

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 молекулярных фотокатализаторов восстановления молекулярного кислорода в перекись водорода. Поиск молекулярных фотокатализаторов, позволяющих использовать энергию солнечного света в качестве движущей силы химической реакции, в настоящее время является одной из актуальных задач органической и координационной химии. Интерес к использованию световой энергии для осуществления химических реакций «подогревается» развитием солнечной энергетики. Реакция фотокаталитического восстановления кислорода в перекись водорода является одним из основных направлений поисковых исследований в этой области. Перекись водорода является многотоннажным продуктом химической промышленности и находит разнообразное применение в народном хозяйстве, в том числе – в качестве высокоэнергетического вещества (ракетного топлива). Актуальность темы диссертации подтверждается большим количеством публикаций, освещающих работы в этом направлении, в высокорейтинговых периодических изданиях.

Диссертация изложена на 192 страницах и имеет традиционную для диссертаций по заявленной специальности структуру. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, списка литературы (170 наименований) и приложения.

Литературный обзор посвящен рассмотрению современного состояния исследований и разработок в области фотокаталитического восстановления кислорода в перекись водорода. Автором рассмотрены известные фотокатализаторы различной природы, как неорганической, так и органической, поведена сравнительная оценка их эффективности, условий и ограничений соответствующих фотокаталитических реакций, рассмотрены механизмы их действия, отмечены достоинства и недостатки различных классов фотокатализаторов. На основании проанализированной информации сделан вывод,

Вх. № 09/2-384 от 10.09.2019

что в настоящее время известно лишь несколько гомогенных фотокатализаторов восстановления кислорода в перекись водорода, причем большинство из них не может быть использовано в водной среде, что подчеркивает актуальность поиска водосовместимых фотокаталитических систем.

Сообразуясь с обзором литературных данных, диссертант выбрал несколько структурных серий, потенциально обладающих фотокаталитической активностью по отношению к восстановлению кислорода в перекись водорода:

1) молекулы с протяженной π -системой: конденсированные полигетероциклические системы, включающие в себя азольный и азиновые циклы, а также полимерные бис(салицилидениминовые) комплексы переходных металлов;

2) несопряженные донорно-акцепторные системы, способные образовывать состояния с переносом заряда при фотовозбуждении: 1-(пиррол-3-ил)пиридиниевые производные, а также мультипорфириновые и порфирин-фуллереновые системы.

Большая часть объектов исследования была получена автором впервые; те же, что уже были известны, ранее не использовались в качестве фотокатализаторов, что в целом обуславливает научную и практическую новизну исследования.

В главе «Обсуждение результатов» изложены дизайн и синтез предполагаемых фотокатализаторов восстановления кислорода в перекись водорода, а также исследование их фотокаталитической активности.

Порфирин-содержащие системы были синтезированы путем 1,3-диполярного циклоприсоединения азометин-илидов к порфириновым и фуллереновым диполярофилам, что позволило получить широкий набор таких систем, исходя из небольшого числа исходных соединений с использованием унифицированных синтетических процедур. Для получения порфирин-фуллереновых диад — производных фуллерена C_{70} — было проведено обширное исследование регио- и стереоселективности присоединения азиридин-2,3-дикарбоксилатов к фуллерену C_{70} и разработаны методики выделения получающихся изомерных аддуктов.

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных объектов диссертант сконструировал оригинальный фотохимический реактор на

основе светодиодных источников излучения. Используя этот реактор, удалось провести скрининг фотокаталитической активности нескольких десятков соединений, в результате чего были выявлены молекулы, обладающие наибольшей активностью в реакции восстановления кислорода в перекись водорода в присутствии оксалат-ионов, после чего было предпринято более детальное изучение фотокаталитических свойств отобранных по скринингу активных молекул. Следует отметить скрупулезные исследования механизма фотокатализа для пиррол-изохинолиниевой диады, в ходе которых были подробно изучены кинетические, фотофизические и электрохимические параметры фотокаталитического процесса.

