

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Лукьянова Даниила Александровича на тему: «Синтез и исследование новых гетероциклических фотокатализаторов для превращения молекулярного кислорода в перекись водорода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

Диссертационное исследование Лукьянова Даниила Александровича посвящено поиску новых гетероциклических систем, перспективных с точки зрения создания на их основе новых эффективных фотокатализаторов восстановления молекулярного кислорода в перекись водорода. Поиск путей рационального использования и запасаения энергии солнечного света является, безусловно, одним из важнейших вызовов для современной науки. Разработка фотокаталитических систем, позволяющих преобразовывать энергию солнечного УФ-излучения в энергию химических связей, что, помимо прочего, открывает возможности для ее аккумулирования, представляют собой одно из наиболее актуальных направлений химической науки. Фотокаталитические реакции являются дешевой и экологически безопасной альтернативой классическим окислительно-восстановительным процессам. Использование фотокатализа позволяет также проводить в мягких условиях многие другие типы химических превращений. Поэтому актуальность и практическая значимость данной исследовательской работы не вызывают сомнений.

Диссертация изложена на 192 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, а также списка литературы из 170 наименований и приложения. Представленный литературный обзор включает краткое рассмотрение основных принципов фотокатализа, а также подробный анализ известных к настоящему моменту фотокаталитических систем, используемых для получения перекиси водорода из растворенного молекулярного кислорода. В обзоре автором подробно рассмотрены различные типы фотокатализаторов (на основе неорганических, органических и комплексных соединений, а также композитных материалов) и механизмы их действия. Анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день известно не так много эффективных фотокатализаторов для восстановления кислорода до перекиси водорода, а гомогенные фотокаталитические системы для данного превращения изучены значительно слабее.

Тщательный анализ научных публикаций, посвященных фотокатализу, позволил автору осуществить рациональный дизайн гетероциклических структур, способных в перспективе проявлять фотокаталитическую активность при восстановлении молекулярного кислорода в перекись водорода. Были выбраны структуры двух типов: 1) с ярко выраженными донорным и акцепторным фрагментами (донорно-акцепторные диады), способные давать при облучении долгоживущие состояния с переносом заряда: 1-(пиррол-3-ил)пиридиниевые производные, биспорфирины и ковалентно связанные порфирин-фуллереновые ансамбли; 2) молекулы с протяженной π -системой: полигетероциклических молекулы, содержащие пиррольный и изохинолиниевый фрагменты, различные порфирины, а также их аналоги — полимерные никелевые комплексы. Выбор объектов исследования при дизайне фотокаталитических систем во многом обуславливает новизну данной работы.

Вх. № 09/2-353 от 04.09.2019

Выполненное диссертантом обширное экспериментальное исследование, результаты которого детально изложены во второй и третьей главах диссертации, включает два основных направления: разработка методов получения и синтез на основе выполненного дизайна широкого круга сложных гетероциклических структур – потенциальных фотокатализаторов; тщательная оценка фотокаталитической активности полученных соединений, прежде всего, в реакции восстановления кислорода до перекиси водорода, а также для восстановления диоксида углерода и нитробензола. При решении первой задачи автором была проделана очень большая и трудоемкая синтетическая работа, включающая тщательный подбор условий проведения отдельных синтезов, а также использование нетривиальных для органического синтеза методов выделения и характеристики полученных продуктов. Многие реакции в виду объективных причин протекали с весьма низкими выходами, что не помешало автору наработать достаточные количества целевого вещества для проведения дальнейших исследований.

Диссертационная работа Даниила Александровича имеет ярко выраженную прикладную направленность, а полученные результаты, несомненно, обладают высокой практической значимостью. Другой важной и глубоко впечатлившей меня особенностью данного исследования является его широкая междисциплинарность. Для успешного решения поставленных задач автором были освоены теоретические основы и методы не только органического синтеза, но также неорганической химии, электрохимии, химии высокомолекулярных соединений, химической кинетики и аналитической химии. Кроме того, Даниил Александрович проявил себя как талантливый инженер, своими силами разработав оригинальный фотореактор для изучения целевых фотокатализируемых превращений.

