ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Соколова Максима Римовича «Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Актуальность темы. Актуальность диссертационного исследования связана с необходимостью создания высокоэффективных фотокатализаторов широкого спектра действия, функционирующих в рамках принципов «зеленой химии». Разработка систем, способных использовать энергию солнечного света в водных средах, востребована для усовершенствования технологий очистки природных ресурсов от стойких синтетических загрязнителей, а также для создания альтернативных антисептических и антибактериальных средств.

Традиционные подходы к получению подобных катализаторов часто ограничены сложными условиями синтеза или неконтролируемым тушением активности оптических компонентов при их совмещении с неорганическими носителями. Использование методов супрамолекулярной химии для направленного конструирования органо-неорганических гибридов открывает возможности для точного регулирования электронных свойств материалов, что определяет научную и практическую значимость диссертационной работы, посвященной решению указанных задач.

Целью диссертационной работы является разработка методов супрамолекулярной самосборки гибридных катализаторов на основе низкоразмерных планарных частиц (дисульфида молибдена, оксида графена, диоксида титана и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов), допированных редкоземельными элементами или модифицированных органическими хромофорами (порфиринатом цинка и производными перилендиимида), а также выявление физико-химических механизмов синергетического эффекта в их каталитической и фотокаталитической активности.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа имеет классическую структуру, изложена на 142 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов), заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 247 наименований. Иллюстративный материал представлен 66 рисунками и 2 таблицами.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы его цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту. В первой главе представлен детальный анализ мировых научных достижений в области двумерных гибридных материалов, металлорганических каркасов и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов. Проведено систематическое сопоставление существующих способов получения низкоразмерных матриц дисульфида молибдена и оксида графена. В заключении к обзору аргументированно обоснована необходимость разработки универсальных подходов к супрамолекулярной модификации подобных гетерогенных систем, что логично определяет цели и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава диссертации посвящена описанию материалов, оборудования и экспериментальных методик. Автор приводит подробные и воспроизводимые методы синтеза неорганических матриц: нанолистов дисульфида молибдена, слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, а также их композитов с оксидом графена и диоксидом титана. Детально описаны методики получения гибридных материалов на основе пористых металлоорганических каркасов. Описаны методики оценки функциональных свойств разработанных систем. В данной главе представляет корректные методики исследования биомиметической и фотокаталитической активности, включая тесты на фотодеградацию, оценку выживаемости бактерий и детектирование активных форм кислорода.

В третьей главе приведены результаты исследования полученных систем от этапа синтеза до определения структуры, характеристики функциональных свойств и установления механизма действия. Методами АСМ и ПЭМ подтверждено формирование монослойных нанолистов дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов в процессе их ультразвукового жидкофазного расщепления в растворах 2-метилимидазола. Изучены особенности ультразвук-индуцированного контактного допирования полупроводниковых нанолистов ионами редкоземельных элементов. Описано применение стратегии ион-управляемой нековалентной самосборки порфириновых каркасов и производных перилендиимида на неорганических носителях. Рассмотрены физико-химические механизмы синергизма компонентов в полученных материалах. Показано, что гибрид ПОВМОК/СГ РЗЭ проявляет свойства искусственной фосфатазы, а система ПОВМОК/MoS_2 активна в генерации активных форм кислорода, применяемой для фотодеградации токсичных соединений и антимикробной обработки.

Диссертационная работа завершается заключением и семью научно обоснованными выводами. Представленные выводы логичны, полностью подтверждаются значительным объемом экспериментальных данных, воспроизводимостью разработанных методик и обоснованностью сформулированных положений.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, а также соответствует ее основным положениям и выводам.

Научная новизна и практическая значимость. В ходе работы выполнен значительный объем исследований и получен ряд новых гибридных материалов. В исследовании предложено использование насыщенного водного раствора 2-метилимидазола для жидкофазного расщепления дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, что позволило получить одно- и двухслойные нанолисты. В работе показано, что при смешивании таких гидрозолей под действием ультразвука происходит контактное допирование, при котором отдельные атомы тербия и европия встраиваются в дефекты кристаллической решетки полупроводника, обеспечивая поглощение видимого света. Разработанная супрамолекулярная стратегия сборки металлорганических каркасов на полученных матрицах позволила защитить органические хромофоры от тушения люминесценции, а также получить стабильные катализаторы и биомиметические ферменты. Синтезированные нанозимы проявили устойчивость в кислых средах и способность изменять механизмы фотокатализа в зависимости от условий освещения.

Практическая значимость работы заключается в создании основы для разработки экологичных катализаторов для очистки сточных вод, а также для производства антисептических покрытий.

