

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Богданова Виктора Павловича на тему:
«Анионы перфторалкилфуллеренов: путь к новым соединениям с настраиваемыми оптоэлектронными свойствами»
по специальности 1.4.4– «Физическая химия»

Диссертационная работа В. П. Богданова посвящена развитию методов синтеза новых соединений на основе перфторалкилпроизводных фуллеренов C_{60} и C_{70} с различными электронными и оптическими свойствами. Поставленная в диссертации задача относится к важной области химических исследований на границе физической и органической химии. С одной стороны, это разработка методов синтеза и определение молекулярной структуры новых производных фуллеренов, а с другой – всестороннее изучение механизмов реакций функционализации фуллеренов и физико-химических свойств новых соединений на их основе.

Большой интерес к углеродным материалам, в том числе и к производным фуллеренов, связан с рядом уникальных химических и физических свойств, обусловленных наличием сопряженной π -системы и возможностью варьирования свойств в широких пределах за счет введения разнообразных функциональных групп. При этом свойства производных зависят не только от количества заместителей, но и в существенной мере от их положения и изменения топологии π -системы фуллерена. В связи с перспективностью использования химически-модифицированных фуллеренов в фотоэлектронных устройствах, в частности в качестве компонентов солнечных элементов, особенно важным с практической точки зрения представляется выявление закономерностей между молекулярным строением и электронными и оптическими свойствами производных фуллеренов, а также возможность направленного селективного синтеза производных с требуемыми свойствами.

Диссертационная работа В. П. Богданова является частью работы по синтезу и исследованию перфторалкильных производных фуллеренов, которая проводится в лаборатории термохимии на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Разработанные в настоящий момент способы получения перфторалкилфуллеренов обычно основаны на реакциях радикального присоединения, протекающих при повышенных температурах. Синтезированные в таких условиях продукты перфторалкилирования представляют собой смеси сложного состава, требующие применения хроматографических методов разделения. Хотя таким способом и были получены всесторонние данные по молекулярному строению и электронным свойствам большого количества перфторалкилфуллеренов, возможное применение этих соединений в качестве компонентов солнечных элементов и фотоэлектронных устройств требует разработки более селективных методов синтеза, которые не были бы ограничены пропускной способностью хроматографических методов разделения. Для решения этой проблемы в работе разработан новый подход к синтезу алкилированных фторсодержащих производных фуллеренов, основанный на получении на первом этапе анионов перфторалкилфуллеренов, с последующим их участием в реакциях протонирования и алкилирования.

Помимо, собственно, синтеза перфторалкилфуллеренов и их производных, большое внимание в работе уделено определению механизмов протекания реакций функционализации, как на качественном уровне, так и количественно, с определением констант скоростей и энергий активации. Столь детальный анализ кинетики процессов выгодно отличает данное исследование от большинства работ по синтезу производных фуллеренов, которые обычно ограничиваются определением молекулярной структуры продуктов и измерением некоторых свойств. Детальный же анализ возможных механизмов реакций функционализации, особенно на экспериментальном уровне, проводится крайне редко.

Повышение региоселективности функционализации является очень важной задачей современной химии фуллеренов. Благодаря высокой химической и термической стабильности, а также повышенному и варьируемому в широком диапазоне сродству к электрону, перфторалкилфуллерены и их производные являются перспективными материалами для органических солнечных батарей и других оптоэлектронных устройств, поэтому **актуальность работы** не вызывает сомнений.

В результате проведенных в диссертационной работе исследований был впервые получен ряд важных научных результатов:

1. Синтезирован ряд новых алкил производных перфторалкилфуллеренов и достоверно определено их молекулярное строение.
2. Показано, что термическое разложение трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллерена приводит к нуклеофильному трифторметилированию с образованием аниона $C_{60}(CF_3)^-$, который может быть селективно протонирован до $C_{60}(CF_3)H$. Выявлена и объяснена зависимость протекания трифторметилирования от щелочного металла.
3. Путем термолиза трифторацетатов калия и цезия в присутствии $C_{60}(CF_3)^-$ разработано его региоселективное дифторметилирование с образованием двух изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$. Селективность процесса объяснена при помощи квантово-механических расчетов переходных состояний и возможных путей протекания реакций.
4. В результате систематического изучения акилирования дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$ алкилгалогенидами определены константы скоростей реакций. Выяснено, что алкилирование идет селективно по S_N2 механизму с атакой по мостиконесущим атомам углерода, но в случае стерических затруднений (для объемных алкилгалогенидов) механизм меняется на одноэлектронный перенос, что резко снижает селективность процесса.
5. Показано, что протонирование моно и дианионов перфторалкилфуллеренов проходит региоселективно по атомам углерода

с наибольшим отрицательным зарядом. В то же время, в дальнейшем возможны перегруппировки с образованием термодинамических предпочтительных изомеров.

6. Электрохимические исследования позволили выявить основные факторы, влияющие на электрон-акцепторные свойства производных. В частности, показано что мостиконесущие атомы углерода в трехкоординированном состоянии увеличивают сродство к электрону.

Достоверность результатов. Работа представляет собой полное, тщательно спланированное исследование, проведенное на большом круге реакций и производных. Для всех новых соединений установлены молекулярные структуры с использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса, квантово-механических расчетов, а в некоторых случаях и с применением рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. В работе также использовалась оптическая спектроскопия (как поглощения, так и флуоресценции) и масс-спектрометрия матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Кроме того, были проведены кинетическое моделирование и квантово-химические расчеты с привлечением теории функционала плотности.

