

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного
на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации,
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 24.12.2024 г. № 8

О присуждении Шермухамедову Шокирбеку Абдулазиз угли, гражданину
Республики Узбекистан, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Молекулярное моделирование переноса заряда в сложных
реакционных слоях с наноразмерными эффектами» по специальности
1.4.6. Электрохимия принята к защите 01.10.2024 г. (протокол заседания № 7)
диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
(ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации,
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособнадзора от
18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г.
диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский технологический университет», признан
соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом
Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01
установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени
кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия
номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Шермухамедов Шокирбек Абдулазиз угли, 24.02.1994 года рождения,
в 2019 г. окончил ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет». В 2024 г. окончил аспирантуру сначала очной, затем
заочной формы обучения на кафедре неорганической химии имени профессора
Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Минобрнауки России. В настоящий момент не работает.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии имени профессора
Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Назмутдинов Ренат
Равильевич, профессор кафедры неорганической химии имени профессора

Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Официальные оппоненты:

– **Седов Игорь Алексеевич**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, ведущий научный сотрудник;

– **Будков Юрий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, научно-исследовательский отдел 6 «Мультимасштабное моделирование молекулярных жидкостей и растворов», заведующий отделом, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова), в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой электрохимии Химического факультета, доктором химических наук, профессором Антиповым Е.В. и доцентом той же кафедры, кандидатом химических наук Никитиной В.А., указала, что в диссертации Шермухамедова Ш.А. получены новые научные результаты, которые вносят существенный вклад в развитие области прогнозирования кинетики процессов гетерогенного переноса электрона в сложных электрохимических системах, что определяет высокую значимость работы для развития современной электрохимии. Установленные закономерности позволяют рационализировать накопленные экспериментальные данные, что позволяет говорить о прогностической ценности разработанных подходов. В заключении отзыва делается вывод, что диссертационная работа Шермухамедова Шокирбека Абдулазиз угли «Молекулярное моделирование переноса заряда в сложных реакционных слоях с наноразмерными эффектами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получена новая информация о различных аспектах важных фундаментальных проблем в области моделирования кинетики процессов переноса заряда в электрохимических системах. Разработанные оригинальные подходы могут быть применены для построения реалистичного молекулярного описания широкого круга новых систем, в том числе имеющих перспективы практического применения в электрокатализе, водородной энергетике, молекулярной электронике. По своей актуальности, новизне, теоретической значимости, обоснованности выводов и положений, выносимых на защиту, диссертационная работа полностью соответствует

требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. от 16.10.2024 г.). Автор работы, Шермухамедов Шокирбек Абдулазиз угли, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, все по теме диссертации, в том числе: 11 статей (объемом 103 страницы) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России в области химических наук, и 6 тезисов докладов на конференциях различного уровня. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных соискателем ученой степени, заимствованный материал без ссылки на его авторов и/или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных Шермухамедовым Ш.А. в соавторстве, без ссылок на своих соавторов. Авторский вклад соискателя составляет около 86 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. Nazmutdinov, R.R. Electrochemistry of single molecules and biomolecules, molecular scale nanostructures, and low-dimensional systems / R.R. Nazmutdinov, T.T. Zinkicheva, **S.A. Shermukhamedov**, J. Zhang, J. Ulstrup // Current Opinion in Electrochemistry. – 2018. – V. 7. – P. 179-187. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.11.013 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1);

2. Salmazo, D. On the feasibility of bifunctional hydrogen oxidation on Ni and NiCu surfaces / D. Salmazo, M.F. Juarez, A.G. Oshchepkov, O.V. Cherstiouk, A. Bonnefont, **S.A. Shermukhamedov**, R.R. Nazmutdinov, W. Schmickler, E.R. Savinova // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 305. – P. 452-458. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.030 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1);

3. **Shermukhamedov, S.A.** Electronic Spillover from a Metallic Nanoparticle: Can Simple Electrochemical Electron Transfer Processes Be Catalyzed by Electronic Coupling of a Molecular Scale Gold Nanoparticle Simultaneously to the Redox Molecule and the Electrode? / **S.A. Shermukhamedov**, R.R. Nazmutdinov, T.T. Zinkicheva, M.D. Bronshtein, J. Zhang, B. Mao, Z. Tian, J. Yan, D.-Y. Wu, J. Ulstrup // Journal of the American Chemical Society. –

2020. – V. 142. – № 24. – P. 10646–10658. DOI: 10.1021/jacs.9b09362 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1);

4. **Shermukhamedov, S.A.** Confinement Effect on Heterogeneous Electron Transfer in Aqueous Solutions inside Conducting Nanotubes / **S.A. Shermukhamedov**, R.R. Nazmutdinov, M.D. Bronshtein, M. Probst // ChemElectroChem. – 2021. – V. 8. – № 3. – P. 563–569. DOI: 10.1002/celec.202001569 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q2 – согласно международной классификации; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1);

