Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)
ДИССОВЕТ ПО ЗАЩИТЕ ДОКТОРСКИХ И КАНДИДАСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ 24.1.141.03
ПРИ ИНСТИТУТЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА РАН

«УТВЕРЖДАЮ»
директор Института, член-корреспондент РАН
доктор химических наук

А.К. Буряк

Выписка из протокола заседания диссертационного совета 24.1.141.03
№ 18 от 05 ноября 2026 года

Присутствовали:

Председатель заседания, заместитель председателя совета, профессор, доктор физико-математических наук А. А. Фомкин (1.4.1.),
ученый секретарь, кандидат химических наук Т.Р. Асламазова (1.4.4.),
доктор химических наук В.В. Арсланов (1.4.4.),
доктор химических наук член-корреспондент РАН А.К. Буряк (1.4.4.),
доктор химических наук член-корреспондент РАН Я. З. Волошин (1.4.1.),
доктор химических наук О. В. Дементьева (1.4.4.),
кандидат химических наук В. В. Душик (2.6.9.),
доктор химических наук профессор РАН М. А. Калинина (1.4.4.),
доктор химических наук Г. В. Лисичкин (1.4.4.),
доктор физико-математических наук В.А. Ломовской (1.4.4.),
доктор химических наук член-корреспондент РАН А. Г. Мартынов (1.4.1.),
доктор химических наук А. И. Маршаков (2.6.9.),
доктор химических наук А. А. Некрасов (1.4.4.),
доктор химических наук В. А. Сафонов (2.6.9.),
доктор химических наук С.Л. Селектор (1.4.4.),
доктор физико-математических наук А. Р. Тамеев (1.4.4.),
доктор физико-математических наук Л. И. Трахтенберг (1.4.4.),
доктор физико-математических наук Д. Л. Тытик (1.4.4.),
доктор физико-математических наук А. А. Фомкин (1.4.4.),
доктор химических наук А. Я. Фридман (1.4.1.),
доктор физико-математических наук А. Н. Ходан (1.4.4.)

ПОВЕСТКА: защита диссертации младшего научного сотрудника лаборатории биоэлектрохимии **Соколова Максима Римовича** «Гибридные бифункциональные катализаторы на основе низкоразмерных частиц и органических хромофоров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия (химические науки).

Научный руководитель – главный научный сотрудник лаборатории биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, доктор химических наук (1.4.4.), профессор РАН **Калинина Мария Александровна**.

СЛУШИЛИ: доклад Соколова М. Р.

В дискуссии участвовали: д.х.н, г.н.с Сафонов В.А., д.х.н зав.лаб. Дементьева О.В., член-корр. РАН д.х.н г.н.с Мартынов А.Г., Селектор С.Л.,д.фм.н в.н.с Ходан А. Н., д.фм.н зав.лаб. Фомкин А. А., д.фм.н г.н.с Тамеев А. Р., к.х.н с.н.с Кройтор А.Н.(ИФХЭ РАН)

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

(1) доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий **Павел Сергеевич Постников** (ФГАОУ ВО «Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет»);
(2) доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов **Альбина Юлдузовна Зиганшина** (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» **дали положительные отзывы по диссертации.**

Ученый секретарь оглашает **положительные отзывы** от ведущей организации (ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН) и на автореферат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ СОКОЛОВА М. Р. «ГИБРИДНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ» по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (химические науки)

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработан новый метод получения водных дисперсий химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена MoS_2 и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) толщиной 1–2 молекулярных слоя с узким распределением латеральных размеров жидкофазным расщеплением в насыщенном водном растворе 2-метилимидазола.

Установлено, что ультразвук-индуцированное допирование нанолистов MoS_2 слоистыми гидроксидами тербия и европия (СГ Tb и СГ Eu) обеспечивает внедрение атомов Tb и Eu в дефекты кристаллической структуры полупроводниковой матрицы, что способствует снижению рекомбинации экситонных пар. Выявлено, что композит СГ Tb/MoS_2 проявляет фотокаталитическую активность в видимой области спектра в модельной реакции фотодеструкции родамина 6G благодаря модификации зонной структуры и образованию высокоактивных окислительных центров Tb(IV) в результате разделения заряда между валентной зоной MoS_2 и 4f-уровнями Tb(III).

