

## 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.

В настоящее время, вследствие как экономических, так и экологических факторов, альтернативная энергетика, использующая возобновляемые источники энергии, является одним из наиболее актуальных направлений современной науки и техники. Одним из направлений альтернативной энергетики является солнечная энергетика, основанная на преобразовании солнечного излучения в другие виды энергии, такие как электроэнергия (фотовольтаические процессы) и энергия химических связей продуктов (фотокаталитические процессы). Одним из перспективных направлений разработки фотокатализаторов для преобразования солнечной энергии является фотокаталитические методы синтеза перекиси водорода. Однако, в настоящее время известно сравнительно небольшое количество таких фотокатализаторов. Поэтому тема диссертации Лукьянова Д.А., посвященной разработке новых фотокатализаторов для синтеза перекиси водорода из кислорода и воды, является актуальной, имеет большое научное и практическое значение.

Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, списка литературы и приложения.

В главе «Обзор литературы» представлен литературный обзор основных типов фотокатализаторов для синтеза перекиси водорода из кислорода. В представленном обзоре рассмотрены принципы работы и каталитические циклы как органических, так и неорганических фотокатализаторов, отмечены их основные достоинства и недостатки. Анализ литературы показывает, что квантовый выход получения перекиси водорода из кислорода у существующих фотокатализаторов значительно меньше максимально теоретического. Таким образом, разработка новых перспективных материалов фотокатализа представляется актуальным направлением исследований.

В главе «Обсуждение результатов» обсуждается синтез используемых фотокатализаторов, их фотокаталитическую активность и обсуждение возможных механизмов фотокатализа. Приведены методы синтеза порфириновых и порфиринофуллереновых диад. Представлены результаты анализа фотокаталитического восстановления кислорода до перекиси водорода при использовании оксалат-ионов в качестве окисляемой добавки. В качестве фотокатализаторов были исследованы несколько типов соединений: 1) соединения, содержащие пиррольный донорный фрагмент, соединенный с акцепторным 1- пиридиниевым или 2-изохинолиниевым фрагментом, 2) производные порфиринов, в т.ч. комплексы с металлами и порфириновые диады, 3) полимерный селеновый комплекс никеля. Показано, что одна из несопряженных донорно-акцепторных пирроло-изохинолиниевых диад (соединение 108), а также замещенные пиридо-пирроло-изохинолиниевые системы, содержащие

Вя. № 09/2-354 от 04.09.2019

протяженную  $\pi$ -систему (соединения 123 и 125), проявляют высокую каталитическую активность восстановления кислорода до перекиси водорода. На основе анализа кинетических данных образования перекиси водорода и скорости люминесценции предложен механизм фотокатализа данного типа соединений. При исследовании фотокаталитической активности производных порфиринов выявлено, что наибольшей фотокаталитической активностью восстановления кислорода до перекиси водорода обладают соединения, содержащие ионы кобальта и цинка (соединения 54, 76, 85). Выявлено, что полимерный саленовый комплекс никеля не обладает фотокаталитической активностью, но может использоваться в качестве электрофотокатализатора для получения перекиси водорода из кислорода.

Глава «Экспериментальная часть» содержит подробное описание синтеза используемых фотокатализаторов и их прекурсоров, а также их спектральные характеристики (ЯМР, масспектры). Подробно разобрана методика анализа фотокаталитической активности.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационной работы Лукьянова Д.А. основывается на большом числе полученных экспериментальных данных. Материалы выполненных исследований опубликованы в международных научных журналах, неоднократно докладывались на международных конференциях.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов и основных положений диссертации определяется высоким общим уровнем результатов синтеза и исследований фотокаталитической активности восстановления кислорода до перекиси водорода новых органических и металлоорганических соединений. Данные соединения могут быть использованы для преобразования солнечной энергии получения, а также для разработки самоочищающихся и самодезинфицирующихся поверхностей, для очистки сточных вод и утилизации окисляемых промышленных отходов под действием солнечного света.

#### **Замечания и рекомендации по диссертации:**

- 1) В разделе 2.6 «Органические полупроводники» на Рис. 7 указана схема фотокатализа на пленке катализатора 6. Однако, обсуждение данной схемы практически отсутствует в тексте.
- 2) При обсуждении фотокаталитической активности изученных соединений не были приведены квантовые выходы образования перекиси водорода. Возможна ли оценка квантовых выходов (или их порядка) на основе полученных экспериментальных данных?
- 3) При обсуждении фотокаталитической активности соединений, содержащих пиррольный донорный фрагмент, соединенный с акцепторным 1-пиридиниевым или 2-изохинолиниевым фрагментом на основе кинетических данных предложен механизм фотокатализа для данных соединений (раздел 3.6.2). Хотелось бы также увидеть в тексте диссертации механизм фотокатализа для соединений на основе порфиринов (раздел 3.6.3)
- 4) Существует несогласованность между выводами и обсуждением результатов. Так, в выводах (раздел 3.7) указано, что «Порфириновые системы, не

содержащие кобальта, не проявляют фотокаталитической активности в реакции восстановления кислорода в перекись водорода при использовании оксалат-ионов.», однако в разделе 3.6.3 приведено, что «Заметную фотокаталитическую активность проявила также порфириновая диада, содержащая один атом цинка **85**, и водорастворимый порфирилат цинка»

- 5) Точность взятия навески 220 мг сухого льда вероятно при комнатной температуре (с. 164) вызывает сомнения.

Также, у меня имеется ряд замечаний по структуре и стилю изложения:

- 6) Схему и описание установки для фотокатализа (с. 85-86) следовало бы привести в главе «Экспериментальная часть».
- 7) При обсуждении результатов фотокатализа порфириновыми диадами (раздел 3.6.3) отсутствуют структуры катализаторов, вместо них приведены номера соединений. Поиск структур данных соединений в тексте диссертации создает трудности при чтении данного раздела.
- 8) Выводы следовало бы вынести отдельной главой, а не в качестве подпункта главы «Обсуждение результатов»
- 9) Нарушена нумерация подразделов главы «Экспериментальная часть», например на с. 119

#### 4.2. Синтез исходных соединений

##### 3.2.1. Синтез перхлората 9-метил-10-метилакридиния

###### Акридон (45)

- 10) В списке литературы для англоязычные ссылки состоят из символов как русского, так и латинского алфавита, что не соответствует ГОСТ 7.1-2003. Так, например, например ссылку [1] «Liu Z., Hou W., Pavaskar P., Aykol M., Cronin S. B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination // Nano Letters. – 2011. – Т. 11, № 3. – С. 1111-1116.» стоило указать как «Liu Z., Hou W., Pavaskar P., Aykol M., Cronin S. B. Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11, № 3. – P. 1111-1116.»

Вышеуказанные замечания, однако, не искажают сущности изложенных в диссертации результатов, положений и выводов, не снижают общую положительную оценку научного уровня работы и носят скорее рекомендательный характер. Диссертационная работа Лукьянова Д.А. представляет собой целостный научный труд. Автор диссертации несомненно достигнута поставленная в работе цель. Синтезированные в работе новые соединения показали свою перспективность для разработки эффективных фотокатализаторов восстановления кислорода в перекись водорода.

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 хим. наук,  
доцент кафедры лазерной химии  
и лазерного материаловедения  
Института Химии  
Санкт-Петербургского государственного университета

Мерещенко Андрей Сергеевич



31.08.2019