

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.

Фотокаталитические превращения имеют большое значение для органического синтеза на основе окислительно-восстановительных процессов, в которых энергию света можно переводить в энергию химических связей продуктов реакций. В настоящее время одним из актуальных направлений развития в этой области является фотокаталитическое восстановление кислорода в перекись водорода.

Актуальность работы Лукьянова Д.А. обусловлена важностью поиска новых и эффективных фотокатализаторов для преобразования кислорода в перекись водорода.

В литературном обзоре диссертации приведены общие данные по основам фотокатализа. Представлены обширные сведения по фотокаталитическому восстановлению кислорода в перекись водорода с подробным анализом используемых в настоящее время неорганических и органических катализаторов.

На основе обзора литературных данных диссертантом сделано закономерное и обоснованное заключение о том, что органические молекулярные фотокатализаторы являются перспективными для превращения кислорода в перекись водорода. Это и послужило путеводной нитью при планировании и выполнении научной работы Лукьянова Д.А. В качестве главных объектов исследования диссертантом были выбраны структуры на основе порфирина, фуллерена, их конъюгатов, а также пирроло-пиридиниевые (или изохинолиниевые) системы.

Первая часть диссертации посвящена синтезу разнообразных производных порфирина. Разработаны методы получения целых серий малеимидопорфиринов, порфириновых диад и олигомеров и их комплексов с различными металлами. Отдельная часть работы – синтез производных фуллеренов C₆₀ и C₇₀, включая необычные порфирин-фуллереновые конъюгаты.

Во второй части работы автор исследовал полученные соединения в качестве фотокатализаторов восстановления кислорода. В этой части исследования Лукьянов Д.А. широко использовал кинетические измерения для выявления эффективных катализаторов и установления наиболее вероятных механизмов фотокаталитических реакций.

В результате проделанной работы диссертантом найдены наиболее перспективные системы для фотокаталитического преобразования кислорода в перекись водорода.

Лукьянов Д.А. продемонстрировал умение проводить сложные многостадийные синтезы, связанные с выделением полученных веществ и установлением их строения. Следует особо отметить, что диссертанту пришлось иметь дело с образованием смесей продуктов реакций – порфиринов (до 6-ти веществ!!!), которые приходилось выделять в индивидуальном виде методом многократного(!!!) хроматографического разделения. Диссертант успешно справился с этой трудной задачей, многие порфирины были выделены в индивидуальном виде, хоть и с небольшими выходами! Это свидетельствует об упорстве и высоком экспериментальном мастерстве диссертанта.

К достоинствам диссертационной работы следует отнести комплексное использование инструментальных методов исследования строения органических веществ – ЯМР, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии.

Суммируя все выше изложенное можно сделать следующее заключение.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в синтезе целых серий соединений рядов порфирина, фуллерена, а также их конъюгатов и исследовании фотокаталитической активности этих веществ.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке новых фотокатализаторов на основе структур порфирина и пирролоизохинолина для пробразования молекулярного кислорода в перекись водорода.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 3 конференциях и представлены в 5 статьях в международных химических журналах с высокими импакт-факторами, таких как *Journal of Organic Chemistry* и *ChemSusChem*.

По диссертации можно сделать следующие *вопросы и замечания*.

1. Автором диссертации предложено несколько новых фотокаталитических систем для восстановления кислорода в перекись водорода. Необходимо было провести четкое сравнение эффективности разработанных автором систем с известными, используемыми в настоящее время фотокатализаторами.

2. Для некоторых полученных веществ не были зафиксированы спектры ЯМР ^{13}C вследствие очень низкой растворимости этих веществ в растворителях. Однако, в этом случае, можно было бы зарегистрировать спектры ЯМР ^{13}C в твердом теле.

3. Синтезированные порфириновые полимеры охарактеризованы только методами ЯМР и электронной спектроскопии. Автор диссертации отмечает, что эти вещества – смеси олигомеров. Однако, для них не приводится никаких масс-спектрометрических данных. Хотя такие олигомеры можно было бы проанализировать методом масс-спектрометрии с матричной лазерной десорбционной ионизацией (МЛДИ). Особенно учитывая высокое содержание азота в этих полимерах, что облегчает ионизацию в условиях МЛДИ, аналогично полипептидам, которые хорошо анализируются этим методом масс-спектрометрии.

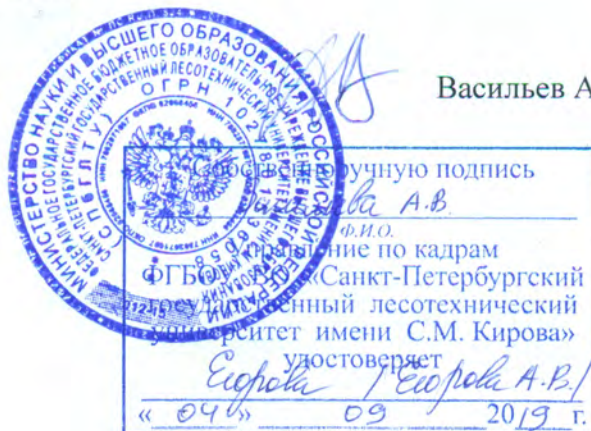
4. В тексте диссертации встречаются лабораторно-сленговые термины, например, «изопропанол» (на стр. 89), правильное название – «изопропиловый спирт». В экспериментальной части диссертации многим веществам не даны номенклатурные названия, они названы просто как «фуллерен», «диада» и т.п.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Лукьянов Д.А. выполнил актуальное научное исследование в области синтеза органических фотокатализаторов.

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,
директор института химической переработки
биомассы дерева и техносферной безопасности
Санкт-Петербургского государственного
лесотехнического университета

04.09.2019



Васильев Александр Викторович