Экспериментальная часть содержит подробное описание используемых автором методик проведения реакций, выделения и очистки полученных соединений. Их структуры надежно доказаны с использованием широкого набора физико-химических методов, а также с помощью методов рентгеноструктурного анализа и двумерной спектроскопии ЯМР. Необходимо отдельно отметить высокий уровень проведения эксперимента, тщательность при выделении и подробной характеристике продуктов изучаемых реакций.

Научная новизна работы заключается в нахождении ряда новых фотокатализаторов для восстановления кислорода в перекись водорода. Эти фотокатализаторы проявляют активность в водной среде, что является редкостью для гомогенных фотокатализаторов. В качестве потенциальных фотокатализаторов были получены ранее неописанные водорастворимые порфирины, порфирин-фуллереновые диады, бис- и полипорфириновые ансамбли. Продемонстрирована эффективность 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов, генерируемых из азиридин-2,3-дикарбоксилатов, к фуллеренам и малеимидам, для синтеза порфирин-содержащих ансамблей. Изучена стерео- и региоселективность циклоприсоединения к фуллерену C_{70} , разработаны методы выделения индивидуальных аддуктов фуллерена с азиридин-2,3-дикарбоксилатами. Установлено, что моно-, бис- и полипорфирилаты кобальта проявляют сравнительно высокую фотокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода в перекись водорода. Была обнаружена фотокаталитическая активность ряда соединений, содержащих пиррольный и изохинолиновый фрагменты, и изучена кинетика образования перекиси водорода для нескольких наиболее эффективных фотокатализаторов.

На основе изучения текста работы и публикаций автора можно уверенно заключить, что поставленные в работе цели достигнуты, а сформулированные выводы обоснованы и отражают новизну и практическую значимость полученных результатов. Достоверность полученных данных подтверждают публикации (4 статьи в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах). Результаты работы представлялись для обсуждения на 3 международных конференциях. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о высокой оценке химическим сообществом работ автора.

В целом работа производит очень хорошее впечатление, текст диссертации читается легко и содержит лишь считанное число опечаток и неточностей. В результате ознакомления с результатами работы возникли следующие вопросы и замечания:

- при обсуждении механизма окислительно-восстановительной реакции на стр. 11-12 фигурируют протоны, при этом их источник не обсуждается; создается впечатление, что в результате должно происходить защелачивание среды.
- на стр. 18 в уравнении (16) не выполняется принцип сохранения заряда.
- на стр. 19 в фразе «...добавки, способные к восстановлению, такие как формиат-ион, дикатион диметилвиологена или ионы Cu^{2+} ...» формиат-анион выглядит лишним.
- на стр. 44, а также и в других местах автор называет структуру, содержащую два связанных (гет)арильных кольца, несопряженной. На мой взгляд, в данном случае можно говорить о большей или меньшей степени сопряжения, но не о его отсутствии.
- на рис. 50 для заряженных структур не указаны противоионы.
- для изучения гомогенной фотокаталитической активности в водных растворах гидрофобные структуры (большинство порфиринов, диады), очевидно, требуют наличия гидрофильных сольбилизирующих группировок. Однако структур с подобными группами очень мало. А иных случаях вводились напротив гидрофобные *трет*-бутильные группы. Это не совсем понятно.

Отмеченные замечания абсолютно не влияют на общее хорошее впечатление от работы, которая представляет собой цельное, логичное и успешно выполненное научное исследование по актуальной тематике. Полученные в диссертационной работе результаты по степени новизны и практической значимости вносят существенный вклад в развитие, как фундаментальной, так и прикладной областей химии.

Диссертация Лукьянова Даниила Александровича на тему: «Синтез и исследование новых гетероциклических фотокатализаторов для превращения молекулярного кислорода в перекись водорода» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Лукьянов Даниил Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета
Доктор химических наук, доцент



Дар'ян Д. В.

Дата 4.09.2019