

На правах рукописи

Соколов Максим Римович

ГИБРИДНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Научный доктор химических наук, профессор РАН, г.н.с. лаборатории
руководи- биоэлектрохимии ИФХЭ РАН **Калинина Мария**
тель: **Александровна**

Официаль- доктор химических наук, профессор Исследовательской школы
ные химических и биомедицинских технологий
оппонен- Постников Павел Сергеевич
ты:

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
Исследовательский Томский Политехнический Университет»,
postnikov@tpu.ru

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории химии каликсаренов
Зиганшина Альбина Юлдузовна

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»», az@iorc.ru

Ведущая Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
организа- Институт элементоорганических соединений им. А.Н.
ция: Несмеянова Российской академии наук

Защита состоится « » 2026 года на заседании диссертационного
совета 24.1.141.03 в конференц-зале ИФХЭ РАН по адресу: г. Москва,
Ленинский проспект, д.31, к.4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы ИФХЭ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, д. 31, к.4.

Отзывы на автореферат можно отправлять ученому секретарю
диссертационного совета 24.1.141.03 по адресу: t.aslamazova@yandex.ru

Автореферат разослан « » 2026 г.

С авторефератом можно ознакомиться на сайте <http://phyche.ac.ru>

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

Т.Р. Асламазова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Современная химическая промышленность и энергетика сталкиваются с научно-технологическим вызовом, связанным с необходимостью перехода к устойчивым источникам энергии и ресурсосберегающим процессам. В этом контексте критическое значение приобретает разработка эффективных и экономически доступных материалов и технологий для преобразования солнечной энергии в химическую, а также создание каталитических систем, способных работать в мягких условиях в водной среде, имитируя принципы действия природных ферментов. Такие системы востребованы для решения ключевых задач современной химии: глубокой очистки природных вод от стойких органических загрязнителей (включая фосфорорганические соединения), фотокаталитической конверсии диоксида углерода, расщепления воды с целью получения водорода, а также для разработки новых подходов к "зеленому" химическому синтезу. Неэффективность традиционных катализаторов в этих процессах, обусловленная их низкой селективностью, необходимостью жестких условий (высокие температуры, давление) и быстрой дезактивацией, стимулирует активный поиск принципиально новых материалов.

Одним из наиболее перспективных направлений в этой области являются гибридные наноструктурированные системы, объединяющие уникальные свойства неорганических полупроводниковых материалов с высокой фотохимической активностью органических хромофоров, что обуславливает их более высокую эффективность, доступность и возможность тонкой настройки каталитической активности. Среди них особый интерес представляют материалы на основе квазидвумерных графеноподобных частиц, таких, как дисульфид молибдена, оксид графена, слоистые гидроксиды редкоземельных элементов, благодаря их высокой удельной поверхности, полупроводниковым и оптическим свойствам. В то же время, традиционные методы гибридизации, основанные на использовании физических смесей компонентов или хемосорбции хромофоров на таких носителях не позволяют надежно контролировать молекулярную организацию органического компонента. Это приводит к нежелательному агрегационному или контактному тушению возбуждённого состояния хромофоров (например, порфиринов), что резко снижает их полезные фотофизические свойства, такие, например, как генерация синглетного кислорода.

Использование подходов супрамолекулярной химии позволяет решать эту проблему за счет нековалентной самосборки гибридных структур. В отличие от неконтролируемой адсорбции, эта стратегия позволяет формировать поверхностно-организованные металлоорганические каркасы (ПОВМОК), в которых порфириновые хромофоры фиксируются в строго заданной пространственной конфигурации через координационные связи с ионами металлов или металлокластерами. Планарная геометрия низкоразмерных частиц обеспечивает

направленный рост ПОВМОК, что позволяет избежать неконтролируемого контакта органических молекул с поверхностью носителя и, следовательно, предотвратить их дезактивацию.

Еще одна фундаментальная физико-химическая проблема гибридных материалов связана с природой синергетического, то есть, неаддитивного усиления каталитической активности конечного материала относительно исходных компонентов. В подавляющем большинстве опубликованных работ синергия лишь констатируется эмпирически, а её механизмы и связь с конкретными типами межкомпонентных взаимодействий остаются практически неисследованными. В случае супрамолекулярных гибридных систем эта задача стоит особенно остро, поскольку нековалентные взаимодействия, обеспечивающие целостность гибрида, одновременно могут создавать новые пути переноса энергии и заряда, не существующие в отдельных компонентах. Отсутствие понимания этих механизмов делает невозможным рациональное предсказание синергетических эффектов и целенаправленное конструирование гибридных фотокатализаторов с заданными свойствами.

Таким образом, **ключевая научная проблема**, на решение которой направлена диссертационная работа, связана с поиском метода супрамолекулярной интеграции квазидвумерных частиц и органических хромофоров, предотвращающего контактное тушение путем строгой пространственной организации компонентов в гибридном фотокатализаторе и позволяющего реализовать синергетическое усиление каталитической активности за счет контролируемых межкомпонентных взаимодействий компонентов на наномасштабе.

Цель работы - разработка универсального метода ион-управляемой супрамолекулярной самосборки гибридных катализаторов на основе ПОВМОК органических хромофоров (порфирината цинка и производных перилендиимида) и низкоразмерных планарных частиц (дисульфида молибдена, слоистых гидроксидов редкоземельных элементов и оксида графена) и выявление физико-химических механизмов синергетического усиления фотокаталитической и каталитической активности в полученных системах.

В рамках поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Разработка метода жидкофазного расщепления объёмных дисульфида молибдена MoS_2 и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) в горячем насыщенном растворе 2-метилимидазола.
2. Исследование ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых наноллистов MoS_2 ионами редкоземельных элементов при смешивании гидрозолей СГ РЗЭ и MoS_2 , приводящего к фотосенсибилизации полупроводника в видимой области спектра.
3. Демонстрация универсальности метода ион-управляемой нековалентной самосборки поверхностно-организованных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) на основе

тетракарбоксифенилпорфирината цинка и металлокластеров $Zn_2(OAc)_4$ на планарных неорганических частицах различной химической природы (полярных и неполярных).

4. Получение гибридов ПОВМОК/ MoS_2 и ПОВМОК/СГ РЗЭ, изучение их фотокаталитической (включая переключаемые режимы) и биомиметической (искусственная фосфатаза) активности; сравнение эффективности наноразмерной и объёмной матриц СГ РЗЭ для биомиметического катализа.

5. Определение механизма синергии в гибридах ПОВМОК/ MoS_2 и ПОВМОК/СГ РЗЭ, объясняющего неаддитивное возрастание активности через анализ путей переноса заряда и энергии между компонентами системы для ПОВМОК/ MoS_2 и за счет вовлечения металлокомплексов ПОВМОК и металлоцентров матрицы РЗЭ в каталитический процесс для ПОВМОК/СГ РЗЭ.

Научная новизна.

- Разработан новый метод получения водных дисперсий низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов методом ультразвукового жидкофазного расщепления в водном растворе 2-метилимидазола. В отличие от известных методов, протокол обеспечивает получение нанолитов высокой химической чистоты, толщиной 1–2 молекулярных слоя с латеральными размерами 30-60 нмб

- Впервые обнаружен эффект ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых нанолитов (MoS_2 , оксид графена, нитрид бора, диоксид титана) ионами редкоземельных элементов при смешивании гидрозолей. В отличие от традиционного осаждения ионов РЗЭ из растворимых солей, метод обеспечивает направленную миграцию атомов Tb^{3+} и Eu^{3+} в дефекты решётки полупроводника на уровне отдельных атомов. Метод 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 частицах различной химической природы и полярности. В отличие от ранее известных подходов к гибридизации, основанных на хемосорбции или π - π -стэкинге, предложенная стратегия надежно предотвращает контактное тушение хромофоров в гибридной системе.

- Получен первый известный нанозим на основе ПОВМОК и слоистых гидроксидов РЗЭ, аналог природной фосфатазы для реакций кислого гидролиза органических фосфатов. В отличие от коммерческих фосфатаз и их синтетических аналогов, предложенный гибрид демонстрирует высокую устойчивость в

агрессивной кислой среде и сохраняет активность в течение нескольких каталитических циклов. Установлено, что низкоразмерная дисперсная матрица СГ РЗЭ, в отличие от объёмной анионообменной матрицы, обеспечивает более высокую глубину конверсии (полная конверсия за 48 ч против 96 ч для объёмного аналога) и скорость реакции благодаря большей доступности каталитических центров.

- Впервые создан мультимодальный гибридный фотокатализатор ПОВМОК/MoS₂ с контролируемым переключением механизма фотокатализа в трех режимах (Z-схема, гетеропереход II типа, сенсбилизация I типа) в зависимости от длины волны возбуждения и присутствия кислорода в реакционной среде. В отличие от литературных аналогов, где гибридизация порфиринов с MoS₂ приводила к дезактивации хромофора, предложенная 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 и практическая значимость работы. *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. Установлено, что разработанный метод нековалентной самосборки позволяет получать организованные структуры порфириновых ПОВМОК с идентичным мотивом упаковки за счёт координационных взаимодействий с поверхностью графеноподобных планарных наночастиц. 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 поведения компонентов в структуре гибридного катализатора-биомиметика на основе слоистых гидроксидов РЗЭ и порфирина, который определяется взаимной стабилизацией компонентов. Выявлено влияние степени дисперсности неорганической матрицы на глубину конверсии и скорость протекания каталитической реакции. Установлен механизм усиления фотокаталитической активности нанокмозитов на основе дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ, полученных методом ультразвук-индуцированного допирования. Этот механизм связан 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 определён 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 как свойства 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 производных и органических красителей, а также могут быть применены при создании антисептических покрытий. Синтезированный гибридный биомиметик, выступающий в роли искусственной фосфатазы, открывает перспективу разработки материалов для обеспечения цикла абиотического гликолиза.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Новый метод получения водных дисперсий химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ жидкофазным расщеплением в насыщенном водном растворе 2-метилимидазола.
2. Фотокаталитический эффект ультразвук-индуцированного допирования полупроводниковых нанолayers (MoS_2 , оксид графена, нитрид бора, диоксид титана) ионами РЗЭ при смешивании гидрозолей.
3. Нековалентная самосборка как универсальный метод получения гибридных материалов на основе органических хромофоров (карбоксил-замещенных перилен-диимидов и ПОВМОК тетракарбоксифенильного порфирина цинка) в водных дисперсиях низкоразмерных частиц оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ.
4. Переключаемый механизм фотокаталитической реакции деструкции органических модельных токсикантов в мультимодальном гибридном фотокатализаторе ПОВМОК/ MoS_2 .
5. Получение гибридных катализаторов-биомиметиков ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы методами нековалентной самосборки и объемной анионообменной интеркаляции.

