

## ОТЗЫВ

официального оппонента **Маньшиной Анны Анвяровны** 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.** В последние годы большое внимание со стороны научного сообщества уделяется разработке новых функциональных материалов с тонко контролируемыми свойствами для решения современных задач в различных областях науки и наукоемких технологий. В свою очередь, тонкая настройка свойств материалов напрямую связана с процессами функционализации поверхностного слоя. Несмотря на активные исследования в данном направлении на протяжении последних 20 лет, существующий арсенал подходов для модификации поверхности различных материалов не всегда обеспечивает желаемые результаты. В связи с этим, рассматриваемое диссертационное исследование, посвященное разработке новых методов функционализации поверхностей углеродных наноматериалов и дихалькогенидов металлов и исследованию потенциала применения данных методов, приобретает особую актуальность.

**Научная новизна работы** заключается как в разработке методов введения новых функциональных групп на поверхность углеродных материалов, так и в использовании новых реагентов и условий в реакциях арилирования углеродных материалов и дихалькогенидов переходных металлов, открывающие пути к созданию уникальных материалов. В работе впервые показано введение тетралкиламмоний-содержащих арильных групп с различными алкильными заместителями с использованием диазониевых солей на поверхность углеродных материалов для оптимизации антибактериальной активности. Кроме того, был подробно исследован механизм данной активности. Новые важные результаты получены автором при изучении методов арилирования поверхностей аринами через реакции циклоприсоединения. Впервые была показана различная реакционная способность иодониевых солей в реакциях модификации тонких пленок  $\text{MoTe}_2$ , которая определяется электронными свойствами материалов.

### **Достоверность полученных результатов**

Результаты данной работы были получены при помощи высокотехнологичного оборудования и современных физико-химических методов исследования наноматериалов.

Полученные выводы и закономерности интерпретированы с учетом современных достижений в области наук о материалах.

Важной особенностью работы является демонстрация непосредственного практического применения полученных новых функциональных материалов в биомедицинской области и в системах накопления энергии. Была показана высокая активность новых антибактериальных агентов на основе углеродных квантовых точек в отношении отдельных бактерий, а также их биопленок. Выявленные значения минимальных ингибирующих концентраций и время воздействия, в случае с биопленками, значительно превосходят литературные данные по активности аналогичные функциональные материалы, что открывает широкие возможности их использования в биомедицине. Не менее важным является создание электродных материалов с высокой удельной емкостью для устройств накопления энергии в ходе циклоприсоединения аринов на поверхность rGO в мягких условиях. Этот результат открывает путь к широкому использованию реакций циклоприсоединения в прикладных исследованиях. Дополнительно стоит отметить стабилизацию тонких пленок MoTe<sub>2</sub> в окислительных условиях в ходе арилирования поверхности с использованием иодониевых солей, содержащих гидрофобные заместители, что позволит расширить применение MoTe<sub>2</sub> в различных условиях.

Все это безусловно отражает **высокую научную и практическую значимость** диссертационного исследования.

#### **Анализ содержания работы**

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

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, степень достоверности и апробации результатов. Описаны личный вклад автора, соответствие диссертации паспорту специальности и структура диссертационной работы.

В первой главе представлен литературный обзор, включающий краткий анализ существующих методов ковалентной трансформации поверхностей углеродных материалов и дихалькогенидов переходных металлов, а также последних тенденций в данной области в период 2018-2022 годов. 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 и потенциала их применения. Показано, что арилирование

поверхности углеродных квантовых точек тетраалкиламмоний-содержащими арильными группами приводит к получению материалов с ярко выраженными антибактериальными свойствами в отношении отдельных бактерий, а также их биопленок. Оптимизация алкильной цепи позволила выявить максимальную антибактериальную активность агентов, содержащих N-нонильную группу. Большое внимание уделено исследованию механизма антибактериальной активности полученных материалов. В отдельные разделы главы вынесено изучение реакций модификации порошков rGO и сульфида молибдена аринами в ходе циклоприсоединения в мягких условиях. Интересным является сохранение структуры исходных порошков с низким количеством новых дефектов после модификации. Дополнительно, продемонстрирована возможность применения исследуемого метода для создания симметричных суперконденсаторов на основе rGO. В последнем разделе 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 2 приложениями, где автор приводит дополнительные материалы, касающиеся сравнения свойств полученных материалов со структурно близкими.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям и выполнена на высоком научном уровне.

Значимость и достоверность результатов подтверждается публикациями соискателя в авторитетных международных химических журналах, включая издания уровня Q1 (Electrochimica Acta, Biomaterials Advances, Materials Today Chemistry). Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

#### **Соответствие автореферата основному содержанию диссертации**

Текст автореферата и приведенные в нем результаты соответствуют основному содержанию диссертации.

Принципиальных и серьезных недостатков в диссертационной работе не обнаружено. Из малозначительных замечаний могу отметить следующее:

1. Я бы подискутировала относительно гармоничности названия диссертационного исследования «Физико-химические основы функционализации поверхностей углеродных материалов и дихалькогенидов молибдена: от новых реагентов к фундаментальным аспектам применения». Все-таки фундаментальные аспекты применения звучат как оксюморон. В работе продемонстрированы замечательные примеры применения полученных результатов и сформулирована их практическая значимость.

2. В работе указано «Оптическая засветка проводилась с использованием лазерных диодов 1050 нм, 50 МВт, Thorlab M1050L4 или 780 нм, 800 МВт, Thorlab M780LP1». Здесь скорее всего ошибка или опечатка. Лазерные источники с мощностью порядка мегаватт – это уникальные установки; лазерной излучение такой мощности приводит к лазерной абляции вещества. По всей вероятности, речи идет о «мВт». При этом для лучшего понимания рассматриваемых процессов под воздействием оптического излучения стоило бы указать плотность мощности излучения или размер засвечиваемой области.

3. Квантовые углеродные точки сами по себе имеют активные группы на поверхности, которые определяются условиями синтеза. Есть ли ограничения предложенного в работе подхода для КУТ с различными функциональными группами на поверхности? Какие перспективы по развитию подхода для различных КУТ?

Сделанные замечания носят в основном рекомендательный характер и не влияют на высокую позитивную оценку результатов и выводов работы.

### **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 ученых 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, Маньшина Алина Анвяровна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент, доктор химических наук, профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

198504, Санкт-Петербург, Петергоф,  
Университетский проспект, дом 26.  
Институт химии СПбГУ  
[a.manshina@spbu.ru](mailto:a.manshina@spbu.ru), +7 6

Маньшина А.А.

«12» октября 2023.

Подпись Маньшиной А.А. заверяю

(подпись)  
12.10.2023

СНИПС  
И подпись