



## ОТЗЫВ

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

Супрамолекулярная химия представляет собой интенсивно развивающуюся область фундаментальной и прикладной науки, связанную с изучением химических, физических и биологических свойств молекулярных комплексов, в которых отдельные молекулы или молекулярные блоки образуют за счет взаимодействий различной природы структурно-организованные функциональные наноансамбли. Неослабевающий интерес химиков, физиков, биологов и практиков к такого рода системам обусловлен тем, что надмолекулярная организация взаимодействующих субъединиц играет принципиальную роль в управлении многими биологически важными процессами (синтез белков и нуклеиновых кислот, фотосинтез и фоторецепция, дыхание, ферментативный катализ и др.) и, кроме того, является потенциальным резервом для развития новых областей науки и техники (фотокаталитическое запасание и преобразование солнечной энергии, оптическая запись информации, создание элементной базы нанoeлектроники, наносенсорика, биомедицина).

Именно в этом актуальном направлении выполнена диссертационная работа Стрельникова А.А., посвященная поиску удобных для экспериментальной реализации направлений модификации структуры порфиринов-фуллереновых ковалентно связанных ансамблей, обеспечивающих сохранение относительной ориентации хромофоров «грань-к-ребру», и исследование ряда фотофизических свойств полученных диад.

Основное содержание работы (объемом 114 стр.) изложено во введении, литературном обзоре, обсуждении результатов, экспериментальной части по методикам и методам, выводах и списке литературы (69 наименований). Основные публикации соискателя представлены в 3 статьях и 7 тезисах докладов. В диссертации должным образом сформулированы актуальность, цель и задачи исследования, научная и практическая значимость полученных результатов, основные защищаемые положения. Основной материал, представленный в диссертации Стрельникова А.А., в целом отличается новизной и определенным приоритетом, написан грамотным языком, отличается последовательностью и логичностью изложения основных идей и результатов проведенного цикла исследований.

1. *Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки.* Основу диссертационной работы Стрельникова А.А. составляют исследования, направленные на разработку рациональных приемов модификации фуллеропирро-лидинового фрагмента порфиринов-фуллереновых диад, методов введения различных по действию заместителей в порфириновое ядро диады и вариации замещения порфиринового фрагмента, а также на изучение влияния электронных эффектов заместителей в порфириновом фрагменте на фотофизические свойства порфиринов-фуллереновых диад. Рассматриваемая диссертация соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия.

2. *Актуальность темы диссертации.* К настоящему времени в мировой практике отмечается значительный прогресс в разработке и изучении функциональных органических и неорганических

наноструктур с использованием различных материалов и подходов. Обсуждаемые в диссертации вопросы полностью соответствуют современным тенденциям по развитию фундаментальных и прикладных исследований, инновационных разработок в области современной супрамолекулярной химии.

3. *Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту.* В диссертации реализованы методы получения новых порфирин-фуллереновых донорно-акцепторных ансамблей с усредненной аксиальной симметрией и относительным расположением хромофоров «грань-к-ребру» и обоснованы механизмы релаксационных процессов в диадах с различными заместителями в порфириновой субъединице. Наиболее принципиальные результаты диссертации, отличающиеся новизной, составляют следующие:

- Обосновано, что разработанный метод синтеза порфирин-фуллереновых диад позволяет варьировать заместители в пирролидинофуллереновой части молекулы, при этом увеличение длины алкильной цепи алкоксикарбонильных заместителей обеспечивает повышенную растворимость как самих диад, так и порфириналазиридинов как предшественников.

- Установлена избирательная чувствительность реакции восстановления нитрогруппы в мезо-(4-нитрофенил)порфиринах к электронным эффектам заместителей в порфириновом ядре, проявляющаяся в том, что при увеличении акцепторного эффекта заместителей возрастает выход побочных мезо-(4-амино-3-хлорфенил)порфиринов.

- Показано, что подход к синтезу АВ2С-порфиринов, основанный на последовательном взаимодействии дипиррометана с этилглиоксилатом и другим дипиррометаном, может быть эффективно распространён на субстраты, содержащие более длинные алкоксикарбонильные заместители путём модификации процедуры очистки промежуточно образующихся дикарбинолдипиррометанов.