Впервые продемонстрирована универсальность метода ион-управляемой нековалентной самосборки для получения гибридных систем на основе функционализированных органических хромофоров, включая порфиринаты цинка, и низкоразмерных неорганических частиц различной химической природы: нанолистов оксида графена, дисульфида молибдена MoS_2 и СГ РЗЭ.

Доказано, что координационное связывание через металлокластеры ацетата цинка $Zn_2(OAc)_4$ предотвращает агрегацию хромофоров, обусловленную π-π-стекингом, в гибридах на основе нанолистов оксида графена и производных диимида перилентетракарбоновой кислоты и обеспечивает увеличение эффективности фотокатализа в модельной реакции фотодеструкции 1,5-дигидроксинафталина до одного порядка по сравнению с композитами, полученными методом прямого соосаждения.

В полученном гибриде ПОВМОК/MoS_2 обнаружен безызлучательный резонансный перенос энергии по механизму Фёрстера. Подтверждено, что пространственная организация плёнок МОК (ПОВМОК) препятствует контактному тушению возбуждённого триплетного состояния порфирина. Установлено, что сочетание этих факторов обеспечивает возможность реализации нескольких механизмов разделения фотовозбуждённого заряда в гибриде ПОВМОК/MoS_2.

Получен новый гибридный катализатор-биомиметик (нанозим) ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы, который превосходит по степени конверсии и скорости реакции каталитического гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата аналогичный материал ПОВМОК/СГ РЗЭ, полученный методом анионообменной интеркаляции в объёмный кристалл СГ РЗЭ. Установлено, что эффективность нанозима ПОВМОК/СГ РЗЭ определяется большей доступностью каталитических центров, при этом деградация гибридной структуры в процессе каталитической реакции предотвращается вследствие взаимной синергетической стабилизации компонентов гибридного материала.

Выявлено, что синергетические эффекты в каталитической и фотокаталитической активности двойных гибридов ПОВМОК/MoS_2 и ПОВМОК/СГ Tb обусловлены их строением, которое обеспечивает эффективные взаимодействия между компонентами на наномасштабе. Подтверждено, что это приводит к совместному каталитическому действию металлокомплексов ПОВМОК и металлоцентров матрицы РЗЭ в каталитическом процессе в гибриде ПОВМОК/СГ РЗЭ. В гибриде ПОВМОК/MoS_2 возникают конкурирующие пути разделения фотоиндуцированного заряда и переноса энергии между компонентами в процессе фотокатализа.

Научная новизна обоснована тем, что: разработан новый метод получения водных дисперсий низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов методом жидкофазного расщепления в водном растворе 2-метилимидазола, обеспечивающий получение нанолистов высокой химической чистоты, толщиной 1–2 молекулярных слоя с латеральными размерами 30-60 нм.

Впервые обнаружен эффект ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых нанолистов ионами редкоземельных элементов при смешивании гидрозолей. Установлено, что в отличие от традиционного осаждения ионов РЗЭ из растворимых солей, метод обеспечивает направленную миграцию атомов Tb(III) и Eu(III) в дефекты решётки полупроводника на уровне отдельных атомов и позволяет индуцировать фотокаталитическую активность в видимой области даже у полупроводников, не поглощающих видимый свет.

Продемонстрирована универсальность метода ион-управляемой нековалентной самосборки идентичных поверхностно-организованных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) на основе тетракарбоксифенилпорфирината цинка и металлокластеров $Zn_2(OAc)_4$ на поверхности низкоразмерных частиц различной химической природы и полярности. Доказано, что предложенная стратегия надежно предотвращает контактное тушение хромофоров в гибридной системе, в отличие от ранее известных подходов к гибридизации, основанных на хемосорбции или π-π-стекинге.

Получен первый известный нанозим на основе ПОВМОК и СГ РЗЭ, аналог природной фосфатазы, катализирующий кислотный гидролиз органических фосфатов, демонстрирующий высокую устойчивость в агрессивной кислой среде и сохраняющий активность в течение нескольких каталитических циклов. Выявлено, что низкоразмерная дисперсная матрица СГ РЗЭ, в отличие от объёмной анионообменной матрицы, обеспечивает более высокую глубину конверсии и скорость реакции благодаря большей доступности каталитических центров.

Впервые создан мультимодальный гибридный фотокатализатор ПОВМОК/MoS_2 с контролируемым переключением механизма фотокатализа между тремя режимами в зависимости от длины волны возбуждения и присутствия кислорода в реакционной среде. Продемонстрировано, что предложенная гибридная структура сохраняет фотохимическую активность в фотодеструкции ряда органических поллютантов и обеспечивает селективную генерацию синглетного кислорода при облучении видимым светом, что придает материалу антибактериальную активность.

