ОТЗЫВ

научного руководителя на научно-квалификационную работу (диссертацию) аспиранта ИФХЭ РАН Соколова Максима Римовича «Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров», специальность 1.4.4 – «Физическая химия».

Диссертационная работа Соколова М.Р. посвящена разработке стратегий получения новых гибридных материалов для гетерогенного фотокатализа в водной среде, что является актуальным направлением современной физической химии, обусловленным необходимостью перехода химической промышленности на устойчивые источники энергии и ресурсосберегающие процессы. Особое значение приобретают материалы, способные конвертировать солнечную энергию видимой части спектра в химическую работу для регенерации водных источников от загрязнителей, конверсии углекислого газа, расщепления воды и экологичного химического синтеза. Наиболее востребованным классом наноструктурированных систем для этих задач являются гибридные материалы на основе низкоразмерных коллоидных частиц, таких как оксид графена, дисульфид молибдена и слоистые гидроксиды редкоземельных элементов, и органических поли- и макроциклических хромофоров. Хемосорбция хромофоров на поверхность низкоразмерных частиц не обеспечивает контроля над пространственной организацией монослоев, что приводит к контактному тушению триплетного состояния порфиринов и ингибированию генерации синглетного кислорода. Решением является упорядочение хромофоров в координационные каркасные структуры на поверхности графеноподобных частиц, что позволяет избежать неконтролируемого контакта с поверхностью и обеспечить оптимальные условия для переноса энергии и заряда между компонентами. Важной особенностью гибридных материалов на основе координационных каркасов порфирина является их потенциальная мультимодальность, позволяющая также выступать в роли рецепторных слоёв для селективного разделения, сенсорики и биомиметического катализа. Создаваемые на их основе искусственные нанозимы сочетают высокую каталитическую активность природных ферментов с устойчивостью и доступностью синтетических материалов, что открывает широкие возможности для их применения в химической промышленности, медицине и создании абиогенных миметических устройств. При этом крайне важным, но практически неизученным аспектом функциональной активности гибридных материалов является синергия свойств, выражающаяся в неаддитивном усилении активности или появление новых механизмов. Большинство работ ограничивается эмпирической констатацией факта наблюдения синергии, а механизмы ее возникновения, её связь с межкомпонентными взаимодействиями и возможность рационального предсказания таких эффектов остаются неисследованными. Таким образом, гибридизация органических хромофоров с поверхностью низкоразмерных неорганических носителей может открыть путь к созданию нового класса

бифункциональных катализаторов, сочетающих высокую фотокаталитическую активность в видимом диапазоне со свойствами искусственных ферментов-нанозимов. В связи с этим поиск универсальных подходов к получению таких гибридных систем и расширение знаний о механизмах синергетического поведения являются актуальными задачами физической химии, решение которых необходимо для рационального конструирования и практического применения этих материалов.

Новизна и теоретическая значимость настоящей диссертационной работы состоят в развитии фундаментальных представлений о методах получения, строении и свойствах гибридных систем на основе низкоразмерных коллоидных частиц графеноподобных соединений и органических поли- и макроциклических хромофоров. Разработанный метод нековалентной самосборки позволяет получать на поверхности графеноподобных планарных наночастиц организованные каркасные структуры на основе порфиринов и координириующих металлокластеров ацетата цинка с идентичным мотивом упаковки, вне зависимости от их химических свойств и степени лиофильности. Подобная организация хромофоров в гибридных системах обеспечивает синергетическое поведение компонентов. Синергия нанозима-биомиметика на основе редкоземельного гидроксида проявляется благодаря взаимной стабилизации компонентов и их сокаталитическом действии, а в гибридном фотокатализаторе на основе дисульфида молибдена реализуется мультимодальный переключаемый режима фотокатализа в зависимости от условий фотовозбуждения и наличия в системе кислорода, выступающего в роли окислителя. Кроме того, в случае совместной эксфолиации низкоразмерных графеноподобных частиц двух типов был установлен механизм усиления фотокаталитической активности в результате механохимического допирования, связанный с образованием реакционно-активных одноатомных центров Tb(IV) и Eu(II) в результате разделения фотоиндуцированных экситонов.

