

ОТЗЫВ

официального оппонента **Курзиной Ирины Александровны** на диссертационную работу

Свиридовой Елизаветы Витальевны

на тему: «Физико-химические основы функционализации поверхностей углеродных материалов и дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к фундаментальным аспектам применения»

по специальности 1.4.4 – Физическая химия

на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Актуальность избранной темы

Одним из главных прорывов в науке поверхностей в последние годы стало широкое использование углеродных материалов для дизайна различных функциональных композитов и устройств. Кроме того, широкая вариативность форм углеродных материалов позволяет конструировать устройства для применения в различных областях науки и наукоемких технологий, охватывая области от электроники и катализа до биомедицины. В то же время исследования в данной области породили открытия и других представителей 2D материалов, среди которых наиболее близкими к непосредственному применению на сегодняшний день являются дихалькогениды переходных металлов. Наличие полиморфизма структуры делает их крайне перспективными для таких областей науки, как электроника, катализ и оптика. Однако, рациональное использование функциональных материалов в определенных областях может быть достигнуто только при точной настройке характеристик материалов. В свою очередь, одним из инструментов для решения данной задачи является функционализация поверхностного слоя материалов, оказывающая существенное влияние на химический состав и структуру поверхности, предоставляя новые возможности для целенаправленного использования материалов. Так, например, модификация поверхности позволяет внедрять специфичные группы для создания антибактериальных агентов и высокочувствительных сенсоров, улучшения биосовместимости медицинских изделий, и повышения емкостных характеристик материалов для систем хранения энергии.

Однако, несмотря на активные исследования в данной области, новые задачи в областях наукоемких технологий требуют создания новых методов функционализации или расширения области применимости существующих методов. В связи с этим, рассматриваемое диссертационное исследование, посвященное поиску новых методов функционализации поверхностей углеродных наноматериалов и дихалькогенидов металлов и исследованию потенциала применения данных методов, приобретает особую актуальность.

Научная новизна

Представленная работа представляет собой междисциплинарное исследование и несомненно, отличается **высокой научной новизной**. Впервые был применен метод диазониевой модификации для углеродных материалов - углеродных квантовых точек - для оптимизации антибактериальной активности материалов. Дополнительно, изучен и показан механизм активности углеродных квантовых точек как функция поверхностных групп. Интересным является доказанная принципиальная возможность ковалентной модификации восстановленного оксида графена и порошка сульфида молибдена аринами в ходе циклоприсоединения именно в мягких условиях при комнатной температуре. Отмечено, что данный метод модификации поверхностей является низкодефектным, что открывает возможности для широкого использования метода для дизайна электродных материалов. Новые важные результаты получены автором при изучении методов арилирования тонких пленок MoTe_2 с использованием иодониевых солей в качестве альтернативы широко используемым диазониевым солям. Впервые была показана зависимость реакционной способности иодониевых солей в реакциях модификации тонких пленок от электронной структуры полиморфа.

Степень достоверности результатов работы, сделанных выводов и рекомендаций высокая, поскольку работа выполнена на современном оборудовании с тщательным сравнением с литературными данными, результаты которых согласуются между собой. Сформулированные в диссертации научные положения и выводы обоснованы.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов

Представленная диссертационная работа обладает как теоретической, так и практической значимостью. В работе приводится синтез новых антибактериальных агентов на основе углеродных квантовых точек с высокой активностью в отношении отдельных бактерий, а также их биопленок. Более того, стоит отметить возможность применения данных материалов для ингибирования роста грамотрицательных бактерий и биопленок *E. Coli* при достаточно низких значениях минимальных ингибирующих концентраций и малом времени травления (для биопленок). Также в работе приводится метод функционализации rGO в мягких условиях для разработки электродных материалов с высокой удельной емкостью для устройств накопления энергии. Кроме того, следует отметить сохранение структуры тонких пленок MoTe_2 в окислительных условиях в результате арилирования поверхности при использовании иодониевых солей, содержащих гидрофобные заместители. Данный факт позволяет рассматривать арилирование иодониевыми солями, содержащими гидрофобные заместители, в качестве метода защиты пленок от внешних условий, что безусловно расширяет потенциальное применение MoTe_2 в различных средах и условиях.

Анализ содержания работы

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Текст изложен на 170 страницах, содержит 93 рисунка и 13 таблиц.

Традиционно во введении отражена актуальность диссертационной работы, степень разработанности темы исследования, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология исследований. Изложены положения, выносимые на защиту, соответствие диссертации паспорту специальности и апробация результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор, включающий краткий исторический экскурс в развитие существующих методов ковалентной трансформации поверхностей углеродных материалов и дихалькогенидов переходных металлов, а также анализ последних тенденций в данной области в период с 2018 по 2022 год. На основе анализа литературных данных сформулированы выводы, подчеркивающие оригинальность выбранного в диссертации направления.