Личный вклад автора. 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 характеристике структуры и свойств всех полученных гибридных систем, проведено исследование их фотокаталитической активности, изучена кинетика реакций фотодеструкции водных растворов модельных субстратов при фотовозбуждении в УФ и видимом диапазоне, 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.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2017» (Москва, Россия, 2017), IX международной конференции

"Инновации в химии: достижения и перспективы" форума студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2018" (Москва, Россия, 2018), VII Международной конференции по физической химии порфиринов, фталоцианинов и краун-соединений (Туапсе, Россия, 2018), XIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2018» (Москва, Россия, 2018), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, Россия, 2019), 17-й Европейской студенческой коллоидной конференции (Варна, Болгария, 2019), 5-й Европейской конференции по неорганической химии «EISS-5» (Москва, Россия, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019), XIV Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2019» (Москва, Россия, 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 2020), XV Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2020» (Москва, Россия, 2020) XII Международной конференции по химии для молодых ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург Россия, 2021), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, Россия, 2021), XVI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2021» (Москва, Россия, 2021), 6-й Международной научной конференции «Достижения в синтезе и комплексообразовании» (Москва, Россия, 2022), 2-м Международном симпозиуме «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллоинженерии» (Москва, Россия, 2022), XVII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2022» (Москва, Россия, 2022), Конференции «Новые вызовы и тренды в химии 2023» (Ереван, Армения, 2023), Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, Россия, 2023), XVIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ – 2023» (Москва, Россия, 2023), XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2024 (Томск, Россия, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, Россия, 2024), XIX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2025» (Москва, Россия, 2025), I-й Всероссийской конференции "Актуальные вопросы фотоуправляемых и фармакологически активных соединений" (Москва, Россия, 2025), XX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2026» (Москва, Россия, 2026), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2026» (Москва, Россия, 2026), XXIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, Россия, 2026).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях и 25 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 247 наименований. Работа изложена на 133 страницах печатного текста и содержит 66 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор посвящён обсуждению и анализу особенностей строения, свойств и способов получения гибридных материалов с каталитической и фотокаталитической активностью на основе органических хромофоров и низкоразмерных неорганических частиц. В обзоре проведён систематический анализ современного состояния исследований в области квазидвумерных неорганических наноматериалов и стратегий их использования в качестве функциональных носителей для создания гибридных катализаторов и фотокатализаторов. Обобщены фундаментальные принципы построения гибридных материалов и их классификации. Особое внимание уделено поверхностно-организованным металлоорганическим каркасам на основе полиароматических и тетрапиррольных хромофоров как перспективным платформам для рационального дизайна пористых функциональных систем для гетерогенного катализа и фотокатализа. Проведён анализ методов синтеза и функционализации графеноподобных материалов: оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, обобщены стратегии получения низкоразмерных частиц на их основе. На основе критического анализа литературных данных обоснована перспективность ион-управляемой нековалентной самосборки как универсального подхода к созданию многокомпонентных гибридов на основе ПОВМОК и квазидвумерных материалов благодаря сочетанию планарной геометрии низкоразмерных носителей, их собственной функциональной активности и координационной способности порфириновых металлокомплексов. Это открывает возможности для рационального конструирования гибридных фотокатализаторов с управляемыми механизмами разделения заряда и переноса энергии, а также искусственных ферментоподобных катализаторов.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит подробное описание материалов, оборудования и методов, использованных в данной работе. Приведены описания методов синтеза низкоразмерных матриц (MoS_2 , СГ РЗЭ, ОГ) методом жидкофазного расщепления, смешанных композитных матриц (СГ РЗЭ/ MoS_2) методом ультразвук-индуцированного допирования и гибридных материалов на их основе (ПОВМОК/ MoS_2 , ПОВМОК/СГ РЗЭ, а также ОГ/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ /ПК-ПДИ) методами ион-управляемой нековалентной самосборки и объёмной анионообменной интеркаляции, а также приведены методы характеристики

полученных систем. Описаны методы исследования фотокаталитической активности гибридов ПОВМОК/MoS₂, а также композитных матриц СГ РЗЭ/MoS₂, и механизмов реакций фотодеструкции модельных субстратов. Приведены методы исследования каталитической активности искусственных ферментоподобных катализаторов ПОВМОК/СГ РЗЭ в реакциях ферментативного гидролиза БНФФ.

Глава 3. Обсуждение результатов

Раздел 3.1. Получение низкоразмерных частиц MoS₂ и СГ РЗЭ методом жидкофазного расщепления

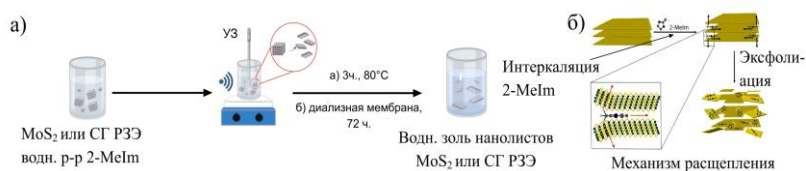


Рис. 1. Схема процедуры (а) и механизма (б) жидкофазного расщепления MoS₂ и СГ РЗЭ в присутствии 2-MeIm.

Для эффективной гибридации хромофоров с поверхностью низкоразмерных неорганических частиц требуется поиск новых

экспериментальных подходов, позволяющих получать стабильные водные дисперсии неорганических матриц без трудноудаляемых поверхностно-активных веществ. Для решения этой проблемы был предложен новый способ получения нанолистов MoS₂ и СГ РЗЭ методом жидкофазного расщепления микронизированных слоистых материалов в горячих насыщенных водных растворах 2-метилимидазола (2-MeIm) (80 °С) под действием ультразвука (Рис. 1). 2-MeIm выполняет функцию расщепляющего агента и слабого поверхностного стабилизатора, обеспечивая формирование устойчивых водных дисперсий, при этом легко удаляется по завершении эксфолиации путём промывания через диализную мембрану. Контроль осуществляется отслеживанием снижения рН с 11,5 до 5,8–6,2.

Комплекс микроскопических и структурных исследований (просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгеновская дифракция) подтвердил высокую эффективность протокола (Рис. 2 и 3). Нанолисты MoS₂ образуют прозрачную дисперсию зеленоватого оттенка,

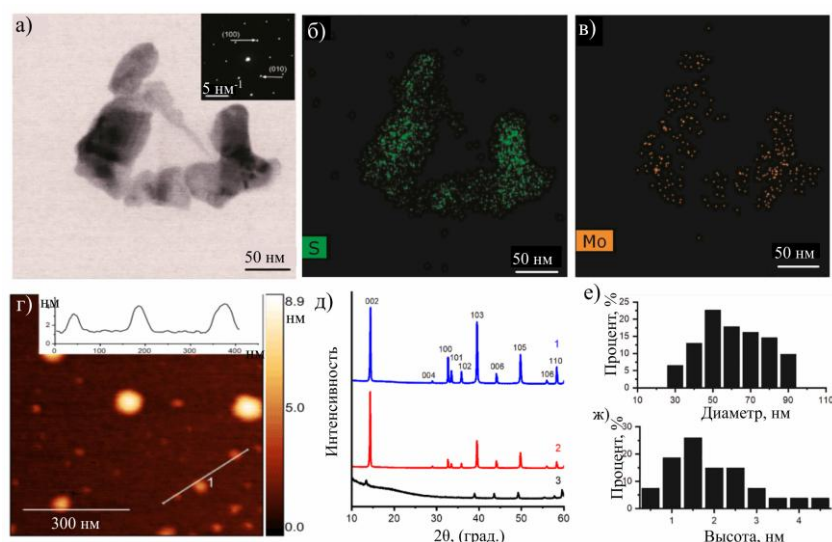


Рис. 2. (а-г) ПЭМ-микроразбиение (а) и соответствующие карты распределения элементов по РСМА (б, в) и АСМ-микроразбиение пленок нанолистов MoS₂ (г); (д) рентгенограммы исходного объёмного MoS₂ (1), сухих расщепленных нанолистов MoS₂ (2) и влажного образца нанолистов MoS₂ (3); (е-ж) распределение латеральных размеров (е) и толщин (ж) нанолистов MoS₂ по данным микроскопии.

