

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Дарьина Дмитрия Викторовича на диссертацию Стрельникова Артёма Александровича на тему: «Синтез и изучение фотофизических свойств замещенных порфирин-фуллереновых диад с ориентацией хромофоров «грань-к-ребру», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационное исследование Стрельникова Артёма Александровича посвящено синтезу и изучению фотофизических свойств новых порфирин-фуллереновых диад с ориентацией хромофоров «грань-к-ребру». Основной целью работы является поиск удобных направлений химической модификации порфиринового фрагмента и линкера, связывающего его с фуллереном. Для полученных соединений были исследованы закономерности изменения их фотодинамического поведения с использованием методов статического и динамического поглощения и испускания в разных растворителях. Высокий интерес к соединениям подобного рода обусловлен их способностью образовывать при фотовозбуждении состояние с разделенными зарядами, что делает их перспективными для разработки новых материалов при создании фотоэлементов, а также для использования в фотокатализе.

Диссертация изложена на 113 страницах и имеет стандартную структуру, включая такие разделы, как введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальная часть, а также список литературы из 69 наименований. Представленный литературный обзор знакомит читателя с теоретическими аспектами процесса фотоиндуцированного переноса электрона и структурными особенностями молекул, способных участвовать в этом процессе и образовывать состояние с разделенными зарядами. Второй раздел литературного обзора посвящен современным подходам к синтезу модифицированных порфиринов и методов функционализации фуллеренов.

В ходе выполнения данной работы автором были поставлены следующие задачи: 1) разработка подходов к модификации фуллеропирролидинового фрагмента синтезируемых диад; 2) разработка метода введения в порфириновое ядро диады различных заместителей, а также варьирования характера замещения в порфириновом фрагменте; 3) разработка метода синтеза диад с различной длиной и характером линкера; 4) изучение фотофизических свойств полученных порфирин-фуллереновых диад.

Выполненное диссертантом обширное экспериментальное исследование, результаты которого детально изложены во второй и третьей главах диссертации, включает два основных направления: разработка методов получения, синтез на основе выполненного дизайна ряда сложных порфирин-фуллереновых структур и подробное изучение их фотофизических свойств. При решении первой задачи автором была проделана очень большая и трудоемкая синтетическая работа, включающая тщательный подбор условий проведения отдельных синтезов. Многие реакции в виду объективных причин протекали с весьма низкими выходами, что не помешало автору наработать достаточные количества целевых веществ для проведения дальнейших исследований. Для полученных диад с помощью методов спектроскопии люминесценции с пикосекундным временным

разрешением и фемтосекундной спектроскопии нестационарного поглощения была исследована динамика их возбужденных состояний, определены энергии электронных переходов и оценены временные константы фотофизических процессов.

Диссертационная работа Артёма Александровича имеет ярко выраженную прикладную направленность, а полученные результаты, несомненно, обладают высокой практической значимостью. Для успешного решения поставленных задач автором были освоены теоретические основы и методы органического синтеза, а также современные методы электронной спектроскопии. 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. Необходимо отметить высокий уровень проведения как синтетического эксперимента, так и фотофизических исследований, результаты которых были тщательно проанализированы.

Научная новизна работы заключается в разработке методов получения новых порфиринофуллереновых донорно-акцепторных ансамблей с относительным расположением хромофоров «грань-к-ребру». В работе показано, что предложенный подход обеспечивает варьирование заместителей в порфириновой и фуллеро-пирролидиновой частях диад, а также типа линкера между ними. Были установлены механизмы релаксации фотовозбуждённых состояний диад с различными заместителями в порфириновой части молекулы.

На основе изучения текста работы и публикаций автора можно уверенно заключить, что поставленные в работе цели достигнуты, а ее результаты имеют практическую значимость. Достоверность полученных данных подтверждают публикации (3 статьи в рецензируемых научных изданиях). Результаты работы представлялись для обсуждения на 7 международных и всероссийских конференциях.

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

- на схеме 6 в структуре молекулы, по-видимому, пропущен атом азота в пиррольном цикле.
- на стр. 87, вероятно, произошла ошибка форматирования, что привело к потере некоторых данных.
- на стр. 39, строка 3: «...замещении атомом хлора водорода в *орто*-положении к нитрогруппе», должно быть «... к аминогруппе».
- в литературном обзоре при обсуждении взаимосвязи структуры диад с фотофизическими свойствами (в частности, параметра ВСПЗ) автором, к сожалению, в большинстве случаев не приводятся формулы обсуждаемых соединений, что затрудняет целостность восприятия материала.
- для соединений 17a, 17b и 17c полученные значения массы молекулярного иона в спектре HRMS не соответствуют расчетным.

- выводы содержат значительное количество второстепенных синтетических подробностей, не имеющих прямого отношения к целям и задачам диссертационного исследования.
- вопрос относительно выбора метода сборки порфиринов 7, представленного на схемах 34 и 38: почему автором был использован именно этот подход, приводящий к низким выходам целевых соединений, тогда как в литературном обзоре (схема 19) рассматривается несколько более длинный, но значительно более селективный способ.
- согласно предположению автора, увеличение донорного характера порфиринового фрагмента должно способствовать увеличению ВСПЗ; в связи с этим непонятно, с какой целью автор вводит в порфириновый цикл электроноакцепторные этоксикарбонильные группы (диада 16). На мой взгляд, следовало бы, напротив, предпринять усилия для введения в этот фрагмент более сильных доноров, таких как диметиламиногруппа, например.
- рассматривались ли другие линкеры, например, бифенильный; почему предпочтение было отдано этинильному фрагменту.
- согласно автору, металлизирование порфирина должно приводить к увеличению его донорных свойств; рассматривалась ли возможность изучения фотофизических свойств металлизированных порфирин-фуллереновых диад.

Отмеченные замечания существенно не влияют на общее хорошее впечатление от работы, которая представляет собой 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 Стрельникова Артёма Александровича на тему: «Синтез и изучение фотофизических свойств замещенных порфирин-фуллереновых диад с ориентацией хромофоров «грань-к-ребру» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Стрельников Артём Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор Института химии СПбГУ

Дарьин Д. В.

Дата 29.11.2021



Дарьин Д. В.
Смеш
29.11.2021