ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ ИВАНОВОЙ ВИКТОРИИ НИКОЛАЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18 июня 2025 года № 11

О присуждении Ивановой Виктории Николаевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 19.03.2025 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Иванова Виктория Николаевна, 15 октября 1997 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по июль 2025 г. Иванова Виктория Николаевна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Басова Тамара Валерьевна, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Баннов Александр Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией химической технологии функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»;

Вашурин Артур Сергеевич, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет» в своем **положительном отзыве**, подписанном проректором по исследовательской и проектной деятельности, кандидатом социологических наук Смирновой Инной Николаевной, подготовленном доктором химических наук Усольцевой Надеждой Васильевной, директором Научно-исследовательского института наноматериалов, указала, что диссертационная работа Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по новизне и актуальности полученных результатов, уровню обсуждения и практической значимости, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, а ее автор, Иванова Виктория Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Отзыв заслушан и утвержден на семинаре Научно-исследовательского института наноматериалов (НИИН) ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (протокол № 4 от 21 апреля 2025 года).

Соискатель имеет 24 опубликованные работы, в том числе 17 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 статьей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 76 стр. (9,5 печ. л), личный вклад автора – 7,5 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V., Saraev A.A., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M. 3D, covalent and noncovalent hybrid materials based on 3-phenylcoumarin derivatives and single walled carbon nanotubes as gas sensing layers // Appl. Surf. Sci. – 2020. - V. 504 – 144276. – 8 стр.

2. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Klyamer D.D., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Basova T.V., Durmuş M. A Hybrid Nanomaterial Based on Single Walled Carbon Nanotubes Cross-Linked via Axially Substituted Silicon (IV) Phthalocyanine for Chemiresistive Sensors // Molecules – 2020. – V. 25 – 2073. – 17 стр.

3. Krasnov P.O., Ivanova V.N., Basova T.V. Carbon nanotubes functionalized with zinc(II) phthalocyanines: Effect of the expanded aromatic system and aromatic substituents on the binding energy // Appl. Surf. Sci. – 2021. – V. 574 – 149172. – 7 стр.

4. Ivanova V., Klyamer D., Krasnov P., Kaya E.N., Sinem İ.K., Kostakoglu T., Durmuş M., Basova T. Hybrid materials based on pyrene-substituted metallo phthalocyanines as sensing layers for ammonia detection: Effect of the number of pyrene substituents // Sens. Act. B Chem. – 2022. – V. 375. – 132843. – 13 стр.

5. Şenocak A., Ivanova V., Ganesan A., Klyamer D., Basova T., Makhseed S., Demirbas E., Durmuş M. Hybrid material based on single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine bearing sixteen pyrene moieties as a sensing layer for hydrogen sulfide detection // Dyes Pigm. – 2023. – V. 209 – 110903. – 10 стр.

6. Krasnov P., Ivanova V., Klyamer D., Fedorov A., Basova T. Phthalocyanine-Carbon Nanotube Hybrid Materials: Mechanism of Sensor Response to Ammonia from Quantum-Chemical Point of View // Chemosensors – 2022. – V. 10 – 479. – 13 стр.

7. Gurek A.G., Ivanova V., Klyamer D., Tunç G., Dincer Gurbuz F., Atilla D., Sukhikh A., Basova T Films of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors for ammonia detection // New J. Chem. – 2023. – V. 47. – P. 19633-19645.

8. Ivanova V., Şenocak A., Klyamer D., Demirbas E., Makhseed S., Krasnov P., Basova T., Durmuş M. 3D hybrid materials based on zinc and cobalt phthalocyanine derivatives bearing terminal ethynyl substituents as active layers for chemiresistive gas sensors // Sens. Act. B Chem. – 2024. – V. 398. – 134733. – 11 стр.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило семь отзывов. Все отзывы положительные, 6 – с замечаниями и 1 – без замечаний. Отзывы поступили от:

1. **Васильева Евгения Владимировича**, к.х.н., заведующего Лабораторией фоторезистивных материалов, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв содержит вопросы: «1. В разделе Научная новизна автор приводит фразу: «На примере углеродных нанотрубок с производными пирена и фенилкумарина показано, что гибридные материалы, полученные методом ковалентной функционализации углеродных нанотрубок, обладали большей степенью функционализации и большим сенсорным откликом на аммиак, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации». Не совсем понятно, что автор подразумевает под большей степенью функционализации, как эта степень оценивалась и в каких единицах. 2. В

разделе Гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации SWCNT фталоцианинами цинка и кобальта. Влияние количества пиреновых заместителей на сенсорные свойства гибридных материалов автор обсуждает результаты функционализации углеродных нанотрубок, ссылаясь на данные, приведенные на рис. 2 и рис. 3., однако эти рисунки, приведенные в автореферате, к сожалению, не обладают достаточным качеством, для подтверждения приведенных выводов. 3. Наибольший практический интерес представляют результаты адсорбционно-резистивных сенсорных откликов функционализированных слоев CNT, приведенных на рис. 5, 6, 15, 16 и т.д. Однако автор не приводит данные о воспроизводимости полученных откликов на длительных временных промежутках, что может быть важным при практической реализации полученных результатов».