В кинетических исследованиях реакций ди и моноанионов использовался широкий ряд галогеналканов, что позволяет делать надежные выводы о механизмах алкилирования и влияющих на них факторах. идущие выводы и достоверные обобщения.

Таким образом, все выводы из экспериментальных и теоретических исследований сделаны квалифицированно и полностью соответствуют содержанию диссертации, а их обоснованность не вызывает сомнений, что позволяет сделать заключение о достоверности основных положений диссертации. Результаты, полученные в данной работе, опубликованы в

ведущих международных журналах и представлены на российских и международных конференциях.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработан новый подход к региоселективному синтезу производных фуллеренов, что позволило получить ряд новых соединений с разнообразными электронными и оптическими свойствами. Выявленные особенности протекания реакций, а хорошее согласие между экспериментальными данными и теоретическими предсказаниями позволяют обобщить результаты работы на более широкий круг соединений. В будущем, это позволит избежать трудоемких экспериментов и проводить направленный синтез новых производных на основании результатов квантово-механических расчетов.

Полученные в работе экспериментальные и расчетные данные по электронным свойствам и квантовым выходам флуоресценции могут быть использованы при подготовке справочных изданий и электронных баз данных по свойствам производных фуллеренов. Работа может иметь **прикладное значение** для направленного синтеза материалов, обладающих перспективными свойствами для использования в фотоэлектронных приложениях. Разработанные селективные методы синтеза позволяют значительно упростить выделение производных необходимой чистоты без привлечения многоступенчатого хроматографического разделения. Это существенно повышает доступность перспективных материалов на основе производных фуллеренов для практических приложений. Полученные результаты и выводы диссертационной работы представляют интерес для исследователей, специализирующихся в области изучения химии углеродных материалы и могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (Казань).

Диссертационная работа В. П. Богданова разбита на три главы, которые включают обзор литературы, экспериментальную часть, и обсуждение полученных результатов, а также выводы и список цитируемой литературы. В обзоре литературы дана информация о синтезе и молекулярной структуре перфторалкилфуллеренов, рассмотрены особенности их электронной структуры и оптических свойств. Также сформулированы некоторые общие черты реакций анионов фуллеренов, и кратко рассмотрен термолиз тригалоацетатов щелочных металлов.

Во второй главе представлено описание экспериментальных установок, методик очистки реагентов, спектральных измерений, кинетических экспериментов, кинетического и квантово-механического моделирования. Также во второй главе приведены детальные методики синтеза всех соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из девяти разделов. В первых двух описано нуклеофильное трифторметилирование фуллеренов C_{60} и C_{70} в результате термолиза трифторацетатов щелочных металлов. Показано что реакционная способность и распределение продуктов сильно зависят от катиона. В третьем разделе описано дифтометилирование аниона $C_{60}(CF_3)^-$ в результате длительного термолиза трифторацетата цезия и рассмотрены возможные механизмы образования изомеров $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$.

Четвертый и пятый отделы посвящены алкилированию аниона $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$ и дианиона $C_{60}(CF_2)^{2-}$. Описаны кинетические эксперименты со спектрофотометрическим наблюдением за протеканием реакций и установлены основные механизмы в зависимости от молекулярного строения алкилгалогенидов. Шестой раздел посвящен электрохимическим исследованиям синтезированных производных состава $C_{60}(CF_2)R_2$. В седьмом разделе описано алкилирование дианиона $C_s-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$, рассмотрены молекулярные структуры моно и диалкилпроизводных, а также их флуоресцентные свойства.

В восьмом и девятом разделах третьей главы описаны общие закономерности протонирования и алкилирования анионов перфторалкилфуллеренов, сформулированные на основании результатов проведённых исследований.

В качестве замечаний можно отметить следующие моменты:

1. Поскольку возможность применения производных фуллеренов упоминается авторами в качестве мотивации работы, было бы целесообразно включить в литературный обзор раздел, посвященный такого рода применениям фуллеренов с описанием требований к электронным и физико-химическим свойствам, которым должны удовлетворять новые материалы.
2. Изучение спектров поглощения анионов производных фуллеренов стоило бы провести в более широком диапазоне длин волн, а не ограничиваться областью $\lambda < 1000$ нм.
3. При анализе спектров ЯМР было бы целесообразно проводить измерения в апротонных растворителях (например, CS_2) чтобы избежать перекрывания сигналов производных с линиями растворителя (толуол).
4. В разделе 3.3.2, при определении очередности присоединения CF_3 и CF_2 групп с образованием аниона $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$, представляется возможным проведение спектральных исследований *in situ*.
5. Подробный анализ спектров ЯМР, необходимый для определения структуры, стоило бы поместить в отдельную секцию главы 2, а в главе 3 приводить только результаты анализа.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 (02.00.04) – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном

университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Богданов Виктор Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, руководитель научной группы отдела нанохимии Дрезденского Института твердого тела и материалов им. Лейбница.

Попов Алексей Александрович



10.11.2022

Контактные данные:

Тел.: +49(351)465-98-71; e-mail: a.popov@ifw-dresden.de

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия

Адрес места работы: Германия, 01069, г. Дрезден, Гельмгольцштрассе 20, Дрезденский Институт твердого тела и материалов им. Лейбница

Тел.: +49(351)465-98-71; e-mail: a.popov@ifw-dresden.de