5. Nazmutdinov, R.R. Understanding molecular and electrochemical charge transfer: theory and computations / R.R. Nazmutdinov, **S.A. Shermukhamedov**, T.T. Zinkicheva, J. Ulstrup, X. Xiao // Chemical Society Reviews. – 2023. – V. 52. – N 18. – P. 6230-6253. DOI: 10.1039/D2CS00006G (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 журнал относится к категории K1).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора химических наук, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией функциональных материалов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» **Балакиной М.Ю.**; доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории физикохимии наноматериалов ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН **Булусевой Л.Г.**; доктора химических наук, заведующего лабораторией квантовой химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» **Витковской Н.М.** и кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем того же вуза **Бобкова А.С.**; кандидата химических наук, доцента кафедры химии и химической технологии ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет» **Горбунова В.А.**; доктора химических наук, доцента, профессора кафедры медицинской и биологической физики ФГБОУ ВО «Иркутский государственный медицинский университет»

Ларионовой Е.Ю.; доктора химических наук, профессора кафедры электрохимии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» **Левина О.В.**; доктора физико-математических наук, профессора, заведующего кафедрой вычислительной физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» **Мокшина А.В.**; кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника лаборатории электрохимической энергетики ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН **Павлова С.В.**

Все отзывы **положительные**. Имеются вопросы и замечания: 1. Чем обусловлен выбор размеров кластеров золота? 2. Какими соображениями определялся выбранный для моделирования температурный диапазон при расчетах зависимости средней энергии реорганизации растворителя от геометрических параметров? 3. Текст автореферата не свободен от неудачных формулировок, опечаток и пунктуационных ошибок, встречаются «нераскрытые» аббревиатуры; 4. Таблица 1, на которую есть ссылка в разделе о биметаллических наночастицах, по-видимому, исключена из окончательной редакции текста автореферата; 5. Есть неточности в подписях к рисункам: в подписи к рис. 9 и на легенде указана вода, хотя соответствующие данные отсутствуют; на рис. 14 не конкретизировано, чему соответствуют а и б; подпись к рис. 18 нуждается в редактировании; 6. Вызывает сомнение, верно ли указана ссылка на работу [4] при описании результатов в последнем разделе автореферата (**Балакина М.Ю.**); 1. Проводилась ли оптимизация геометрии наночастиц NiCu и золота в рамках теории функционала плотности? Если нет, то как изменение расположения атомов на поверхности, которое должно произойти в результате такой оптимизации, повлияет на плотность электронных состояний, которую диссертант использует при интерпретации эксперимента? 2. При моделировании редокс-процесса внутри углеродных нанотрубок получены зависимости от диаметра трубки. Какие конкретно конфигурации нанотрубок рассмотрены? Повлияет ли тип проводимости нанотрубки (металлический или полупроводниковый) на полученные энергетические и кинетические зависимости процесса? (**Булусева Л.Г.**); 1. Молекула $S-(CH_2)_5-CH_3$ названа алкантиолом, однако такое название соответствует формуле $HS-(CH_2)_5-CH_3$. Следовательно, $S-(CH_2)_5-CH_3$ – это либо ионная, либо радикальная частица, что необходимо отобразить как в формуле, так и в названии; 2. Какие параметры РСМ использовались для моделирования воды и ионной жидкости? В частности, помимо диэлектрической проницаемости 8, значительное влияние на величину энергии сольватации может оказывать масштабирующий множитель α (**Витковская Н.М., Бобков А.С.**); 1. Значительное количество опечаток – пропавшие буквы, слова и т.п.; 2. Не понятно, по какому параметру выполняется интегрирование в формуле для константы скорости внешнесферного переноса электрона; 3. На 9 странице автореферата и в выводе №3

утверждается, что мостиковый перенос электрона является более вероятным по сравнению с прямым переносом электрона. Однако по графикам на Рис. 7 видно, что при расстояниях Au-Fe больше 18 Å трансмиссионный коэффициент прямого переноса электрона больше, чем мостикового, причём для всех углов наклона цепочки алкантиола. Считаю важным прояснить этот момент (Горбунов В.А.); 1. Следовало бы привести сопоставления расчетов с экспериментальными данными, известными в литературе, что могло бы значительно укрепить выводы работы; 2. В некоторых местах изложения имеются небольшие недочеты и опечатки, например, небрежности в проставлении верхних и нижних индексов в формулах химических соединений (Левин О.В.).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в вопросах электрохимии, физической химии и химической термодинамики, а также моделирования структуры и динамики молекулярных жидкостей и растворов как в объеме, так и на границах раздела фаз; обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости данного диссертационного исследования.

