«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
чл.-корр. РАН
Трифонов Александр Анатольевич

15 октября 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Соколова Максима Римовича **«Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров»**, представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

Современная химическая промышленность и энергетика сталкиваются с научно-технологическим вызовом, связанным с необходимостью перехода к устойчивым источникам энергии и ресурсосберегающим процессам. В этом контексте критическое значение приобретает разработка эффективных и экономически доступных материалов и технологий для преобразования солнечной энергии в химическую, а также создание каталитических систем, способных работать в мягких условиях в водной среде, имитируя принципы действия природных ферментов. Однако традиционные катализаторы зачастую не способны эффективно решать эти задачи в силу низкой селективности, необходимости жестких условий и быстрой дезактивации. Перспективным ответом на эти ограничения стали гибридные наноструктурированные системы, объединяющие свойства неорганических полупроводниковых материалов с фотохимической активностью органических хромофоров, что обеспечивает их более высокую эффективность и возможность тонкой настройки каталитической активности. Именно поэтому столь остро стоит проблема создания гибридных систем с контролируемой молекулярной организацией компонентов, поскольку существующие подходы к их созданию остаются принципиально ограниченными. Традиционные методы гибридизации, основанные на физическом смешении компонентов или хемосорбции хромофоров на неорганических носителях, не позволяют контролировать молекулярную организацию органического компонента, что приводит к агрегационному или контактному тушению возбуждённого состояния хромофоров (например, порфиринов) и резко снижает их полезные фотофизические свойства. При этом механизмы синергетического усиления каталитической активности гибридного материала и его связь с конкретными типами межкомпонентных взаимодействий остаются практически неисследованными, что делает невозможным рациональное предсказание синергетических эффектов и целенаправленное

конструирование гибридных фотокатализаторов с заданными свойствами. Поэтому диссертационная работа Соколова Максима Римовича, посвященная разработке универсальных стратегий синтеза гибридных бифункциональных катализаторов за счет супрамолекулярной интеграции квазидвумерных частиц и органических хромофоров, предотвращающей контактное тушение путем строгой пространственной организации компонентов и позволяющей реализовать синергетическое усиление каталитической активности за счет контролируемых межкомпонентных взаимодействий, представляется безусловно **актуальной и практически значимой**. Работа отличается новизной постановки задачи и способов её решения, внося вклад в развитие более экологичных, ресурсо- и энергосберегающих химических технологий, удовлетворяющих высоким стандартам «зеленой» химии.

Диссертационная работа М.Р.Соколова написана в традиционном стиле и состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 247 источников и списка сокращений. Диссертационная работа изложена на 142 страницах и включает 66 рисунков. Во введении обоснован выбор направления исследований, сформулированы цели и задачи, а также показаны новизна, теоретическая и практическая значимость ключевых результатов данной работы.

В первой главе представлен литературный обзор, который посвящен обсуждению и анализу методов получения и свойств гибридных материалов на основе графеноподобных материалов и органических хромофоров. В этом контексте обсуждаются методические подходы к синтезу низкоразмерных частиц дисульфида молибдена MoS_2 и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ), а также основные подходы к формированию поверхностно-организованных металлорганических каркасов (ПОВМОК). В заключительной части обзора проведен критический анализ возможностей модификации планарных неорганических матриц с помощью органических хромофоров для создания бифункциональных катализаторов.

Вторая глава - экспериментальная часть - содержит подробное описание материалов, оборудования и методов, использованных в данной работе. Подробно описаны методы получения и характеризации как компонентов гибридных систем, так и самих гибридных материалов, дано описание методов исследования биомиметической и фотокаталитической активности, а также протоколам детектирования активных форм кислорода и продуктов фотодеградации. Все экспериментальные работы и спектральные исследования выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных.

Третья глава представляет собой обсуждение результатов работы. В ней подробно описаны и проанализированы получение низкоразмерных частиц MoS_2 и СГ РЗЭ методом жидкофазного расщепления, сборка и самосборка гибридных материалов на их основе, проанализированы физико-химические характеристики полученных новых материалов и их каталитическая активность. Обсуждение результатов последовательно и логично выстроено в единую и цельную структуру. **Научная новизна** полученных результатов не вызывает сомнений.

Автором разработан новый экологичный метод жидкофазного расщепления объемных MoS_2 и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов в горячем

насыщенном растворе 2-метилимидазола. Данный метод позволяет получать химически чистые низкоразмерные частицы толщиной 1–2 молекулярных слоя с узким распределением по латеральным размерам. Полученные таким образом высокодефектные нанолисты СГ РЗЭ, обладающие нескомпенсированным поверхностным зарядом, выступают в роли высокоэффективных допирующих агентов, обеспечивающих перенос отдельных ионов редкоземельных элементов к краевым дефектам MoS_2, а также других неорганических полупроводников, при контактном ультразвук-индуцированном допировании в смешанных водных дисперсиях. Это обеспечивает формирование высокоактивных одноатомных центров и фотосенсибилизацию материалов в видимой области спектра за счет модификации зонной структуры.

