

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кучкаева Айдара Маратовича

«ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЧЕРНОГО ФОСФОРА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Введение.

В последние годы на фоне бурного развития химии и применения двумерных материалов стремительно растет интерес к черному фосфору – слоистому материалу, состоящему из слоев фосфорена, фосфорного аналога графена. Этот интерес связан с необычной складчатой, анизотропной структурой черного фосфора, а также уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости. Указанные свойства позволяют использовать черный фосфор в устройствах микро- и оптоэлектроники, катализе, создании биомедицинских материалов.

Не менее привлекательной областью исследований, формирующейся в самое последнее время, является изучение способности самих материалов влиять на природу и протекание химического превращения. Изучение движущей силы таких процессов, а также изучение физико-химических свойств получаемых в результате функциональных материалов составляют одну из наиболее актуальных проблем физической химии. Действительно, в результате функционализации двумерных подложек можно создавать совершенно уникальные материалы, обладающие беспрецедентными структурными характеристиками и практически важными свойствами. Для функционализации достаточно инертных поверхностей необходимо применение высокорекреационноспособных частиц типа карбенов, нитренов, солей диазония, солей иодония, радикалов, ион-радикалов.

Представленное к рассмотрению диссертационное исследование, посвященное разработке методов синтеза, функционализации и применения в катализе материалов на основе малослойного черного фосфора, следует считать **актуальным и обоснованным**.

Диссертационная работа Кучкаева А.М. изложена на 152 страницах печатного текста, содержит 47 рисунков и 7 таблиц. Построение диссертации традиционное – введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список сокращений и список цитируемой литературы (214 наименований). Названия всех основных разделов, в которых приводятся литературные данные и обсуждаются

результаты собственных исследований соискателя, в полной мере соответствуют своему содержанию.

Основная часть.

Литературный обзор, изложенный в Главе 1, посвящен анализу литературных данных по свойствам черного фосфора и малослойного черного фосфора; методам их получения; методам функционализации органическими и неорганическими реагентами; примеры применения в качестве катализаторов. Обзор написан хорошим научным языком, читается легко и с интересом. Очень важными считаю сделанные автором обобщающие Таблицы № 1 и №2, в которых суммированы известные на данный момент методы функционализации малослойного черного фосфора с указанием стабильности получаемого материала и областями применения. Завершается литобзор важным и корректно написанным заключением, в котором суммируются собранные данные и дается их анализ с указанием возможных направлений работы в области получения новых материалов и катализаторов на основе черного фосфора.

На основании анализа литературы **цель настоящей диссертационной работы** сформулирована как *разработка подходов к функционализации малослойного чёрного фосфора высокореакционноспособными интермедиами для получения наноматериалов, обладающих каталитической активностью.*

Для достижения поставленной цели соискателем были сформулированы **задачи**, успешное решение которых должно было позволить диссертанту достичь цели исследования:

- провести оптимизацию методики синтеза чёрного фосфора;
- исследовать реакционноспособность малослойного черного фосфора (МЧФ) по отношению к карбеновым интермедиами и провести его функционализацию. Охарактеризовать полученные структуры комплексом физико-химических методов;
- разработать подходы к функционализации МЧФ алкильными радикалами при использовании электрохимических методов. Набором спектроскопических методов подтвердить ковалентную функционализацию материала с образованием связи P-C;
- разработать подходы к функционализации МЧФ органическими лигандами. Рассмотреть возможность использования данного подхода для иммобилизации каталитически активных комплексов никеля на поверхности МЧФ. Охарактеризовать полученные структуры физико-химическими методами. Изучить характер взаимодействия между МЧФ и никельсодержащими субстратами;
- исследовать каталитическую активность полученных наноматериалов

на основе МЧФ в процессе электрохимического выделения водорода.

В главе Обсуждение результатов последовательно излагаются и анализируются проведенные автором синтезы и эксперименты, обсуждаются полученные данные, такие как: получение и характеристика черного фосфора; функционализация частиц малослойного черного фосфора дихлоркарбенами; разработка способа электрохимической функционализации малослойного черного фосфора метильными группами; функционализация малослойного черного фосфора 1,10-фенантролином через образование и распад соли диазония; образование комплекса с ионами Ni(II); исследование влияния малослойного черного фосфора на электрохимические свойства ионов Ni(II); исследование электрокаталитической активности малослойного черного фосфора, функционализированного дихлоркарбенами, в реакции выделения водорода.

В главе Экспериментальная часть приводятся данные по использованным методам исследования, исходным веществам и реагентам, условия проведения экспериментов и методики синтеза.

По мнению оппонента, все основные результаты были получены соискателем в рамках актуального цикла исследований. Отмечаю, что содержательная часть диссертационной работы **полностью соответствует** заявленной **цели исследования** и сформулированным **задачам**, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно- и практически значимых результатов.