Достоверность полученных результатов обоснована применением комплекса современных физико-химических методов исследования. Для определения структуры и характеристики материалов в работе использованы рентгеновская порошковая дифракция, спектроскопия КР и ИК, масс-спектрометрия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский анализ, а также атомно-силовая и конфокальная флуоресцентная микроскопия. Изучение оптических и термических свойств проводилось методами электронной и флуоресцентной спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на 27 всероссийских и международных конференциях. Содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты, что подтверждает полноту изложения и надежность полученных результатов.

Достоинства диссертационной работы. Работа написана качественно и оставляет положительное впечатление. В ней предложено много удачных решений. Прежде всего, привлекает способ расщепления пластин в растворе 2-метилимидазола, который позволил получить чистые нанолисты. Отлично продумана методика допирования дисульфида молибдена редкоземельными элементами путем простого смешивания компонентов под ультразвуком. Также логично выглядит идея закреплять органические хромофоры на поверхности листов с помощью ацетата цинка. Наконец, заслуживает внимания большой набор современных физических методов исследования, что позволило автору детально изучить свойства всех полученных материалов.

При общем исключительно положительном впечатлении от диссертационного исследования в ходе ознакомления с текстом возникли некоторые **вопросы и замечания**, имеющие преимущественно дискуссионный и редакционный характер.

1. Диссертантом предложен способ эксфолиации пластинчатых структур путем их обработки водным раствором 2-метилимидазола. В этой связи интересно узнать, изучал ли автор возможность использования других соединений для жидкофазного расщепления, например, алифатических или ароматических аминов, гидроксидов металлов.

2. На рисунке 15 сопоставлены спектры фотолюминесценции водного гидрозоля СГ РЗЭ и их органозоля в гексане, стабилизированного додецилсульфатом натрия. Спектры имеют существенные отличия, причем в случае органозоля некоторые характерные полосы испускания ионов лантаноидов не фиксируются. Не мог бы диссертант пояснить столь заметное влияние микроокружения и природы растворителя на оптические свойства нанолистов.

3. В работе отмечается, что дисперсии нанолистов дисульфида молибдена обладают высокой седиментационной стабильностью в водных средах. За счет каких факторов обеспечивается эта устойчивость? Измерялся ли диссертантом дзета-потенциал полученных пластин, и не обусловлена ли стабильность коллоида

адсорбцией ионов из раствора, учитывая, что молекулы 2-метилимидазола в финальных образцах отсутствуют?

4. При обсуждении кинетики деградации родамина 6G диссертант использует модель псевдопервого порядка. Однако представленные на рисунке 22 зависимости в полулогарифмических координатах имеют выраженный нелинейный профиль с изломом на двадцатой минуте эксперимента, когда в растворе остается еще около половины исходного красителя. С чем связано такое торможение реакции и каким именно образом проводилась реактивация катализатора между рабочими циклами. Представляется, что для более точного анализа кинетики автору следовало увеличить количество экспериментальных точек в первые двадцать минут процесса.

5. Из работы видно, что пористый гибрид ОГ/$Zn(OAc)_2$/glu-ПДИ еще до включения света адсорбирует значительное количество красителя. Возникает вопрос, как автор разделял чистую адсорбцию и реальное разрушение красителя под действием света, и проводились ли контрольные темновые опыты на протяжении всего времени эксперимента.

6. На странице 84 приведено утверждение о том, что фотоиндуцированные превращения ДГН, протекающие при участии гибридов, осуществлялись через окисление исходного соединения и последующее восстановление продуктов реакции. Данная формулировка представляется не вполне корректной, поскольку процесс фотокаталитического разрушения под действием радикалов обычно носит глубокий каскадный окислительный характер. Хотелось бы прояснить, о каком именно последующем восстановлении идет речь, и какие продукты реакции подвергались этому процессу.

7. В тексте диссертации встречаются опечатки, пропуски и неудачные выражения.

Указанные вопросы и замечания имеют преимущественно дискуссионный характер, направлены на уточнение деталей исследования и ни в коем случае не ставят под сомнение научную обоснованность, высокую ценность и достоверность полученных результатов. Диссертационная работа Соколова Максима Римовича выполнена на высоком научном уровне, построена логично и заслуживает положительной оценки.

Заключение

Все вышесказанное позволяет заключить, что диссертационная работа Соколова Максима Римовича ««Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров», по актуальности, научной новизне, по важности поставленных задач и уровню их решения, теоретической и практической значимости полученных результатов, логичности и обоснованности выводов отвечает критериям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Соколов Максим Римович заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:
Доктор химических наук (02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
E-mail: az@iopc.ru; Тел.: 8(843)2727394

Альбина Юлдузовна Зиганшина

Адрес организации:
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
420088, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8
E-mail организации: arbuzov@iopc.ru; Тел. организации: 8(843)2739365

Дата составления отзыва «13» октября 2026 г.

Подпись Зиганшиной А.Ю.
ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ПРОТОКОЛА И ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА
«13» 10 2026 г.