

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Пиотровского Левона Борисовича 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.

Работа посвящена синтезу порфирин-фуллереновых ковалентно связанных ансамблей (диады, если они содержат один порфириновый и один фуллереновый фрагменты), которые являются перспективными материалами для создания фотоэлементов и использования в фотокатализе. **Целью настоящей работы** является поиск удобных для экспериментальной реализации направлений модификации структуры составных частей диады (порфиринового и фуллеренового фрагментов, а также разделяющего их линкера), обеспечивающих сохранение относительной ориентации хромофоров «грань-к-ребру», и исследование некоторых фотофизических свойств полученных соединений.

Энергия из возобновляемых источников к 2050 году прокладывает путь к более безопасному и чистому миру и обеспечивает переход к зеленому и устойчивому будущему, тем самым давая решение проблемы энергозатрат как самой большой проблемы, стоящей перед человечеством. Учитывая возросший интерес к «зеленой энергетике», работа, целью которой является разработка систем преобразования солнечной энергии, безусловно, является актуальной. Более того, как отмечается в обзоре N. Martin «Carbon nanoforms for photovoltaics: myth or reality? Adv. Energy mater. 2017; 7:1601102», именно использование углеродных наноструктур для фотоэлектрических приложений — это не миф, а реальность, позволяющая создавать высокотехнологичные устройства.

Таким образом, можно утверждать, что рецензируемая работа актуальна как по поставленной задаче, так и по выбранным путям ее решения.

В работе четко определены задачи – это разработка рационального подхода к модификации фуллеропирролидинового фрагмента порфирин-фуллереновых диад; метод введения в порфириновое ядро диады различных по электронным эффектам заместителей; метод синтеза диад с варьированием характера замещения порфиринового фрагмента; метод синтеза диад с варьируемой длиной линкера для изменения расстояния между хромофорами; изучение зависимости фотофизических свойств порфирин-фуллереновых

диад от электронных эффектов заместителей в порфириновом фрагменте, что позволило автору создать библиотеку фотоактивных веществ нового типа.

Работа построена по классической схеме – введение, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка литературы. Литературный обзор посвящен базовым принципам теории процессов переноса электрона, в нем рассмотрены наиболее распространенные типы донорно-акцепторных комплексов, а также подходы к формированию порфиринового ядра и методы модификации фуллерена C_{60} . В обсуждении результатов высказаны предположения по модификациям структуры порфирин-фуллереновых диад, и описана их реализация. Тут же описаны выполненные фотофизические исследования и проведен их анализ. Экспериментальная часть содержит подробности синтеза, физические и спектральные характеристики полученных соединений, детали постановки фотофизических экспериментов и обработки полученных результатов. Список литературы включает в себя 69 источников.

Всего получено около полутора десятков диад, при этом использованы три линкера, соединяющие порфириновый и фуллереновый фрагменты. Следует отметить, что структуры всех соединений надежно доказаны. При этом автор продемонстрировал умение использовать современные физико-химические методы установления структуры органических соединений.

Автором описываются методы синтеза A_3B -порфиринов, AB_2C -порфиринов. Уже при рассмотрении схем синтеза обращает на себя внимание низкий выход целевых продуктов, что подчеркивает трудности выделения и наработки этих соединений для дальнейших синтезов. Но в целом следует отметить огромный объем синтетической работы, проделанной автором. Несмотря на низкие выходы многих реакций, автор наработал вещества в достаточных количествах для проведения испытаний. И сам же их провел.

При чтении работы возникает несколько вопросов.

Первой - в работе указывается (стр.35), что проведение реакции восстановления нитрогруппы в порфиринах осложнялось её гетерогенным характером: значительное количество непрореагировавшего исходного соединения сохраняется в суспензии нерастворимого в водной соляной кислоте порфирина, а попытки оптимизации условий с применением ультразвука не привели к заметному улучшению конверсии. Однако на этой же схеме указано, что выход продукта **4a** составляет 84 %. О какой еще оптимизации стоит говорить в этом случае? Да, выходы соединений **4e-g** оставляют желать лучшего. Но ведь на стр. 35 речь идет о соединении, выход которого высок, равно как и соед.14.

Второе - достаточно хорошо известно, что получить монозамещенный фуллерен C₆₀ достаточно проблематично, так как реакция обычно приводит к смеси региоизомеров. В этой связи возникают два вопроса - при синтезе диад указываются, в зависимости от растворимости исходного соединения, выхода от 20 до 83 %. Но не указано, как считался выход - на прореагировавший фуллерен или взятый в реакцию? Отсюда же вытекает вопрос и по синтезу диады 16. Почему при ее получении, несмотря на использование 2 молей азиридина на 1 моль фуллерена получается, как следует из текста, один изомер? Всегда ли реакция Прато всегда протекает региоселективно, или же просто высок выход монозамещенного, что позволяет не обращать внимание на другие фуллеренсодержащие продукты?

И последний вопрос - насколько полученные диады стабильны? Насколько будут устойчивы получаемые на их основе фотовольтаики?

Сформулированные выше вопросы ни в кое случае не затрагивают актуальность и целостность работы, а носят скорее уточняющий или ознакомительный характер.

Поэтому можно утверждать, что диссертация Стрельникова Артёма Александровича на тему: «Синтез и изучение фотофизических свойств замещенных порфири-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

д.б.н., профессор, руководитель лаборатории
синтеза и нанотехнологий лекарственных
веществ ФГБНУ ИЭМ

Левон Борисович Пиотровский

29.10.2021



Егорова О.А.