Ведущая организация (МГУ имени М.В. Ломоносова), в частности, кафедра электрохимии, на заседании которой обсуждался отзыв на диссертацию Шермухамедова Ш.А., достигнуты большие успехи в области электрохимической кинетики на основе достижений квантовой химии в свете развития теории замедленного разряда, в области сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, в основе которых лежит фундаментальное физическое явление – резонансное туннелирование, в области электрокатализа, связанного с изучением свойств наноразмерных частиц, а также с разработкой методов их синтеза и стабилизации, и других областях электрохимии. По этим направлениям сотрудниками указанной кафедры опубликовано большое количество статей в таких журналах, как, например, Current Opinion in Electrochemistry, Journal of the American Chemical Society, Electrochimica Acta, ChemElectroChem и др., материалы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– выявлена зависимость поверхностной сегрегации атомов меди от размера, состава и типа кристаллографической грани наночастиц CuNi;

– *установлены* особенности переноса электрона с участием закреплённых на поверхности электрода наночастиц золота и редокс-пары Fc^+/Fc с использованием современной теории переноса заряда и расчетов методом функционала плотности;

– *показано*, что перенос электрона по мостиковому механизму через межфазную границу $\text{Au}(111)/\text{монослой } \text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3/\text{низкотемпературная ионная жидкость}$ с участием редокс-пары Fc^+/Fc является более вероятным, чем прямой электронный перенос;

– *установлено*, что заметное влияние среды на форму зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте $\text{Au}(111)$ -молекула виологена- $\text{Au}(111)$, наблюдаемое в эксперименте, обусловлено главным образом существенной разницей в энергии реорганизации растворителя;

– *предсказано* увеличение скорости восстановления Fe^{3+} (перенос первого электрона) с уменьшением диаметра углеродных нанотрубок, обусловленное уменьшением энергии реорганизации растворителя;

– *выявлено* более слабое отталкивание аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ от отрицательно заряженных стенок модельных цилиндрических пор (по сравнению с плоским электродом с той же зарядовой плотностью), что приводит к увеличению константы скорости электровосстановления;

– *установлено* формирование микрогетерогенной структуры в области высоких значений вязкости растворов глюкоза/вода/ NaCl , что приводит к отклонению диффузионных коэффициентов ионов и молекул воды от соотношения Стокса-Эйнштейна.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

– *получены* результаты, которые расширяют и углубляют понимание молекулярной природы процессов переноса заряда в сложных реакционных слоях, протекающих в различных кинетических режимах;

– *разработаны и апробированы* программные коды для расчета кинетических параметров гетерогенного переноса электрона, включая мостиковый механизм и перенос в наноразмерных порах с учетом эффектов двойного электрического слоя;

– *проведен* количественный анализ констант скоростей гетерогенных редокс-процессов на различных межфазных границах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные результаты формируют основу для создания тонких методов контроля кинетики различных электрохимических процессов, молекулярного дизайна новых катализаторов. Разработанные методы и подходы к оценке кинетических параметров могут быть обобщены для моделирования широкого

круга новых систем, а полученные результаты могут быть востребованы в электрокатализе, водородной энергетике, молекулярной электронике.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- использование современной квантово-механической теории переноса заряда в конденсированных средах, широкого арсенала квантовой и вычислительной химии с акцентом на качественные эффекты;
- согласованность результатов модельных расчетов с оригинальными и литературными экспериментальными данными.

Все это подтверждает **достоверность** и **обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Диссертант участвовал в постановке и проведении модельных расчетов, обработке и анализе данных, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании основных выводов и положений, подготовке статей и тезисов докладов, имеющих непосредственное отношение к тематике данной квалификационной работы.

По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия по следующим пунктам:

- в части п.3. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Адсорбционные явления. Квантохимическое и молекулярно-статистическое моделирование;
- в части п.4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах;
- в части п.5. Транспортные явления в жидких и твердых средах; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов;
- п.12. Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования. Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области электрохимии с использованием методов квантовой химии и молекулярно-динамического моделирования: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (Москва), ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и медицинской

химии РАН, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (Екатеринбург), ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново), ФГБУО ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» и другие.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель исчерпывающе ответил на вопросы, задаваемые ему во время заседания диссертационного совета 24.2.312.01.

Диссертационным советом 24.2.312.01 сделан вывод, что рассматриваемая диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 24.12.2024 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за установление молекулярной природы механизма переноса заряда в различных электрохимических системах с применением микроскопических подходов на основе современной теории, методов квантовой и вычислительной химии, присудить Шермухамедову Шокирбеку Абдулазиз угли ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 21, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

24.12.2024 г.