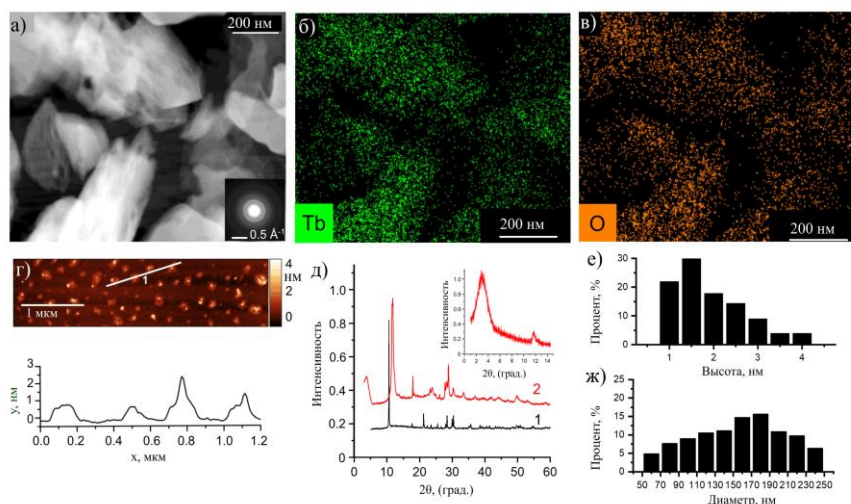


Рис. 3. (а-г) ПЭМ-микроизображение (а) и соответствующие карты распределения элементов по РСМА (б, в) и АСМ-микроизображение пленок наноллистов СГ Tb; (д) рентгенограммы исходного объёмного СГ Tb (1) и расщепленных наноллистов СГ Tb (2) с малоугловой рентгенограммой (д, вставка); (е-ж) распределение толщин (е) и латеральных размеров (ж) наноллистов СГ Tb по данным микроскопии.

размерам остаётся узким, что соответствует равновесным условиям. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) свидетельствуют об отсутствии остаточного 2-MeIm на поверхности наноллистов, подтверждая их химическую чистоту. Наноллисты СГ РЗЭ, полученные аналогичным методом, имеют толщину 1.5–3.0 нм (1–2 слоя) и латеральные размеры 100–250 нм. Согласно данным ТГА, на поверхности частиц содержится следовое количество адсорбированного 2-MeIm (~3 масс. %), разлагающегося при температурах ниже 200 °С. По данным рентгеновской дифракции в процессе расщепления повышается дефектность структуры гидроксида. Несмотря на увеличение дефектности, сохраняются характеристические переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ (Eu^{3+}) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ (Tb^{3+}) в спектрах фотолюминесценции, что свидетельствует о сохранившемся координационном окружении люминесцентных центров и отсутствии концентрационного тушения.

Раздел 3.2. Ультразвук-индуцированное контактное допирование и фотосенсибилизация двумерных частиц полупроводников ионами РЗЭ

Следующий этап работы был посвящён изучению возможности допирования частиц MoS_2 ионами РЗЭ, получению композитных матриц СГ РЗЭ/ MoS_2 и исследованию их фотокаталитических свойств. Наноллисты СГ РЗЭ с высокой плотностью дефектов и нескомпенсированным поверхностным зарядом служат эффективными допантами для переноса индивидуальных ионов РЗЭ в краевые дефекты MoS_2 в процессе контактного ультразвук-индуцированного допирования в смешанных водных дисперсиях под действием ультразвука (Рис. 4, а). В отличие от традиционного осаждения ионов РЗЭ из их растворимых солей, приводящего к формированию пассивных адсорбционных слоёв на поверхности, ультразвуковая активация допирования в смешанных гидрозолях обеспечивает направленную миграцию атомов Tb^{3+} и Eu^{3+} в дефекты решетки MoS_2 при контакте/соударении

сохраняя в процессе расщепления гексагональную решётку. Латеральные размеры частиц составляют 40–90 нм, толщина - 1,5–2,0 нм, что соответствует 1–2 атомным слоям. Концентрация дисперсии линейно возрастает с увеличением времени расщепления (с 0.21 до 0.53 г·л⁻¹), при этом распределение по

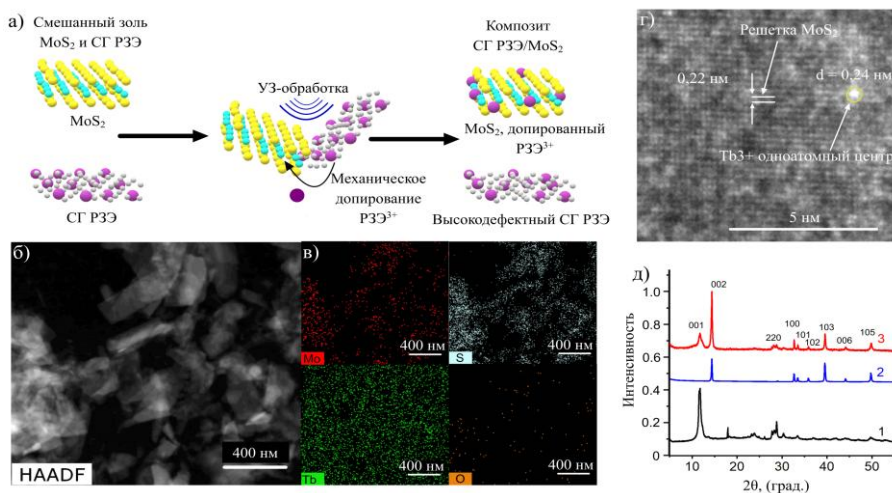


Рис. 4. (а) Схема процесса ультразвук-индуцированного допирования; (б-в) ПЭМ-изображение нанокompозита СГ Tb/MoS₂ (б) с соответствующими картами распределения элементов по РСМА (в); (г) ПЭМ-изображение высокого разрешения, идентифицирующее одиночный допированный атом Tb³⁺ в кристаллической решётке MoS₂; (д) рентгенограммы объёмного СГ Tb (1), объёмного MoS₂ (2) и нанокompозита СГ Tb/MoS₂(3).

межатомных расстояний в гексагональной решётке MoS₂, связанные с включением изолированных дефектов диаметром 0.24 нм при межатомном расстоянии в решётке MoS₂ 0.22 нм. Это свидетельствует о замещении узлов или внедрении Tb³⁺ на уровне отдельных атомов, что создаёт потенциально активные фотокаталитические центры.

Время-разрешённая фотолюминесцентная спектроскопия (Рис. 5, а) выявила принципиальное различие в спектральной динамике для частиц, допированных Tb и Eu. Для композита СГ Tb/MoS₂ характерно увеличение времени жизни экситонов при возбуждении в видимой области (520 нм, τ = 1.3 нс) относительно УФ-диапазона (405 нм, 1.1 нс), тогда как для чистого MoS₂ наблюдается обратная тенденция. Это указывает на формирование анионных вакансий в допированном материале, выступающих эффективными центрами захвата заряда и подавляющих поверхностную рекомбинацию. Контрольные измерения изолированной фазы СГ Tb исключили её влияние на кинетику, подтвердив тем самым, что увеличение времени жизни возбужденного состояния обусловлено одноатомным допированием решетки

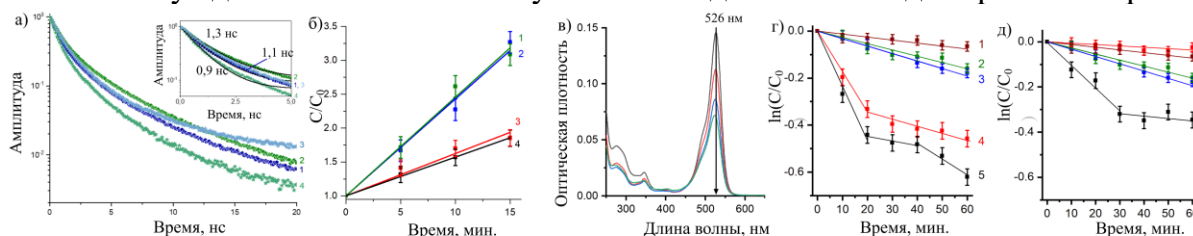


Рис. 5. (а) Нормированная кинетика фотолюминесценции образцов СГ Tb/MoS₂ (1, 2) и MoS₂ (3, 4) при возбуждении на длинах волн 405 нм (синие кривые) и 520 нм (зелёные кривые). Вставка: аппроксимация кинетики моноэкспонентами; (б) кинетические кривые разгорания фотолюминесценции индикатора SOSG в присутствии порошков СГ Tb/MoS₂ (1, 2) и СГ Tb (3, 4) при режимах УФ- (1, 3) и видимого (2, 4) облучения (λ_{возб} = 480 нм). (в) ЭСП фотодegradации родамина 6G. (г-д) Кинетика фотодegradации MoS₂ (1), СГ Eu (2), СГ Tb (3), нанокompозитов СГ Eu/MoS₂ (4) и СГ Tb/MoS₂ (5) при облучении УФ-видимым (λ > 360 нм) (г) и видимым (λ > 450 нм) светом (д).

наночастиц. Комплексный анализ (ПЭМ, РСМА и рентгеновская дифракция) (Рис. 4, б-д) подтвердил образование механической смеси без признаков адгезии, обусловленной значительной разницей в полярности частиц. Обнаружены локальные изменения

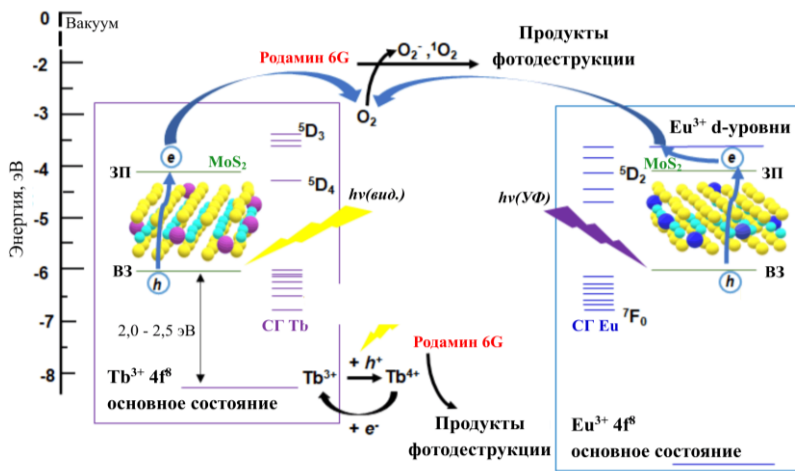


Рис. 6. Механизмы фотокатализа композитов СГ Tb/MoS₂ (1) и СГ Eu/MoS₂ (2).