Экспериментальная часть диссертации включает детальное описание методик синтеза и выделения объектов исследования и промежуточных соединений. Строение полученных продуктов было доказано с использованием арсенала современных методов молекулярной спектроскопии, включая спектроскопию ЯМР с эффектом Оверхаузера и двумерную спектроскопию ЯМР. Для полимерных продуктов были определены параметры молекулярно-массового распределения.

Научная новизна работы заключается, в первую очередь, в выявлении новых фотокатализаторов для восстановления кислорода в перекись водорода. Следует отметить, что найденные фотокатализаторы способны проявлять активность в водной среде при облучении видимым светом, что является редкостью для гомогенных фотокатализаторов. Существенную научную новизну содержит в себе и синтетическая часть работы, в рамках которой было получено несколько новых семейств фуллереновых, порфирин-фуллереновых и порфириновых молекул.

Практическое значение работы обусловлено возможностью нахождения промышленных гомогенных фотокатализаторов восстановления кислорода в перекись водорода в результате подобного рода исследований.

Таким образом, работа направлена на решение актуальной в научном и практическом плане задачи – нахождение эффективных фотокатализаторов превращения кислорода в перекись водорода – и вносит заметный вклад в развитие теории и практики гомогенного фотокатализа.

Достоверность представленных в работе экспериментальных данных и корректность их интерпретации не вызывают сомнений. Судя по полученным результатам, поставленные перед диссертантом цели достигнуты. Сформулированные в работе выводы обоснованы и отражают новизну и практическую значимость полученных результатов. Научная новизна, практическая значимость и достоверность диссертационной работы Лукьянова Д.А. подтверждается публикацией ее результатов в высокорейтинговых научных журналах (4 статьи). Результаты работы апробированы на 3 международных конференциях.

В целом диссертационная работа производит хорошее впечатление. Она тщательно оформлена. Текст читается легко и содержит лишь незначительное число опечаток (с. 40, 69) и неточностей. Тем не менее, в ходе ознакомления с диссертацией возник ряд вопросов и сформулированы следующие замечания, значительная часть которых относится к литературному обзору.

- 1) Из рис. 6 (с. 19) не ясно, откуда появляются электроны для компенсации дырок валентной зоны.
- 2) Из схемы на рис. 20 не понятно, как работает акридиниевый катализатор. Все ли его молекулярные формы приведены на рисунке?
- 3) Подпись к рис. 57 некорректна. Что отложено по правой оси ординат?
- 4) Схема окислительной электрохимической полимеризации комплекса 127 на рис. 59 (с. 113) не полна: куда делись два водорода?
- 5) Не уравнена реакция дисмутации супероксид-аниона (с. 12).
- 6) Уравнения (30), (40), (41) на с. 35 и 37 не уравнены по зарядам.
- 7) В уравнении (46) на с. 41 ошибочно присутствует символ резонанса.
- 8) Ни в тексте, ни под рисунком нет пояснений к рис. 21 (с. 57), за исключением пояснения к рис. 21а на с. 55.
- 9) На рис. 23 (с. 58) представлен 5-валентный азот. Такое представление нитрогруппы не соответствует реальной конфигурации валентных электронов азота.
- 10) В табл. 7 (с. 106) отсутствует соединение 85.

11) Рис. 56 (с. 108) неправильно подписан: это не «кривые», а линейная аппроксимация экспериментальных точек.

12) В выводе 5 (с. 116) следовало бы назвать соединение **118**.

13) В выводе 6 (с. 116) синтаксическое рассогласование («системы...проявляет»), этот огрех замечен также на с. 38, 53, 97.

Досадно, что регламент Университета не требует приведения в диссертации списка собственных публикаций диссертанта по теме исследования.

Резюмируя, можно утверждать, что диссертационная работа Лукьянова Д.А. представляет собой законченное научное исследование. Ее особенность состоит в уникальном, обусловленном сложностью поставленных задач, сочетании использованных методов: синтетической органической химии, аналитической химии, современных инструментальных методов физико-химического анализа и специфических методов изучения фотокаталитических процессов. Изложенные замечания носят частный характер и не умаляют достоинства работы в целом. Полученные в диссертационной работе результаты вносят существенный вклад в развитие органического синтеза и гомогенного фотокатализа.


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, профессор

 С.М. Рамш

08.09.2019

Подпись 
Начальник отдела