2. **Ломовой Татьяны Николаевны**, д.х.н., профессора, главного научного сотрудника, заведующего Лабораторией синтеза и реакционной способности металлопорфиринов в растворах, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Отзыв содержит замечание: «Допускаются неточные формулировки, например «являются важным классом неорганических материалов, привлекая...», углеродные трубки «склонны», «функционализации нанотрубок различными классами...», «фталоцианины металлов», «с электронодонорными, так и с электроноакцепторными газами», «ван-дер-ваальсовых контактов», «пиреновых заместителей» вместо пиренилокси-заместителей и далее по тексту».

3. **Зиминова Андрея Викторовича,** к.х.н., доцента Кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, и **Рамша Станислава Михайловича,** д.х.н., профессора, заведующего Кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений, Санкт-Петербургский государственный технологический институт. Отзыв содержит замечания и вопросы: «1. Известно, что введение пиреновых заместителей во фталоцианиновое ядро облегчает связывание УНТ с красителем за счет нековалентных взаимодействий (например, п-п стэкинг взаимодействий). А с какой целью исследовались производные пирена и, тем более, фенилкумарина? Ведь если цель состояла только в «сшивании» УНТ путем азид-алкинового циклоприсоединения, то можно было бы использовать и более доступные диины. 2. Чем обусловлен выбор центральных металлов в комплексах фталоцианинов? 3. На вставке рисунка 3в крайне проблематично увидеть «равномерно распределенные агрегаты из молекул фталоцианина». 4. Проводилось ли измерение толщины слоя гибридного сенсорного материала? Если да, то как контролировалась толщина этого слоя исследовалось ли влияние толщины слоя на сенсорный отклик? 5. Не вполне корректно связывать различие сенсорных свойств

гибридных материалов на основе SWCNT/CoPc-16py и SWCNT/CoPc-1py только с различным количеством пиреновых фрагментов (стр. 12), так как в этих материалах привитые фталоцианины кобальта отличаются не только числом указанных фрагментов, но и по геометрии (симметрично и несимметрично замещенные), типу заместителей (полиэфиры, арилоксигруппы) и линкерным атомам (сера или кислород). 6. С чем связано уменьшение пределов обнаружения аммиака при увеличении количества пиреновых фрагментов в макрогетероцикле?».

4. **Селивановой Галины Аркадьевны**, к.х.н., доцента, старший научный сотрудник Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв содержит следующее замечание: «Сокращение для одностенных углеродных нанотрубок на русском языке понятнее УНТ, но в автореферате приведена калька с английского языка CNT, то же можно сказать и о сокращении для гибридных материалов SWCNT».

5. **Шелковникова Владимира Владимировича,** д.х.н., заведующего Лабораторией органических светочувствительных материалов, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв содержит замечания: «На графиках и в таблице для S_{resp} не указана шкала измерения (%). 2. Стр. 11. «Пределы обнаружения слоев гибридных материалов рассчитывали, как 3σ/m…», видимо, имеется в виду, «Пределы обнаружения концентрации газа-аналита в слоях гибридных материалов рассчитывали, как 3σ/m…». 3. Стр. 12. «Показано, что увеличение количества пиреновых фрагментов в макрокольце CoPc гибридного материала до 16 (SWCNT/CoPc-16py) приводит к уменьшению пределов обнаружения NH3 по сравнению с SWCNT/CoPc-1py в 5 раз (рис. 6в) до 0,01 ppm». На рис. 6в. SWCNT/CoPc-1py не обозначен, для SWCNT/CoPc-16py обозначен уровень обнаружения S_{resp} = 0,1 для 10 ppm NH_3».

6. **Пахомова Георгия Львовича**, к.х.н., старшего научного сотрудника Отдела технологии наноструктур и приборов, Институт физики микроструктур РАН – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН». Отзыв содержит замечание: «С точки зрения химии структурной любой неплоский комплекс – 3D система, а с физической – любой слой толще мономолекулярного – это 3D объект на границе раздела фаз. В автореферате почему-то только CWCNT с линкерами названы 3D материалом (Рис. 7), а скажем 3D агрегаты CoPc-2... 16py (Рис. 1), угадываемые на Рис. 3 – нет, возможно, дело в размерности ковалентных каркасов, которую следует обозначить».