Eu³⁺ с дефектной структурой матрицы с образованием центров безызлучательной релаксации.

Фотокаталитическую активность полученных композитов оценивали спектрометрически по скорости каталитической фотодеструкции родамина 6G (Рис. 5, в–д). При возбуждении в УФ-видимом диапазоне $\lambda > 360$ нм оба композита ускоряют фотодеструкцию на порядок величины эффективных констант скорости относительно исходных компонентов. При облучении реакционных смесей видимым светом $\lambda > 450$ нм фотокаталитическую активность сохраняет только СГ Tb/MoS₂ ($k_{\text{эфф.}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$). Таким образом, Tb³⁺ в качестве допанта не просто ускоряет разделение электрон-дырочных пар, но и сдвигает спектр поглощения материала в длинноволновую область. При изучении генерации активных форм кислорода с использованием флуоресцентных ловушек в присутствии СГ Tb/MoS₂ выявлено образование ¹O₂ и O₂•⁻ (Рис. 5, б). Отсутствие гидроксильных радикалов согласуется с потенциалами окисления/восстановления на созданных одноатомных центрах и указывает на преобладание переноса энергии над прямым одноэлектронным окислением.

Помимо создания ловушек заряда, увеличивающих время жизни возбуждённого состояния и вероятность его участия в фотокатализе, внедрение ионов РЗЭ³⁺ изменяет зонную структуру MoS₂ (Рис. 6). В случае Eu³⁺ вакантные 5d-уровни расположены близко к зоне проводимости MoS₂, тогда как в случае Tb³⁺

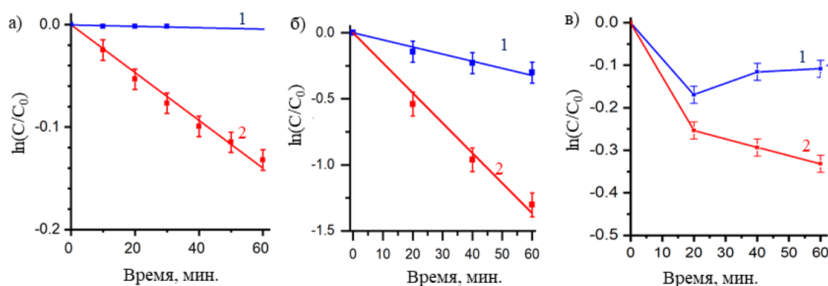


Рис. 7. Кинетика фотодеструкции родамина 6G в видимой области ($\lambda > 450$ нм) для ОГ (а), TiO₂ (б), h-BN (в) (кривые 1) и соответствующих композитов СГ Tb/ОГ (а), СГ Tb/TiO₂ (б), СГ Tb/h-BN (в) (кривые 2).

MoS₂. Композит СГ Eu/MoS₂ проявляет противоположное поведение – меньшее время жизни экситонов при возбуждении в видимой области (520 нм, $\tau = 0.7$ нс) относительно УФ-диапазона (405 нм, 1.2 нс), что указывает на принципиально иной характер взаимодействия

Eu³⁺ с дефектной структурой матрицы с образованием центров безызлучательной релаксации. В случае Eu³⁺ вакантные 5d-уровни расположены близко к зоне проводимости MoS₂, тогда как в случае Tb³⁺ основное состояние (4f⁸) находится ниже валентной зоны MoS₂ всего на ~2,0–2,5 эВ, что позволяет инициировать перенос электронов от Tb³⁺ к дыркам в валентной зоне при фотовозбуждении в видимой области. В

первом случае эффективность поглощения света возрастает за счёт образования возбуждённого состояния Eu^{2+} путём переноса электрона из валентной зоны, а во втором — за счёт отрыва электрона от Tb^{3+} для компенсации дырки в валентной зоне с образованием Tb^{4+} , который является исключительно сильным окислителем. Каталитический цикл замыкается после обратного окисления Eu^{2+} до Eu^{3+} кислородом или промежуточными продуктами реакции, а также восстановления Tb^{4+} органическим красителем.

Возможность применения частиц СГ РЗЭ в качестве универсального ультразвук-индуцированного допанта Tb^{3+} была подтверждена на ряде других нанополупроводников. (Рис. 7) Были получены композиты СГ Tb/OG , СГ Tb/TiO_2 и СГ $\text{Tb}/\text{h-BN}$, также продемонстрировавшие рост фотокаталитической активности в видимой области по сравнению с исходными наноматериалами. Тем не менее, относительная эффективность допирования значительно варьируется в этом ряду, что связано со структурой дефектов полупроводниковой матрицы.

Раздел 3.3. Нековалентная самосборка гибридов $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК-ПДИ}$ и их фотокаталитическая активность

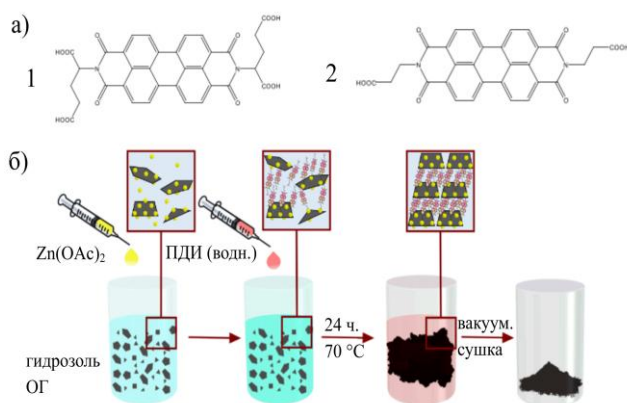


Рис. 8. (а) Структуры компонентов гибридов $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ}$: glu-ПДИ (1) и ПДИ-ПК (2); (б) Схема процесса формирования гибридов $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ}$

Следующий этап работы был посвящен изучению возможности расширить применимость метода ион-управляемой нековалентной самосборки хромофоров на планарных неорганических частицах различного состава. Данная стратегия была успешно использована ранее для получения ПОВМОК на основе порфиринов цинка и металлокластеров $\text{Zn}_2(\text{OAc})_4$ на поверхности наноллистов OG [1]. В данной работе была изучена возможность замены порфирина в гибриде на основе OG на производные перилендиимида (ПДИ): перилендиимид глutarовой (glu-ПДИ) и пропионовой кислоты (ПК-ПДИ) (Рис. 8, а). Синтез осуществляли по двухстадийному протоколу, включавшему последовательное введение в водный золь OG растворов ацетата цинка и производных ПДИ (Рис. 8, б). Функциональные группы на поверхности OG промотируют адсорбцию металлокластеров $\text{Zn}_2(\text{OAc})_4$, формирующих якорный слой с последующей координацией на нем молекул ПДИ. Полученные материалы $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$ и $\text{OG}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК-ПДИ}$ охарактеризованы с помощью комплекса методов, включая оптическую и флуоресцентную микроскопию (Рис. 9, а), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), рентгеновскую дифракцию

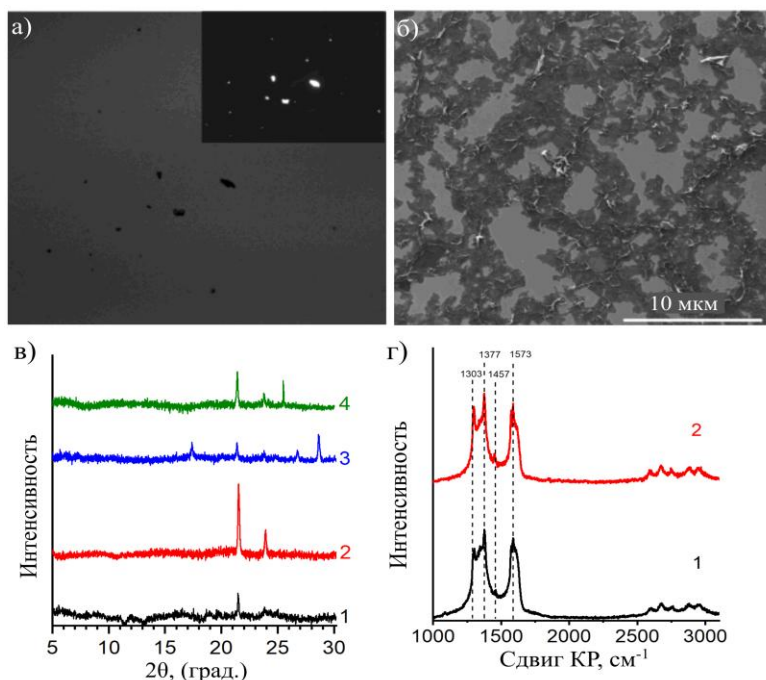


Рис. 9. (а-б) Оптическое (а), флюоресцентное (а, вставка) и СЭМ- (б) микроизображения гибрида $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$; (в) рентенограммы гибридов $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$ (1) и $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$ (2) и композитов $\text{ОГ}/\text{ПДИ-ПК}$ (3) и $\text{ОГ}/\text{glu-ПДИ}$ (4); (г) КР-спектры гибридов $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$ (1) и $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$ (2).

