А. Марченкова, Н. В. Усольцева // XII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 18–22 сентября 2023 года. ИХР РАН. Иваново. – С. 85-86.

7. **Никитин, К. С.** Стабильность плавающего слоя и пленок Ленгмюра-Шеффера 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина / **К. С. Никитин**, Н. Ж. Мамардашвили, О. В. Мальцева, А. В. Казак, М. А. Марченкова // «Органические и гибридные наноматериалы» IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых и Вторая молодежная школа для студентов, аспирантов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии», Иваново, 20–23 июня 2023 года. – С. 163-167.

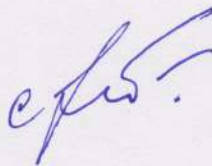
Диссертация Никитина Константина Сергеевича на тему «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» является самостоятельно написанной автором завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основе экспериментальных данных решены задачи установления закономерностей агрегации ряда порфиринов различной структуры на границе раздела фаз воздух/вода, а также получения тонких пленок порфиринов, показывающих высокую сенсорную чувствительность к присутствию серии аналитов

различной природы в газовой и жидкой фазах. Представленные результаты и выводы вносят вклад в развитие физической химии тетрапиррольных макроциклических соединений.

Диссертация Никитина Константина Сергеевича на тему «Надмолекулярная организация и физико-химические свойства порфиринов в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера» рекомендуется к представлению к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, химические науки.

Заключение принято на совместном заседании научного семинара научно-исследовательского отдела 2 и научного семинара «Физическая химия растворов и флюидов» ИХР РАН. Присутствовало на заседании 45 человек. Результаты открытого голосования: «за» – 45, «против» – нет, «воздержались» – нет, протокол № 5 от 03 июня 2025 года.

Председатель совместного заседания научного семинара научно-исследовательского отдела 2 и научного семинара «Физическая химия растворов и флюидов» ИХР РАН



Сырбу Сергей Александрович
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
заведующая лабораторией «Новые материалы на основе макроциклических соединений» ИХР РАН

Секретарь научного семинара «Физическая химия растворов и флюидов» ИХР РАН



Тюнина Елена Юрьевна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ» ИХР РАН

г. Иваново, ул. Академическая, 1
тел. 8(4932)336259
e-mail: adm@isc-ras.ru