7. **Семеновой Ольги Ивановны**, к.х.н., заведующего Лабораторией физической химии поверхности полупроводников, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Ивановой Виктории Николаевны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области физической химии комплексов фталоцианинатов металлов, а также углеродных наноматериалов, в том числе углеродных нанотрубок. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследования.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

получено 15 гибридных материалов методом ковалентной и нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок молекулами производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина, из них 11 получены и охарактеризованы впервые;

проведено исследование адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоев гибридных материалов на аммиак и сероводород (1-50 ppm);

установлено, что величина сенсорного отклика углеродных нанотрубок с нековалентно связанными фталоцианинами цинка с различным количеством пиреновых заместителей повышается в 5-7 раз с увеличением числа пиреновых заместителей во фталоцианиновом макроцикле от 0 до 4; замена цинка на кобальт в макроцикле фталоцианина с одним пиреновым заместителем приводит к увеличению сенсорного отклика в 3,5 раза;

получены гибридные материалы методом ковалентной функционализации углеродных нанотрубок, предварительно модифицированных азидными группами, по реакции азид-алкинового циклоприсоединения с использованием производных фенилкумарина и пирена, содержащих одну или две (для получения 3D гибридных материалов) терминальные алкинильные группы в молекуле;

установлено, что использованный метод ковалентного присоединения обеспечивает более высокую степень функционализации углеродных нанотрубок производными пирена и фенилкумарина, что приводит к повышению сенсорного отклика материала в 2-6 раз по сравнению с аналогичными материалами, полученными методом нековалентной функционализации;

получено два типа 3D материалов на основе углеродных нанотрубок с фталоцианинами кремния и кобальта или цинка, в которых линкерные группы находились в аксиальных и периферийных положениях фталоцианинового макрокольца соответственно;

выявлена наибольшая чувствительность к аммиаку и сероводороду для слоев 3D гибридного материала с фталоцианином кобальта; расчетный предел обнаружения аммиака составил 0,062 ppm, а сероводорода – 0,018 ppm.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлена зависимость изменения сенсорного отклика на аммиак слоев углеродных нанотрубок с нековалентно связанными фталоцианинами цинка от числа пиреновых заместителей во фталоцианиновом макроцикле;

установлена закономерность изменения сенсорных свойств гибридных материалов в зависимости от типа функционализации углеродных нанотрубок молекулами производных пирена и фенилкумарина;

получены фундаментальные знания о способах синтеза и свойствах новых 3D гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных пирена, фенилкумарина и фталоцианина.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

показана возможность целенаправленного выбора методологии (тип функционализации) и исходных компонентов (полиароматические молекулы) для получения гибридных материалов в качестве активных слоёв с заданными сенсорными свойствами;

показана возможность применения гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и полиароматических молекул в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров для определения низких концентраций аммиака и сероводорода (вплоть до 1-2 ppm) в присутствии диоксида углерода и паров органических растворителей.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Достоверность представленных результатов обеспечена применением комплекса физико-химических методов исследования и высоким методологическим уровнем проведения экспериментов, а также согласованностью с данными исследований других авторов. Публикации по теме работы в высокорейтинговых рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость полученных результатов, их признание мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в получении гибридных материалов и их слоев, а также исследовании их адсорбционно-резистивных сенсорных свойств. Помимо этого, диссертант производил подготовку образов для физико-химических методов анализа и участвовал в обсуждении и интерпретации полученных результатов. Полиароматические молекулы для функционализации углеродных нанотрубок были синтезированы коллегами из

Технического университета г. Гебзе (Турция), однако их идентификация и характеризация были выполнены в ходе совместной работы. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, обработке полученных спектральных и расчетных данных, в обсуждении результатов работы, формулировке выводов, подготовке тезисов докладов. Обобщение полученных данных, подготовка статей по теме диссертации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в работе оба типа материалов, полученные как нековалентной, так и ковалентной модификацией нанотрубок, называются гибридными материалами, тогда как в случае ковалентной модификации рекомендуется термин «композиционный материал».

Соискатель Иванова В.Н. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что термин «гибридные материалы» используется в значении, приведенном в «Словаре нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов» (под редакцией Калюжного С.В.), и подразумевает материал, полученный при взаимодействии его составляющих, формирующих структуру материала, отличающуюся от структуры его составляющих.

На заседании 18 июня 2025 г., протокол № 11, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное получению гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина и исследованию их адсорбционно-резистивных сенсорных свойств, которое вносит существенный вклад в развитие современного материаловедения и расширяет границы применения углеродных наноматериалов в газовых сенсорах, присудить Ивановой Виктории Николаевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 (двадцати трех) человек, из них 6 (шесть) докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23 (двадцать три), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., акад. РАН Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

18 июня 2025 г.

Подпись Федина В.П., Потапова А.С.
Заверяю О.А. Гераськo
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
«18» 06 2025