преимущественно за счет ароматического стэкинга полициклических молекул и неокисленных фрагментов графеновой матрицы.

Фотокаталитическая активность (Рис. 10) гибридов в модельной реакции фотодеструкции 1,5-дигидроксинафталина (ДГН) была исследована сочетанием методов УФ-видимой спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF. Относительная конверсия ДГН в течение 60 минут в присутствии гибридов $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПК-ПДИ}$ и $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$ достигает 63 и 57 %, а константы скорости $3.3 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и $2.9 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ соответственно, что превышает константы скорости для безметалльных композитов на два порядка и сопоставимо со скоростями для других известных высокоактивных фотокатализаторов на основе ОГ. С помощью фотолюминесцентных зондов на

(Рис. 9, в) и КР-спектроскопию (Рис. 9, г), которые подтвердили гибридизацию компонентов. По данным рентгеновской дифракции (Рис. 9, в) металлокластеры препятствуют π - π -стэкингу как между молекулами ПДИ, так и между ПДИ и ОГ. Для оценки эффективности этого метода сборки гибридных фотокатализаторов также были получены контрольные системы $\text{ОГ}/\text{glu-ПДИ}$ и $\text{ОГ}/\text{ПК-ПДИ}$ путем прямого соосаждения из раствора. В таких безметалльных композитах взаимодействие компонентов обеспечивается

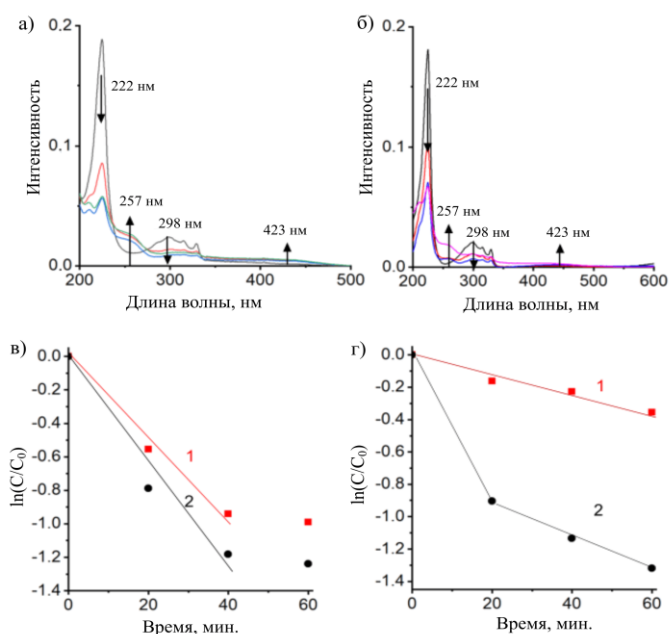


Рис. 10. (а-б) ЭСП фотодегradации ДГН в водном растворе в присутствии гибридов $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$ (а) и композита $\text{ОГ}/\text{ПДИ-ПК}$ (б); (в-г) кинетические кривые (полоса поглощения $\lambda = 222 \text{ нм}$) для гибридов (в) $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{glu-ПДИ}$ (1) и $\text{ОГ}/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{ПДИ-ПК}$ (2) и композитов (г) $\text{ОГ}/\text{glu-ПДИ}$ (1) и $\text{ОГ}/\text{ПК-ПДИ}$ (2).

активные интермедиаты (Рис. 11, а) и MALDI-TOF (Рис. 11, б) подтверждён механизм фотодеградации (Рис. 11, в), включающий как фотоокисление в растворе, так и фотовосстановление на поверхности фотокатализаторов с последующей полимеризацией продуктов, что является следствием донорно-акцепторной природы ОГ. Таким образом, традиционная сенсбилизация ОГ ароматическими хромофорами за счет π - π -стэкинга приводит к относительной пассивации их фотокаталитической активности по сравнению с гибридами, полученными нековалентной самосборкой за счет координационных связей. Метод позволяет использовать полиароматические хромофоры различного строения для получения таких гибридных структур. Тем не менее различие скоростей фотодеструкции для супрамолекулярных гибридов указывает на ключевую роль молекулярной структуры хромофора, определяющих их конечную морфологию и, как следствие, их функциональное поведение. В изученной паре гибридов более эффективным фотокатализатором выступает ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПК-ПДИ с гелеобразной морфологией с развитой доступной поверхностью, в то время как гибрид на основе глутаминового производного, образующий отдельные компактные микрочастицы, проявляет меньшую активность.

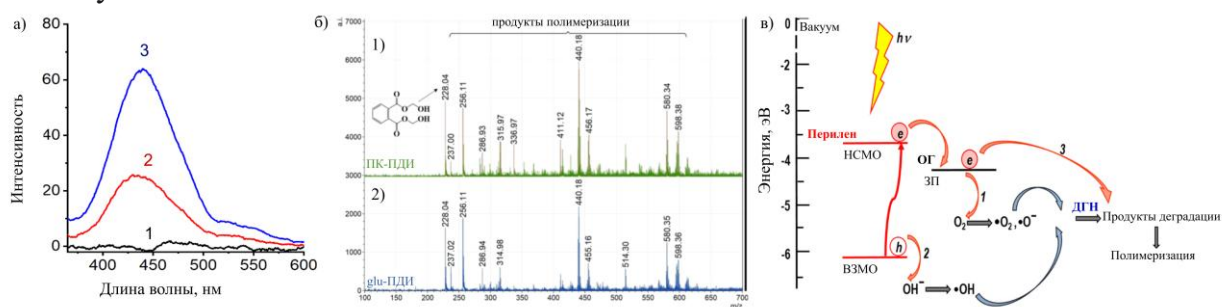


Рис. 11. (а) Флуоресценция ($\lambda_{\text{возб.}} = 312$ нм) водного раствора терефталевой кислоты (ТФК) (1), образующего ТФК-ОН после облучения видимым светом в течение 15 мин в присутствии гибридного материала ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (2) и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ-ПК (3); (б) MALDI-TOF спектры водных растворов ДГН после реакции в присутствии гибридов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /glu-ПДИ (1) и ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ-ПК (2); (в) предполагаемый механизм фотоиндуцированного разделения заряда в микропорах гибридов ОГ/ $Zn(OAc)_2$ /ПДИ. Для построения энергетической диаграммы использованы литературные данные об уровнях ВЗМО/НСМО компонентов и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны.

Раздел 3.4. Гибриды-биомиметики ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы

Данный раздел посвящен развитию метода нековалентной самосборки гибридов с использованием органических хромофоров на двумерных и квазидвумерных низкоразмерных частицах с графеноподобным строением, сходным со строением ОГ. Получение поверхностно-организованных металлоорганических каркасов (ПОВМОК) на основе тетракарбоксифенилпорфирината цинка и металлокластеров $Zn_2(OAc)_4$ на полярных матрицах СГ РЗЭ (Рис. 12, а) на низкоразмерных частицах СГ РЗЭ_(н.ч.) было реализовано с помощью нековалентной самосборки в объеме водной дисперсии (Рис. 12, б) и путем анионообменной интеркаляции в частицы в микронизированного СГ РЗЭ_(об.) (Рис. 12, в).

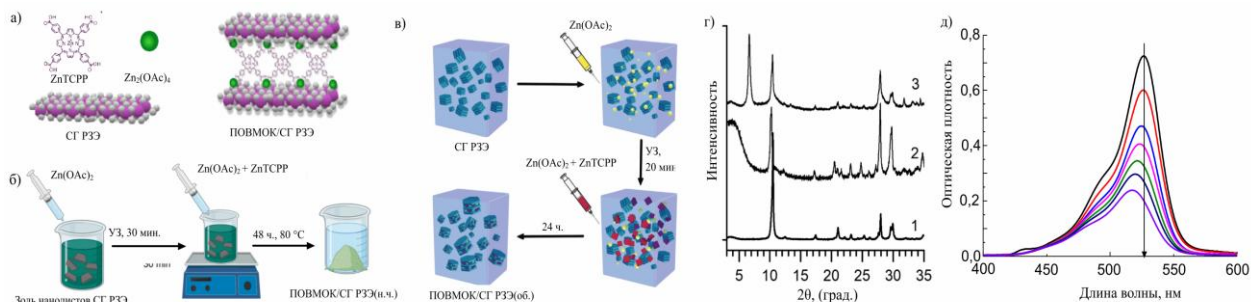


Рис. 12. (а-в) Схема компонентов гибрида ПОВМОК/СГ РЗЭ (а) и схемы синтетического протокола формирования гибрида на основе низкоразмерной (б) и объемной матрицы СГ РЗЭ (в). (г) Рентгенограммы объемного СГ Eu (1), СГ Eu, интеркалированного $Zn(OAc)_2$ (2) и гибрида ПОВМОК/СГ Eu. (д) ЭСП водного раствора родамина 6G в процессе реакции фотодеструкции в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Tb при облучении видимы светом ($\lambda > 450$ нм).

Синтез интеркалята ПОВМОК/СГ Eu_(об.) проводили по двухстадийному протоколу анионного обмена, в котором предварительная интеркаляция координационных кластеров $Zn_2(OAc)_4$ обеспечивает расширение межслоевого пространства и направленное формирование ПОВМОК, предотвращая выделение объемной фазы ZnTCPP. Комплексом физико-химических методов (СЭМ, БЭТ, ТГА, РСМА, рентгеновская дифракция (Рис. 12, г)) подтверждено сохранение слоистой морфологии матрицы, формирование развитой микропористой структуры и наклонная упаковка порфириновых линкеров, координированных через металлокластеры ацетата цинка. Фотолюминесцентная спектроскопия выявила изменение координационного окружения ионов Eu^{3+} (расщепление и уширение переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$), свидетельствующее о прямой химической связи компонентов.