М.Р. Соколовым продемонстрирована универсальность метода ион-управляемой нековалентной самосборки ПОВМОК на основе порфиринов и производных перилендиимида на планарных неорганических носителях различной химической природы и полярности, что позволяет предотвращать контактное тушение хромофоров. Особо отметим метод ион-управляемой нековалентной самосборки ПОВМОК на основе тетракарбоксифенилпорфирината цинка и металлокластеров $Zn_2(OAc)_4$, универсальность которого продемонстрирована на частицах различной химической природы и полярности. Полученный гибридный нанозим на основе ПОВМОК и СГ РЗЭ проявляет свойства искусственной фосфатазы и демонстрирует высокую устойчивость в агрессивной кислой среде, превосходя по скорости реакции и глубине конверсии объемные интеркалированные аналоги. Разработанные М.Р. Соколовым методы получения материалов позволили соискателю создать мультимодальный гибридный фотокатализатор ПОВМОК/MoS_2, для которого показана возможность контролируемого переключения механизма фотокатализа (Z-схема, гетеропереход II типа, сенсибилизация I типа) в зависимости от длины волны возбуждения и наличия кислорода в реакционной среде. Для данного материала продемонстрирована возможность селективной генерации синглетного кислорода при облучении видимым светом и каталитическая активность в фотодеструкции ряда органических загрязнителей.

Следует отметить **высокую степень новизны** работы как в отношении стратегического подхода к проблеме получения функциональных гибридных материалов, так и в отношении его реализации. Исследования синтезированных катализаторов и фотокатализаторов и анализ полученных данных проведены с привлечением современных представлений физической и супрамолекулярной химии, фотохимии и катализа. Продемонстрирована принципиальная возможность использования разработанной методики для получения гибридных фотокатализаторов и биомиметиков аналогичного строения на примере материалов с использованием различных хромофоров и планарных матриц. Методами рентгеновской порошковой дифракции, адсорбции азота по методу БЭТ, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии оценены морфология и структура полученных материалов. С помощью ИК- и КР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии изучены механизмы каталитической активности, пути переноса заряда и энергии, а также идентифицированы активные интермедиаты и продукты реакций. **Достоверность** полученных **результатов**, **обоснованность** сделанных **выводов** и заключений не вызывают сомнений.

Несмотря на высокий уровень диссертационной работы, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Почему в качестве модельных субстратов для исследования фотокаталитической активности были выбраны именно родамин 6G и 1,5-дигидроксинафталин? Описание методики исследования фотодеградации этих соединений в разделе 2.3.3 диссертации выглядит неполным: остаётся непонятным, что проделали с отобранными пробами и как из полученных спектральных данных оценивали константы скорости реакции.

2. В работе показано, что фотокаталитическая активность композитов СГ Tb/MoS_2 снижается при повторных циклах из-за агрегации и вымывания компонентов. Какова долгосрочная стабильность и циклический ресурс полученных фотокатализаторов в непрерывных проточных реакциях, и какие подходы к иммобилизации таких материалов на макроскопических подложках могут быть перспективны для их практического применения?

3. Каков точный физико-химический механизм ультразвук-индуцированного допирования, обеспечивающий внедрение именно одноатомных ионов РЗЭ в дефекты решетки, а не формирование кластеров или поверхностных фаз, и как можно количественно оценить долю таких одноатомных центров в общем объеме допированного материала?

4. Ограничивается ли биомиметическая активность гибридов ПОВМОК/СГ РЗЭ исключительно кислыми средами (pH 2.7), и какова перспектива их модификации для работы в нейтральных или физиологических условиях, что значительно расширило бы потенциал их применения в биомедицине и экологическом мониторинге?

Высказанные **замечания**, а также обнаруженные в тексте диссертации опечатки и неточности, носят преимущественно дискуссионный и редакционный характер и **не снижают значимости диссертационной работы и общей положительной оценки** диссертации диссертационной работы М.Р. Соколова. В целом диссертация является завершенным научным исследованием, вносящим заметный вклад в область разработки гибридных систем и изучения их функциональности в качестве материалов для гетерогенного катализа и фотокатализа и могут быть рекомендованы к использованию в МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИРЭА – Российском технологическом университете и в ряде других организаций науки и высшего образования.

Полученные результаты опубликованы в 32 печатных работах, в т.ч. 5 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также включенных в международные библиографические базы данных Scopus/Web of Science, и 27 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации полно и правильно отражает её содержание.

Диссертация Соколова Максима Римовича является завершенной научно-квалификационной работой, так как в ней решена актуальная научная задача - поиск метода супрамолекулярной интеграции квазидвумерных частиц и органических хромофоров, предотвращающего контактное тушение путем строгой пространственной организации компонентов в гибридном фотокатализаторе и позволяющего реализовать синергетическое усиление каталитической активности за счет контролируемых

межкомпонентных взаимодействий компонентов на наномасштабе. По своей актуальности, новизне, практической значимости и обоснованности результатов диссертационная работа Соколова Максима Римовича «Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров» полностью соответствует критериям, установленным п. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 18.07.2026), и **паспорту специальности** 1.4.4. Физическая химия в пунктах: 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов, а её автор, Соколов Максим Римович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании совместного коллоквиума лабораторий Гидридов металлов и Фотоактивных супрамолекулярных систем Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук 09 октября 2026 г. (протокол № 10).

Главный научный сотрудник
лаборатории Гидридов металлов
(Отдел металлоорганических соединений)
ИНЭОС РАН,
доктор химических наук
(специальность 02.00.08, 02.00.04),
профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна
12 октября 2026 г.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1,
телефон: +7-499-135-6166,
e-mail: larina@ineos.ac.ru
Сайт: https://ineos.ac.ru/

Подпись д.х.н. Н.В. Белковой заверяю:
Ученый секретарь ИНЭОС РАН
к.х.н. Е.Н. Гулакова