Теоретическая значимость данной работы состоит в развитии фундаментальных представлений о методах получения, строении и свойствах гибридных катализаторов на основе низкоразмерных частиц графеноподобных соединений и органических поли- и макроциклических хромофоров и обоснована тем, что разработанный метод нековалентной самосборки позволяет получать организованные структуры порфириновых ПОВМОК с идентичным мотивом упаковки за счёт координационных взаимодействий с поверхностью графеноподобных планарных наночастиц. Доказано, что строение полученных ПОВМОК определяется упаковкой якорного слоя металлокластера и геометрией планарных неорганических носителей и не зависит от их химических свойств и степени лиофильности. Изучен механизм синергетического действия компонентов в структуре гибридного катализатора-биомиметика на основе СГ РЗЭ и порфирина. Показано, что оно определяется взаимной стабилизацией компонентов. Выявлено влияние степени дисперсности неорганической матрицы на глубину конверсии и скорость протекания каталитической реакции. Обнаружен механизм усиления фотокаталитической активности нанокомпозитов на основе дисульфида молибдена и СГ РЗЭ, полученных методом ультразвук-индуцированного допирования, связанный с образованием реакционно-активных одноатомных центров Tb(IV) и Eu(II) в результате разделения фотоиндуцированных экситонных пар. Для полученного материала на основе порфирина и дисульфида молибдена установлен

механизм управляемого переключения режима фотокатализа в зависимости от условий фотовозбуждения и наличия в системе кислорода, выступающего в роли окислителя.

Практическая значимость работы заключается в разработке универсального синтетического подхода к получению семейства новых гибридных бифункциональных катализаторов, проявляющих свойства как искусственных ферментов-биомиметиков, так и фотокатализаторов с активностью в видимой области. Полученные материалы с фотокаталитической активностью могут служить основой для разработки высокоэффективных технологических процессов очистки сточных вод от токсичных загрязнителей, в том числе фосфорорганических соединений и органических красителей, а также могут быть применены при создании антисептических покрытий. Синтезированный гибрид-биомиметик, выступающий в роли искусственной фосфатазы, открывает перспективу разработки материалов для обеспечения цикла абиотического гликолиза.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, т.е. с получением обладающих новизной результатов) использованы физико-химические методы исследования для анализа строения гибридных систем, для определения механизма усиления фотокаталитической активности в результате ультразвук-индуцированного допирования низкоразмерных полупроводниковых частиц ионами редкоземельных элементов, для установления механизмов действия гибридных катализаторов-биомиметиков и фотокатализаторов и определения кинетических параметров каталитических реакций.

Достоверность результатов подтверждается совокупностью и согласованностью экспериментальных и расчетных данных о структуре и свойствах гибридных систем, полученных с помощью комплекса современных физико-химических методов и теоретических подходов.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, связанных с разработкой и оптимизацией методов получения гибридных систем, проведен синтез исходных неорганических наночастиц, анализ и интерпретация данных по характеризации структуры и свойств всех полученных гибридных систем, проведено исследование их фотокаталитической активности, изучена кинетика реакций фотодеструкции водных растворов модельных субстратов при фотовозбуждении в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, изучена кинетика биомиметической реакции гидролиза фосфорорганических эфиров в присутствии гибридных искусственных ферментов на основе объемных и низкоразмерных неорганических носителей, составлены общие схемы путей каталитических и фотокаталитических процессов и их механизмов, обобщены и описаны результаты полученных экспериментальных данных.

Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также включенных в список Scopus/Web of Science и в 27 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Соколова М. Р. соответствует п. п. 9–14 «Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842 и последующих нормативных документов ВАК РФ, и критериям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (химические науки). Она является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научно-практическая задача: разработка универсальной стратегии супрамолекулярной самосборки гибридных катализаторов на основе органических хромофоров и низкоразмерных планарных частиц.

На заседании 05 ноября 2026 года диссертационный совет принял **решение присудить СОКОЛОВУ МАКСИМУ РИМОВИЧУ** ученую степень **кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.** При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 14 членов по специальности, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 21, против - нет, недействительных - нет.

Председатель диссертационного совета, академик РАН — А.Ю. Цивадзе

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук — Т.Р.Асламазова

05 ноября 2026 года