Собственные исследования автора проходили по трем основным направлениям функционализации малослойного черного фосфора – (1) разработка подходов на основе использования карбенов; (2) разработка подходов на основе электрохимического алкилирования; (3) разработка подхода на основе применения солей диазония. Дополнительно изучались электрохимические и каталитические свойства новых материалов. Уровень научной новизны и практической значимости диссертации Кучкаева А.М. можно оценить как очень высокий. Действительно, для подтверждения этого утверждения достаточно отметить следующие выдающиеся достижения рецензируемой работы, прежде всего вот это – в работе **предложены новые подходы** к функционализации малослойного черного фосфора органическими субстратами с образованием ковалентной связи P-C. Также следует отметить, что Кучкаевым А.М. показана принципиальная возможность функционализации малослойного черного фосфора карбеновыми интермедиатами на примере использования дихлоркарбена; разработан новый подход к проведению алкилирования малослойного черного фосфора в электрохимических условия; разработан подход к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности малослойного черного фосфора; разработан катализатор процесса

электрохимического выделения водорода на основе малослойного черного фосфора, функционализированного дихлоркарбенами – чисто органический уникальный катализатор такого рода.

Для идентификации и установления структуры продуктов, чистоты выделенных соединений и доказательства результатов проводимых реакций применялись необходимые физико-химические и спектральные методы исследований: порошковая рентгеновская дифракция, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, твердотельная ЯМР спектроскопия, ИК- и КР-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, метод вращающегося дискового электрода и спектроскопия электрохимического импеданса. Высококвалифицированное применение перечисленных методов обеспечило соискателю получение исчерпывающего набора доказательств строения синтезированных новых соединений, материалов и кинетических данных.

Оппонент хотел бы особо отметить исключительную *мультидисциплинарность* рецензируемой работы. Действительно, для достижения поставленной цели автору пришлось овладеть или научиться разбираться в огромном количестве разнообразных методов исследования структуры соединений и материалов, а также изучения прохождения химической реакции (см. предыдущий абзац).

После внимательного ознакомления с текстом диссертационной работы появился ряд *уточняющих вопросов*, на которые хотелось бы выяснить мнение соискателя либо получить дополнительные пояснения:

- *обзор литературы* – абзац на стр. 28-29 имело бы смысл снабдить рисунком, иначе непонятно, о чем идет речь; в целом также можно указать на не очень большое количество демонстрационного материала в обзоре литературы;
- *обзор литературы* – термин «амфифобный» не является ли синонимом термину *лиофобный*? Если да, то зачем применять новую терминологию?
- *обсуждение результатов* – во всех случаях функционализации малослойного черного фосфора спектральные данные показывают образование связей P-O (РФЭС, ИК); вопрос – это всегда неизбежный процесс или есть способ получить материал без окисленных фрагментов, которые явно не улучшают функциональные свойства и не увеличивают стабильность? И второй вопрос – если проводить реакции

в абсолютно безводных условиях, но в присутствии кислорода и под действием света – будет идти процесс окисления? А если без действия света?

- *обсуждение результатов* – в подписи к Рис. 19 имело смысл указать, какие именно проекции приведены на рисунке;
- *обсуждение результатов* – может ли пробоподготовка перед спектральными исследованиями (ИК, КР) менять структуру/свойства полученных материалов на основе малослойного черного фосфора?
- *экспериментальная часть* – для 5-амино-1,10-фенантролина не приведена температура плавления;
- *редакторские*: супероксид является анион-радикалом, поэтому более корректно записывать его как $O_2^{\bullet-}$; «центр-е» (Рис. 3); «дсипергируются»; продуктом первичного одноэлектронного окисления триэтиламина является соответствующий катион-радикал – на Рис. 15 изображен катион;

Высказанные замечания и вопросы не снижают общую высокую оценку представленного научного исследования и не влияют на общее очень положительное впечатление от рецензируемой диссертационной работы.

Заключение.

Считаю, в ходе выполнения исследований соискатель получил обширный экспериментальный материал, который по своей **новизне, объёму** и научному **качеству** является **достаточным** для кандидатской диссертационной работы. В работе Кучкаева А.М. решены важные задачи по разработке методов синтеза, установлению состава, строения, свойств, выявлению взаимосвязей между строением и свойствами материалов на основе малослойного черного фосфора для целей гетерогенного фотокатализа. Основные результаты, полученные соискателем, опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных, а также прошли апробацию в виде 4 докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и публикации отражают содержание диссертационной работы. Положения, выносимые на защиту, полностью отвечают сути проделанной работы. Стоит отметить, что представленная диссертация является **логически завершённым** самостоятельным научным исследованием.

Проделанная Кучкаевым А.М. работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – «Физическая химия» в направлениях исследований: 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 12. Физико-химические основы процессов

химической технологии и синтеза новых материалов.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (Москва), Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (Санкт-Петербург), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Казанском федеральном университете (Казань), Томском политехническом университете (Томск) и в других организациях, где проводятся исследования в области физической супрамолекулярной химии, в частности, по изучению наноматериалов и гетерогенного катализа.

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа «Химическая и электрохимическая функционализация черного фосфора» по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 355 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а ее автор, Кучкаев Айдар Маратович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН
доктор химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия
профессор по специальности 1.4.3 – органическая химия
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
Телефон: +7 (499) 137-2944
Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru
Дата «29» сентября 2023 г.