- На основании спектрально-кинетических исследований порфирин-фуллереновых диад показано, что вариация электронных донорно-акцепторных заместителей в порфириновой части, существенным образом влияет как на энергии возбуждённых состояний диад, так и на механизмы протекающих релаксационных процессов в диадах. Например, в неполярном толуоле для диады, содержащей донорные *n*-метоксифенильные заместители в порфириновом фрагменте, при фотовозбуждении реализуется долгоживущее (1.9 нс) ПЗ состояние.

4. *Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.* Достоверность и обоснованность совокупности экспериментальных данных, полученных с использованием современных химических методов, а также результаты спектрально-кинетических измерений не вызывает сомнений. В целом полученные результаты и их интерпретация достаточно полно обсуждены и аргументированы.

5. *Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации.* Научная значимость результатов и степень их новизны представлены в п. 3 Отзыва. Практическая значимость состоит в том, что в ходе выполнения данной цикла исследований разработан синтетический подход к порфирин-фуллереновым диадам, позволяющий получать соединения с различными заместителями в порфириновом и фуллерино-пирролидиновом фрагментах ансамбля, а также различными по длине линкерами.

7. *Соответствие диссертации требованиям ВАК.* Оформление выполнено в соответствии с требованиями ВАК. Результаты диссертации изложены грамотным научным языком, последовательно и логично.

8. *Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует.* Содержание диссертационной работы Стрельникова А.А. отражает личный вклад автора в опубликованные материалы, на основе которых написана диссертация. На основании анализа содержания диссертации, уровня представления и обсуждения результатов, а также аргументации и обоснованности сделанных на их основе выводов можно считать, что ее автор, Стрельников А.А., является сложившимся квалифицированным специалистом в области

органической химии супрамолекулярных комплексов на основе фуллеренов и тетрапиррольных соединений.

9. Замечания по диссертации.

- Часть выводов, приведенных в конце диссертации скорее отражают то, что сделано в работе, хотя по сути в этой части диссертации следует акцентированно представить как суть полученных результатов, так и их принципиальное отличие от имеющихся литературных данных по этому направлению исследований.

- Стр. 55: «В работах [53,54], посвящённых применению порфиринов в качестве преобразователей солнечной энергии, отмечается, что эффективность разделения зарядов может быть улучшена «настройкой» потенциала окисления порфиринового ядра.» - Понятие «настройка» представляется жаргонным. Здесь следует оперировать известными в теории Маркуса терминами (энергия ПЗ-состояния, энергии локальных возбужденных состояний, свободная энергия Гиббса, величина активационного барьера и т.д.).

- Стр. 55: «Мы предположили, что увеличение донорного характера заместителей в порфирине должно приводить к уменьшению энергии СРЗ за счёт большей делокализации образующегося положительного заряда.» - Такое предположение представляется голословным. Здесь нужна более серьезная аргументация, основанная на квантово-химических расчетах.

- Стр. 57: «Для предварительной оценки кинетики тушения флуоресценции были записаны спектры динамического испускания с помощью системы счёта одиночных фотонов (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC). На схеме 61 представлена типичная картина спада флуоресценции исследуемых соединений в растворителях различной полярности на примере диады 2g.» - С точки зрения специалиста по кинетической спектроскопии органических соединений данная информация должна быть представлена в следующем виде: «Кинетика затухания флуоресценции была исследована методом коррелированного счёта одиночных фотонов (TCSPC). На Рис. 61 приведены экспериментальные кинетики затухания флуоресценции исследуемых соединений в растворителях различной полярности на примере диады 2g.»

Приведенные замечания, однако, не влияют на общую положительную оценку уровня диссертационной работы в целом.

Считаю, что диссертационная работа Стрельникова Артёма Александровича на тему: «Синтез и изучение фотофизических свойств замещенных порфиринов-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.

Доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры технической физики  
факультета информационных технологий и робототехники  
Белорусского национального технического университета (Беларусь),  
Профессор Технического университета Хемнитца (Германия)  
Аккредитованный эксперт Российской  
корпорации «РОСНАНО»

Белорусский национальный технический университет  
220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, Пр. Независимости, 65, корпус 11а  
тел. +375 017 293 9123  
[zenkev@tut.by](mailto:zenkev@tut.by)

23.11.2021



Э.И. Зенькевич

*Подпись профессора  
Зенькевича Э.И. удовлетворил*