Во второй главе, состоящей из четырех разделов, приведены детальные исследования методов ковалентного арилирования поверхностей углеродных наноматериалов и дихалькогенидов переходных металлов с использованием новых диазониевых солей, прекурсоров аринов и иодониевых солей. Продemonстрировано, что арилирование поверхности углеродных квантовых точек с использованием диазониевых солей, содержащих тетраалкиламмонийные фрагменты в структуре, приводит к получению материалов с ярко выраженными антибактериальными свойствами как в отношении отдельных бактерий, так и их биопленок. Интересным являются результаты зависимости антибактериальной активности конечного материала от структуры тетраалкиламмонийного фрагмента. Полученные данные минимальных ингибирующих концентраций в отношении биопленок при используемых условиях воздействия являются весьма впечатляющими. Большое внимание уделено исследованию механизма антибактериальной активности полученных материалов с проверкой трех различных теорий о взаимодействии материалов с бактериями. В отдельных разделах главы обсуждается возможность протекания реакций циклоприсоединения аринов на поверхностях rGO и сульфида молибдена в мягких условиях. И хотя ранее в литературе обсуждались методы присоединения аринов только в условиях высоких температур или микроволнового излучения, авторы показали, что данная реакция может быть осуществима и в мягких условиях при использовании иодониевых солей в качестве прекурсоров аринов. Интересным является сохранение структуры исходных порошков rGO и сульфида молибдена с низким количеством новых дефектов после модификации. Дополнительно, продемонстрирована возможность применения исследуемого метода для создания электродных материалов на основе rGO с высокими емкостными характеристиками. В

последний раздел главы вынесена разработка метода арилирования тонких пленок теллурида молибдена с использованием симметричных иодониевых солей. Помимо демонстрации зависимости реакционной способности солей от электронной структуры материала и механизма процесса модификации, также была изучена стабильность исходных и арилированных пленок в окислительных условиях.

В третьей главе описаны методы и объекты исследований, включая методики синтеза и модификации материалов, доказательство их структуры различными методами физико-химического анализа, а также особенности выполнения методов и подходов, связанных с применением полученных материалов.

В заключение приводятся вполне обоснованные выводы, которые логически обобщают данные и результаты, представленные в предыдущих главах.

Работа завершается списком сокращений, списком литературы и 3 приложениями, где автор приводит дополнительные материалы, касающиеся оценки активности квантовых точек по отношению к биопленкам и сравнения свойств полученных материалов со структурно близкими.

В целом, анализ материалов диссертации показывает, что автор на высоком научном уровне выполнила большой объем исследований сложных наноразмерных систем, которые представляют большой интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. В рецензируемой диссертационной работе содержится решение научной задачи поиска новых закономерностей влияния строения поверхностного слоя материала на его физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики. Высокая **научная и практическая значимость** результатов не вызывает сомнений. Их достоверность обеспечена использованием современных физико-химических методов, обширного комплекса контрольных экспериментов, а также согласованностью полученных результатов с общепринятыми физико-химическими представлениями и литературными данными. **Значимость и достоверность** результатов подтверждается публикациями соискателя в авторитетных российских и международных химических журналах, включая издания уровня Q1 (Electrochimica Acta, Biomaterials Advances, Materials Today Chemistry). Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Принципиальных и серьезных недостатков в диссертационной работе обнаружить не удалось, но при рассмотрении представленных материалов появилось несколько вопросов и замечаний.

1. Согласно данным РФЭС (стр.41, табл. 2.1.1), элементный состав в ряду CDs-C2 – CDs-C12 не меняется линейным образом, а спонтанно меняется от материала к материалу. Чем это можно объяснить?

2. В главе 2.1.1 (стр. 43) оценка геометрического и гидродинамического диаметра исходных и модифицированных углеродных квантовых точек была осуществлена методами АСМ и ДРС, соответственно. Проводились ли исследования структур с использованием просвечивающей электронной микроскопии для дополнительного установления формы и размера материалов?

3. В главе 2.4.5 (стр. 91) при модификации пленок 2H-MoTe_2 в результате спонтанной реакции наблюдается физическая абсорбция соли, что подтверждается методами РФЭС и исследованием краевого угла смачивания воды. Означает ли данный факт, что промывка не полностью исключает физическую сорбцию?

4. В главе 2.4.6 (стр.98) автор пишет, что арилирование поверхности с использованием ИС- CF_3 является простым и эффективным способом защиты тонких пленок от внешних условий. Каковы преимущества и ограничения функционализации поверхности тонких пленок иодониевыми солями по сравнению с использованием неорганических защитных покрытий (например, BN , Al_2O_3 и др.) для защиты пленок?

Сделанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы.

Результаты исследования позволяют утверждать, что диссертационная работа Свиридовой Елизаветы Витальевны «Физико-химические основы функционализации поверхностей углеродных материалов и дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к фундаментальным аспектам применения» соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия» (химические науки), а именно п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях. п. 5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях. п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

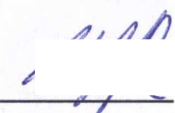
Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Физико-химические основы функционализации поверхностей углеродных материалов и дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к фундаментальным аспектам применения» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученым степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а Свиридова Елизавета

Витальевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Я, Курзина Ирина Александровна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Химического факультета

 / Курзина И.А. «11» октября 2023 г.

634050, г. Томск, Пр-т Ленина, 36

т. +7 (913) 882-10-28; e-mail: kurzina99@mail.ru

Подпись Курзиной И.А. заверяю

Ученый секретарь организации

 **Н.А. САЗОНОВА**

«11» октября 2023 г.