Формирование структуры порфиринового ПОВМОК на поверхности предварительно полученных однослойных наночастиц СГ Tb с образованием гибридной структуры ПОВМОК/СГ Tb_(н.ч.) проводили по двухстадийному протоколу нековалентной самосборки. Сравнительный анализ рентгеновской дифракции полученных гибридов позволил подтвердить совпадение упаковки ПОВМОК на поверхности планарных наночастиц СГ Tb, MoS₂ и ОГ [1]. Этот результат позволяет сделать вывод об универсальном характере самосборки гибридов данного типа, в которых строение ПОВМОК определяется строением якорного слоя ацетата цинка и не зависит напрямую от химической природы наночастиц.

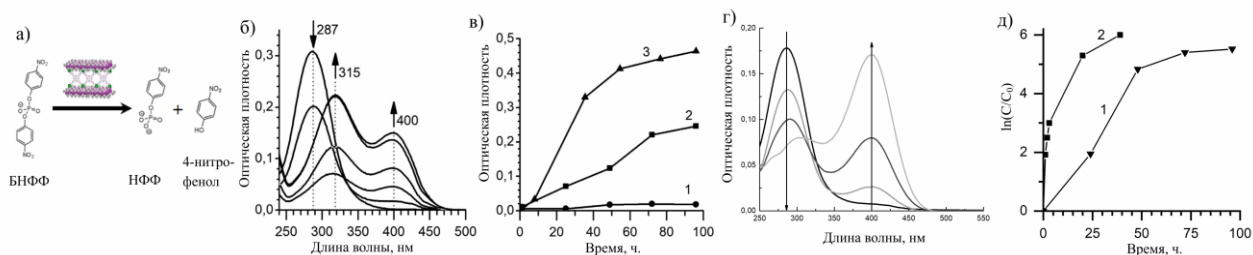


Рис. 13. (а) Схема реакции каталитического гидролиза БНФ; (б-в) ЭСП (б) и кинетические кривые (в) гидролиза БНФ в присутствии СГ Eu (1) и гибрида ПОВМОК/СГ Eu_(об.) с содержанием ZnTCPP 4% (2) и 10% (3) (г-д) ЭСП (г) и кинетическая кривая гидролиза БНФ в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Tb_(н.ч.) (д, кривая 2); кинетическая кривая гидролиза БНФ в присутствии гибрида ПОВМОК/СГ Eu_(об.) (д, кривая 1).

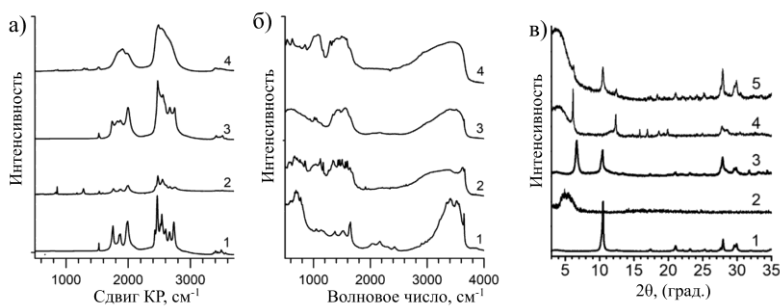


Рис. 14. (а-б) КР (а) и ИК (б) спектры СГ Eu (1, 2) и POVМОК/СГ Eu (3, 4), зарегистрированные до (1, 3) и после (2, 4) реакции с БНФФ. (в) Рентгенограммы, зарегистрированные до (1, 3) и после реакции с БНФФ (2, 4, 5) для СГ Eu (1 и 2), гибрида POVМОК/СГ Eu (4%) (3 и 4) и гибрида POVМОК/СГ Eu (10%) (5).

хромофоров. В отличие от интеркалированного POVМОК/СГ Eu_(об.), гибриды POVМОК/СГ Tb_(н.ч.) проявляет фотокаталитическую активность в реакции фотодеструкции родамина 6G (Рис. 12, д), что свидетельствует об оптической прозрачности низкоразмерной матрицы, обеспечивающей возможность фотовозбуждения порфирина. Биомиметические свойства полученных гибридов были исследованы в модельной реакции кислого гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата (БНФФ), протекающей под действием фосфатаз или их искусственных аналогов с образованием нитрофенилфосфата (НФФ) и 4-нитрофенола (Рис. 13, а-в), которое определяется спектрофотометрически. Контрольный объёмный ZnTCPP-МОК неустойчив и быстро распадается в кислой среде, проявляя низкую каталитическую активность. В то же время, в присутствии гибридов POVМОК/СГ Eu_(об.) и POVМОК/СГ Tb_(н.ч.) наблюдается активная конверсия модельного субстрата (Рис. 13, б-в). Каталитическая активность гибридов коррелирует с мольной долей ZnTCPP в составе гибридной структуры. Ключевым различием в каталитическом поведении наноразмерного гибрида POVМОК/СГ Tb_(н.ч.) является 2.5-кратное увеличение скорости реакции и полная конверсия промежуточного моноэфира в 4-нитрофенол за 48 ч (Рис. 13, г-д), тогда как объёмный аналог достигает равновесного состояния между промежуточным и конечным продуктами реакции лишь через 96 ч (Рис. 13, б).

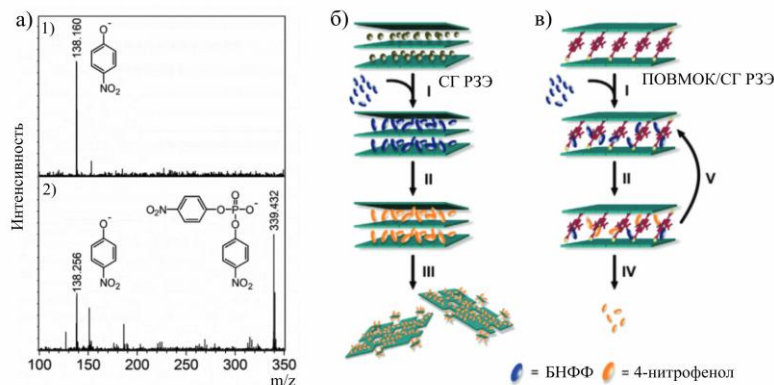


Рис. 15. (а) MALDI-TOF спектры СГ Eu (1) и гибрида POVМОК/СГ Eu (2) после реакции с БНФФ. (б-в) Схематическое изображение механизмов гидролиза БНФФ в СГ Eu (б) и в гибриде POVМОК/СГ Eu (в).

Оба полученных гибрида были исследованы в качестве возможных фотокатализаторов для деструкции органических соединений, а также биомиметических катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах макроциклических

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

макроциклических

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

катализаторов гидролиза фосфоэфирных связей на цинковых металлоцентрах

активности, что свидетельствует не только о влиянии морфологии, но и о ключевой роли самой химической природы неорганической матрицы. Катионы R_3E^{3+} , по-видимому, выступают в роли со-катализаторов для цинковых металлокомплексов в процессе биомиметического дефосфорилирования. Постреакционный анализ (ИК- и КР-спектроскопия, рентгеновская дифракция (Рис. 14, а-в), масс-спектрометрия MALDI-TOF (Рис. 15, а)) позволил установить, что исходный СГ $Eu_{(об.)}$ разрушается в ходе реакции вследствие удержания продуктов гидролиза, в то время как гибридный катализатор сохраняет свою структуру в течение нескольких каталитических циклов. Синергетическое взаимодействие компонентов ПОВМОК/СГ $Eu_{(об.)}$ предотвращает деградацию гибридной структуры в агрессивной кислой среде за счёт взаимной стабилизации, а также обеспечивает формирование сопряжённых биомиметических каталитических центров $R_3E-ZnTCPP$, обуславливающих активность искусственной фосфатазы (Рис. 15, б-в).

Раздел 3.5. Самосборка гибридов ПОВМОК/ MoS_2 с мультимодальной фотокаталитической активностью

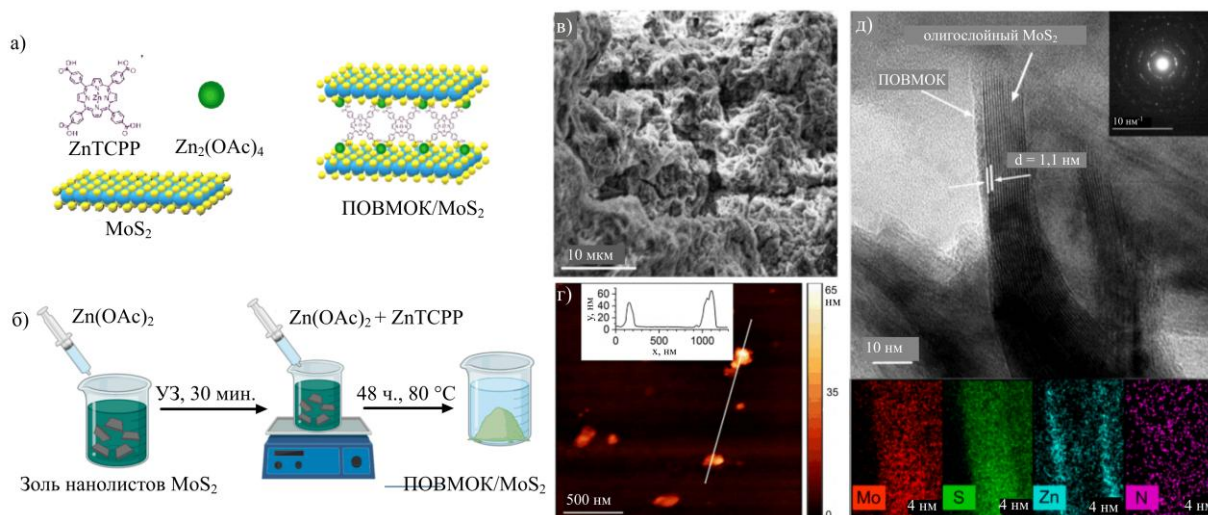


Рис. 16. (а-б) Схема компонентов гибрида ПОВМОК/ MoS_2 (а) и схема синтетического протокола формирования гибрида (б). (в-д) СЭМ- (в), АСМ- (г) и ПЭМ- (д) микроизображения и соответствующие карты элементного распределения РСМА (д, вставка) гибрида ПОВМОК/ MoS_2 .