Причем этот путь от начала до конца был пройден самим М.Р. Соколовым. Впервые в его работе разработан универсальный подход к получению водных дисперсий химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с узким распределением размеров методом жидкофазного расщепления в водном растворе 2-метилимидазола. Обнаружен и обоснован эффект механохимического допирования полупроводниковых нанолистов ионами редкоземельных элементов при смешанной эксфолиации, сам по себе сообщающий нанополупроводникам фотокаталитическую активность в видимой области. Доказана универсальность метода ион-управляемой нековалентной самосборки поверхностно-организованных металлоорганических каркасов производных порфрина на планарных матрицах вне зависимости от их химической природы. Впервые получен биомиметический катализатор со свойствами нанозима, выступающий аналогом природной фосфатазы, и создан мультимодальный гибридный

фотокатализатор, способный к контролируемому переключению механизма фотокатализа в зависимости от длины волны возбуждения и присутствия кислорода в реакционной среде.

Среди наиболее важных результатов работы следует отметить следующие. Метод жидкофазной эксфолиации в горячем насыщенном растворе 2-метилимидазола служит универсальной синтетической стратегией получения химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с узким распределением латеральных размеров, оптимальных для самосборки координационных каркасов хромофоров на их поверхности. При смешанной эксфолиации редкоземельных гидроксидов и нанополупроводниковых матриц происходит механохимическое допирование в результате контакта наночастиц, что приводит к внедрению одноатомных центров $РЗЭ^{3+}$ в кристаллические дефекты решетки матрицы и проявлению фотокаталитиечской активности в видимой области. Ион-управляемая нековалентная самосборка выступает универсальной синтетической стратегией для получения гибридных систем на основе полученных низкоразмерных неорганических частиц и функционализированных органических хромофоров, включая порфиринаты цинка. Использование универсального координирующего металлокластера ацетата цинка позволяет формировать аналогичные структуры координационных каркасов порфирина на графеноподобных частицах различной природы: нанолистов оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ. Предложенная стратегия позволяет предотвратить контактное тушение хромофоров в гибриде и реализовать безызлучательный резонансный перенос энергии по механизму Фёрстера, что обеспечивает мультимодальность механизма разделения фотоиндуцированного заряда в гибриде на основе дисульфида молибдена в зависимости от длины волны возбуждения, а также от присутствия кислорода в реакционной среде. Эффективное взаимодействие между компонентами гибрида также обеспечивает проявление биомиметической активности в материале на основе редкоземельного гидроксида, выступающего в качестве нанозима – аналога природной фосфатазы. Синергетические эффекты в полученных гибридах обусловлены межкомпонентными взаимодействиями на наномасштабе, что обеспечивает совместную катлитическую активность металлокомплексов хромофора и металлоцентров РЗЭ в нанозиме-биомиметике и возникновение конкурирующих путей разделения заряда и переноса энергии в гибридном фотокатализаторе. Полученные гибридные фотокатализаторы могут выступать основой для разработки высокоэффективных технологий очистки сточных вод от токсичных загрязнителей, а также могут применяться для создания антисептических покрытий. Синтезированный гибрид-биомиметик, выступающий в роли искусственной фосфатазы, открывает перспективу разработки материалов для обеспечения цикла абиотического гликолиза.

Соколов М.Р. выполняет научную работу в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН - в лаборатории физической химии супрамолекулярных систем с ноября 2017 г, в лаборатории биоэлектрохимии с июля 2020 г, и проходит обучение в аспирантуре ИФХЭ РАН с сентября 2022 г. За время работы он проявил себя настойчивым, трудолюбивым, коммуникабельным, творчески мыслящим, технически грамотным сотрудником. Следует отметить желание и способность Соколова М.Р. использовать приобретенные в процессе обучения теоретические знания и практические навыки для получения и интерпретации результатов экспериментальных исследований.

Результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных изданиях, статьях в журналах (Advanced Functional Materials, Applied Surface Science, Applied Materials & Interfaces, Journal of Composites Science, Colloid and Interface Science Communications), входящих в список ВАК. Результаты работы неоднократно докладывались на отечественных и международных конференциях и семинарах. Исследования, проводимые Соколовым М.Р., включены в Грант РНФ.

Считаю, что работа Соколова М.Р. удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, и заслуживает, как и ее исполнитель, присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории биоэлектрохимии
Института физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Калинина Мария Александровна

23 июня 2026 г.

Подпись руки Калининой М.А.,удостоверяю
Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН

Варшавская Ираида Германовна