Широкие возможности нековалентной самосборки гибридов с использованием металлокластеров $Zn(OAc)_2$ были продемонстрированы в данной работе на примере формирования ПОВМОК на низкоразмерных планарных частицах дисульфида молибдена MoS_2 , на поверхности которых, в отличие от наноллистов ОГ и СГ R_3E , отсутствуют кислородсодержащие полярные группы, обеспечивающие эффективную хемосорбцию ацетата цинка. Тем не менее, стабилизация ПОВМОК возможна за счет множественных слабых межмолекулярных взаимодействий. Гибрид ПОВМОК/ MoS_2 был получен по двухстадийному протоколу, аналогичному описанному выше для других изученных в работе систем (Рис. 16, а-б). Мольные соотношения $MoS_2/Zn(OAc)_2$ и $MoS_2/ZnTCPP$ были экспериментально оптимизированы для достижения структурной устойчивости гибрида. Комплекс физико-химических методов (СЭМ, АСМ, ПЭМ, КР-спектроскопия, РСМА) подтвердил образование

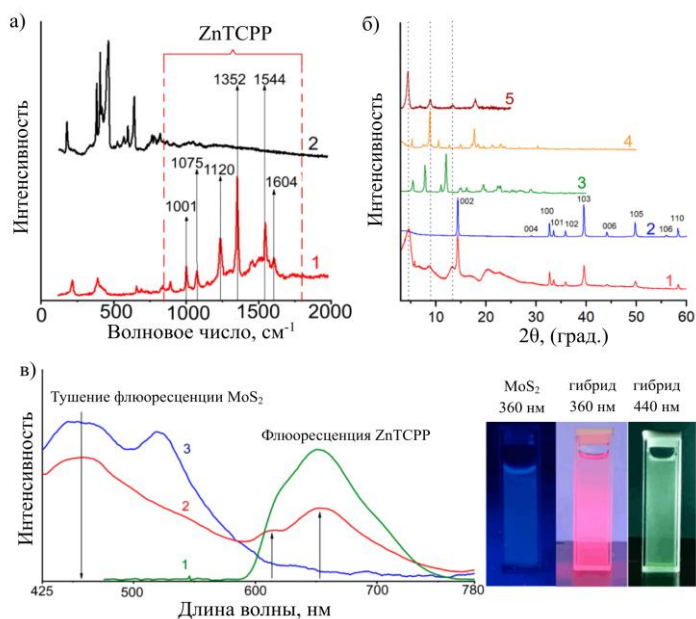


Рис. 17. (а) Спектры КР наноллистов MoS₂ (1) и гибрида ПОВМОК/MoS₂ (2); (б) рентгенограммы гибрида ПОВМОК/MoS₂ (1), объёмного MoS₂ (2), чистого ZnTCPP (3), объёмного МОК ZnTCPP/Zn(OAc)₂ (4) и ПОВМОК ZnTCPP/Zn(OAc)₂ на наноллистах ОГ (5); (в) Спектры флуоресценции и соответствующие фотографии водной дисперсии гибрида ПОВМОК/MoS₂ при возбуждении при 440 нм (1) и 360 нм (2) и спектр флуоресценции чистого MoS₂ при 360 нм (3).

частичным тушением эмиссии неорганической матрицы и появление характерной эмиссии порфирина в спектрах фотолуминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$) (Рис. 17, в). Эта особенность позволяет гибриду функционировать в двух режимах: прямое возбуждение порфирина видимым светом или опосредованная сенсбилизация через неорганическую матрицу под действием УФ-излучения.

Исследование генерации активных форм кислорода флуоресцентными зондами (Рис. 18, а–б) выявило мультимодальный характер фотохимии гибрида. В аэробных условиях УФ-возбуждение преимущественно инициирует образование гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$), тогда как видимый свет в 2.5 раза эффективнее в генерации синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), что подтверждает предотвращение агрегационного и контактного тушения и релаксации возбуждённого триплетного состояния хромофора за счёт его интеграции в ПОВМОК на поверхности MoS₂. В то же время фотовозбуждение в анаэробной среде приводит к генерации $\bullet\text{OH}$ как в УФ, так и в видимом диапазонах. Кинетика фотодеградаци модельного субстрата (ДГН) в статических условиях подчиняется псевдопервому порядку (Рис. 18, в–е). Скорость превращения под действием видимого света уступает УФ-процессам, но остаётся сопоставимой с показателями аналогичных гибридов на основе оксида графена. Важной особенностью системы является сохранение каталитической активности в анаэробных условиях, где отклонение кинетики от линейной связано с быстрым адсорбционным насыщением поверхности продуктами деградации субстрата. Масс-

консолидированной структуры, в которой кристаллическая плёнка ПОВМОК покрывает низкоразмерные агрегаты MoS₂ со средней толщиной 8–10 слоёв (Рис. 16, в–д и Рис. 17, а–б). Пики в малоугловой области идентичны появляющимся в рентгенограмме ПОВМОК на основе оксида графена и СГ РЗЭ (Рис. 17, б). Данные БЭТ сорбции азота подтвердили формирование развитой микропористой структуры ПОВМОК со средним диаметром пор 1.6 нм и удельной площадью поверхности 50 м²/г. Спектральное перекрывание люминесценции MoS₂ и поглощения ZnTCPP создаёт возможность резонансного переноса энергии по механизму Фёрстера, что подтверждается

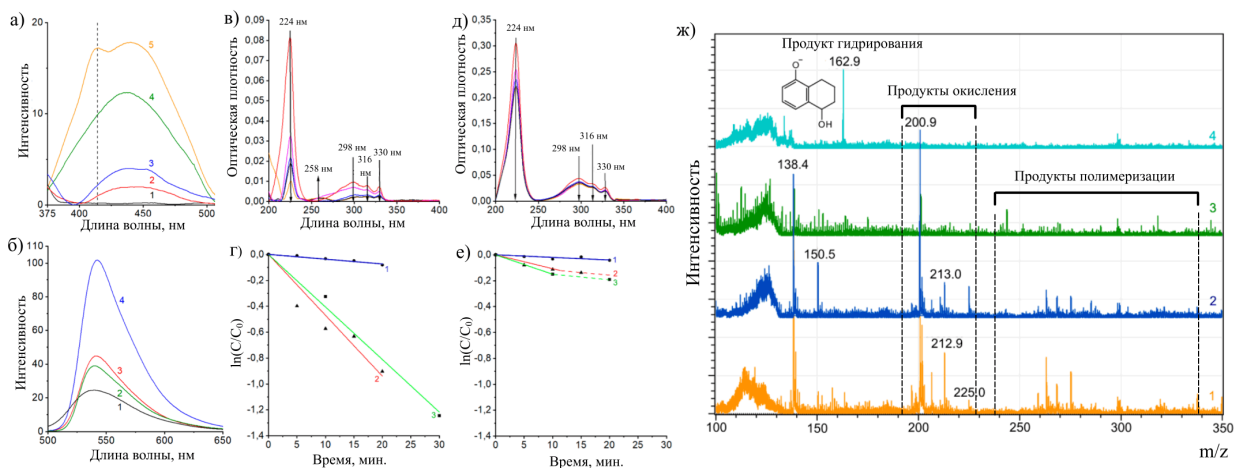


Рис. 18. (а) Спектры флуоресценции водного раствора ТФК до облучения (1) и после 15 мин облучения при $\lambda_{возб} = 440$ нм (2 и 3) и $\lambda_{возб} = 360$ нм (4 и 5). Пары спектров (3, 4) и (2, 5) зарегистрированы в аэробных и анаэробных условиях соответственно. (б) Спектры флуоресценции водного раствора Сенсор-Грин до облучения (1), после 15 мин облучения при $\lambda_{возб} = 360$ нм в присутствии нанопластинок MoS₂ (2), а также после 15 мин облучения в присутствии гибридного материала ПОВМОК/MoS₂ при $\lambda_{возб} = 360$ нм (3) и $\lambda_{возб} = 440$ нм (4). (в-е) ЭСП (в, д) и соответствующие кинетические кривые (г, е) фотодegradации ДГН в водном растворе в присутствии гибрида ПОВМОК/MoS₂ в аэробных (а, в) и анаэробных (б, г) условиях при облучении видимым (1), УФ (2) и УФ-видимым (3) светом. (ж) MALDI-TOF спектры продуктов фотодegradации ДГН в водных растворах в присутствии гибрида ПОВМОК/MoS₂ при облучении УФ-светом в аэробных (1) и анаэробных (2) условиях, а также при облучении видимым светом в аэробных (3) и анаэробных (4) условиях.

спектрометрический анализ продуктов реакции (MALDI-TOF) подтвердил доминирование окислительных путей с участием ¹O₂ при видимом облучении в присутствии кислорода и радикальных механизмов (\bullet OH) при УФ-возбуждении (Рис. 18, ж). В инертной атмосфере под видимым светом регистрируется интенсивный сигнал в области >140 m/z, соответствующий продукту гидрирования ДГН, что свидетельствует о протекании конкурирующих фотовосстановительных процессов с участием радикалов водорода. Гибрид также продемонстрировал устойчивую антибактериальную активность против штамма *E. coli* под действием видимого света, обусловленную селективной генерацией ¹O₂, и сохранил функциональность в серии многократных циклов. Эта устойчивость является следствием кооперативных нековалентных взаимодействий, стабилизирующих гибридную архитектуру.

Механизмы фотокатализа в таком гибриде (Рис. 19) определяются синергией между полупроводниковыми свойствами MoS₂ и фотохимическими свойствами ПОВМОК, и зависят от спектра фотовозбуждения и реакционной атмосферы. Рассчитанная по методу Тауца ширина запрещенной зоны гибрида составляет 1.61 эВ. При УФ-облучении в аэробной среде реализуется Z-схема: фотоиндуцированные электроны из зоны проводимости MoS₂ мигрируют на нижнюю свободную молекулярную орбиталь (НСМО) ZnTCPP, а дырки из валентной зоны MoS₂ окисляют адсорбированную воду с образованием \bullet OH. Параллельно фёрстеровский перенос энергии возбуждает порфирин в триплетное состояние, обеспечивая генерацию ¹O₂. В анаэробных условиях под УФ-светом преобладает гетеропереход типа II, при котором электроны с НСМО ZnTCPP переносятся в зону проводимости

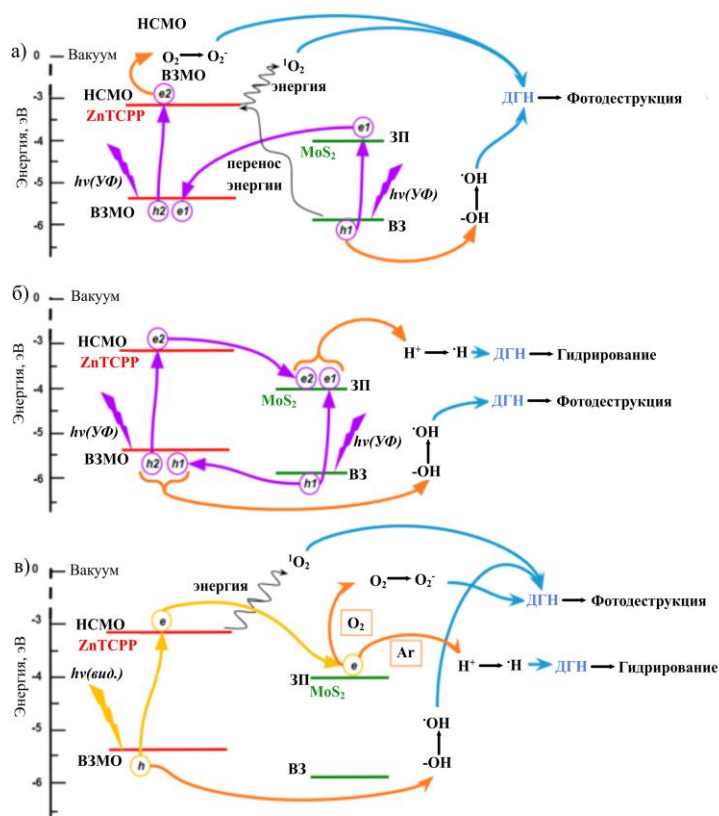


Рис. 19. Механизм фотокатализа гибрида ПОВМОК/MoS₂: при УФ-облучении в аэробных условиях (а), при УФ-облучении в анаэробных условиях (б) и при облучении видимым светом в аэробных и анаэробных условиях (в).

сохраняется, однако большая часть поглощённой энергии расходуется на образование синглетного кислорода, что объясняет относительно низкий выход гидроксильных радикалов по сравнению с УФ-режимом. В присутствии O₂ наблюдается синергетический эффект, обусловленный вторичным образованием •ОН при взаимодействии ¹O₂ с водой.

ВЫВОДЫ

1. Метод жидкофазного расщепления в горячем насыщенном растворе 2-метилимидазола является универсальной синтетической стратегией получения химически чистых низкоразмерных частиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов редкоземельных элементов толщиной 1–2 молекулярных слоя с узким распределением латеральных размеров.
2. Метод ультразвук-индуцированного допирования наноллистов MoS₂ наноллистами СГ РЗЭ обеспечивает внедрение одноатомных центров РЗЭ³⁺ в кристаллические дефекты полупроводниковой матрицы. Внедрение одноатомных центров РЗЭ³⁺ способствует снижению рекомбинации экситонных пар, о чём свидетельствует увеличение времени жизни фотолюминесценции. Композит СГ Ть/MoS₂ проявляет фотокаталитическую активность в видимой области спектра благодаря модификации зонной

MoS₂, а дырки — в обратном направлении. Подавленная рекомбинация способствует накоплению зарядов на компонентах и формированию •ОН и •Н радикалов. Наличие молекулярного кислорода повышает общую скорость деградации за счёт дополнительного образования супероксид-аниона (O₂^{-•}) и синглетного кислорода. При облучении видимым светом активируется механизм сенсбилизации: прямое поглощение фотона ZnTCPP с последующим интеркомбинационным переходом в триплетное состояние является основным каналом, ответственным за эффективную генерацию ¹O₂. Разделение зарядов

- структуры и образованию высокоактивных окислительных центров Tb^{4+} в результате разделения заряда между валентной зоной MoS_2 и 4f-уровнями Tb^{3+} .
3. Ион-управляемая нековалентная самосборка представляет собой универсальную синтетическую стратегию для получения гибридных систем на основе функционализированных органических хромофоров, включая порфирилаты цинка, и низкоразмерных неорганических частиц различной химической природы: наноллистов оксида графена, дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов РЗЭ.
 4. Координационное связывание через металлокластеры $Zn_2(OAc)_4$ предотвращает агрегацию хромофоров за счёт π - π -стэкинга в гибридах $OG/Zn(OAc)_2/ПДИ$ и обеспечивает увеличение эффективности фотокатализа до одного порядка по сравнению с композитами, полученными методом прямого соосаждения.
 5. Реализация безызлучательного резонансного переноса энергии по механизму Фёрстера и отсутствие контактного тушения триплетного возбуждённого состояния порфирина благодаря пространственной организации плёнок ПОВМОК в полученном гибриде ПОВМОК/ MoS_2 обеспечивают мультимодальность механизма разделения фотовозбуждённого заряда в зависимости от длины волны возбуждения, а также от присутствия кислорода в реакционной среде.
 6. Биомиметический нанозим ПОВМОК/СГ РЗЭ со свойствами искусственной фосфатазы превосходит по степени конверсии и скорости реакции каталитического гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата материал ПОВМОК/СГ РЗЭ, полученный методом анионообменной интеркаляции в объёмный кристалл СГ РЗЭ. Эффективность нанозима ПОВМОК/СГ РЗЭ определяется большей доступностью каталитических центров. Деградация гибридной структуры в процессе каталитической реакции предотвращается вследствие взаимной синергетической стабилизации компонентов гибридного материала.
 7. Синергетические эффекты в каталитической и фотокаталитической активности двойных гибридов ПОВМОК/ MoS_2 и ПОВМОК/СГ Tb обусловлены их строением, обеспечивающим эффективные межкомпонентные взаимодействия на наномасштабе. Синергия реализуется за счет вовлечения металлокомплексов ПОВМОК и металлоцентров матрицы РЗЭ в каталитический процесс для ПОВМОК/СГ РЗЭ и нанополупроводника в создание конкурирующих путей разделения фотоиндуцированного заряда и переноса энергии между компонентами в фотокатализе – для ПОВМОК/ MoS_2 .

Список использованной литературы:

1. Нугманова А.Г. НЕКОВАЛЕНТНАЯ САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.4. – ИФХЭ

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. M. R. Sokolov, Y. Y. Enakieva, A. D. Yapryntsev, A. A. Shiryaev, A. I. Zvyagina, M. A. Kalinina. Intercalation of Porphyrin-Based SURMOF in Layered Eu(III) Hydroxide: An Approach Toward Symbiotic Hybrid Materials // *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, V. 30, № 27, P. 2000681.
2. M.R. Sokolov, K.A. Tumbinskiy, A.I. Zvyagina, I.N. Senchikhin, A.A. Averin, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, A.A. Ezhov, M.A. Kalinina. A new 2-methylimidazole-assisted liquid-exfoliation method for a rapid scalable fabrication of chemically pure MoS₂ nanosheets // *Colloids Interface Sci. Commun.*, **2022**, V.47, P. 100604.
3. M. Sokolov, A. Nugmanova, A. Shkolin, A. Zvyagina, I. Senchikhin, M. Kalinina, Ion-Mediated Self-Assembly of Graphene Oxide and Functionalized Perylene Diimides into Hybrid Materials with Photocatalytic Properties // *J. Compos. Sci.*, **2023**, V. 7, № 1, P. 14
4. M.R. Sokolov, K.A. Tumbinskiy, E.A. Varlamova, A.A. Averin, A.V. Shkolin, M.A. Kalinina. Noncovalent Self-Assembly of Single-Layer MoS₂ Nanosheets and Zinc Porphyrin into Stable SURMOF Nanohybrids with Multimodal Photocatalytic Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, V. 15, № 42, P. 49299–49311.
5. M.R. Sokolov, A. V. Nikitin, O. A. Shiryaeva, A. D. Yapryntsev, M. A. Kniazeva, I. Y. Eremchev, A.A. Naumov, M.N. Sokolov, M.A. Kalinina. Nanoparticle hydroxide-derived doping outperform conventional salt-based approaches in semiconductor photocatalysis // *Appl. Surf. Sci.*, **2026**, V. 719, P. 165002