

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»

Материалы на основе фуллеренов обладают уникальными структурными и электронными свойствами, чем обусловлен повышенный интерес к исследованиям таких соединений, в частности, в свете их перспективных применений не только для развития органической электроники (фотогальванические преобразователи энергии), но и в современных медицинских технологиях (адресная доставка лекарственных препаратов). Тем самым возникает проблема синтеза указанных соединений с заранее заданными свойствами в количествах, необходимых как для проведения фундаментальных исследований, так и для конструирования наномасштабных устройств. Перфторалкилфуллерены – объекты исследования диссертационной работы Богданова В.П. – представляют собой фторсодержащие производные фуллеренов C_{60} и C_{70} , обладающие высокой термической и химической стабильностью, что делает их необходимыми компонентами в перспективных оптоэлектронных приложениях.

Благодаря высокому значению сродства к электрону молекул фторсодержащих фуллеренов, что хорошо известно также из результатов газофазных экспериментов по резонансному рассеянию электронов, становится возможным осуществление их электрофильной функционализации. Установление механизмов и основных закономерностей данного процесса, успешно осуществленное в рамках данной диссертационной работы, позволяет разрабатывать и развивать региоселективные методы синтеза фторпроизводных фуллеренов, отличающихся большим композиционным и изомерным разнообразием, что значительно затрудняет получение препаратов высокой степени чистоты. В

работе Богданова В.П. проведены синтез и очистка (методом высокоэффективной жидкостной хроматографии) ряда новых алкилированных фторсодержащих производных фуллеренов, кроме того, с помощью многочисленных экспериментальных и теоретических методов (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, теория функционала плотности), исследованы их структурные и электронные свойства.

На основе полученных данных установлено, что в реакциях алкилирования и протонирования анионов фуллеренов, а также термолиза трифторацетатов щелочных металлов в присутствии фуллеренов, использованные реакции синтеза проявляют высокую региоселективность, что, несомненно, делает **актуальной** выбранную тему диссертационного исследования.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 140 страницах и содержит ссылки на 112 литературных источников. Оглавление хорошо структурировано, работа содержит большое количество иллюстративного материала. Во **введении** автор обосновывает актуальность проведенных исследований, формулирует цели и задачи работы, описывает научную новизну и практическую значимость, приводит сведения об апробации. В обзоре литературы (**глава 1**) кратко описаны методы синтеза перфторалкилфуллеренов, их структурные и электронные свойства: приведены диаграммы Шлегеля, характерные расстояния между мостиконесущими атомами, указаны электрохимические потенциалы восстановления фторметиленовых производных фуллеренов. На примере трифторметилфуллеренов обсуждены люминесцентные свойства. Отдельно рассмотрены методы и механизмы функционализации анионов фуллеренов, а также – термолиза трифторацетатов щелочных металлов. Приведенные сведения резюмированы в заключении к литературному обзору.

Экспериментальная часть (**глава 2**) содержит подробное описание реактивов и материалов, нашедших применение в работе, приводятся сведения о процедуре очистки реагентов и вспомогательных соединений. Автор рассматривает множество экспериментальных методов, необходимых для установления свойств синтезированных соединений, приводит характеристики использованного оборудования и протоколы исследований. Помимо упомянутых выше методов, в данной главе рассмотрены спектрофотометрические и флуоресцентные исследования, ИК-спектроскопия и техника электрохимического эксперимента. Наиболее важная часть данной главы посвящена методикам синтеза, всё многообразие которых детально описано в двенадцати разделах, приведены спектральные данные для полученных соединений. Теория функционала плотности использована для определения зарядовой плотности и расчета характеристик переходных состояний.

Обсуждение результатов (**глава 3**) занимает основной объем диссертационной работы и состоит из девяти разделов. В данной главе последовательно и методично изложены основные результаты синтеза, очистки и установления строения и свойств новых соединений. В том числе, описаны процессы нуклеофильного трифторметилирования фуллеренов при термолизе трифторацетатов щелочных металлов, региоселективного электрофильного дифторметилирования и алкилирование анионов фуллеренов. Кроме того, сделаны необходимые обобщения, определены механизмы реакций, предложен метод предсказания продуктов алкилирования, основанный на анализе общих закономерностей, объясняющих региоселективность данного процесса. Работа заканчивается небольшим обобщающим разделом (**выводы**).

Новизна полученных в работе результатов не вызывает сомнений. В первую очередь новые результаты представлены методами синтеза, осуществляющими

1. Нуклеофильное присоединение трифторметильной группы к фуллереновому каркасу при термическом разложении трифторацетатов щелочных металлов,
2. Синтез гидрида $C_{60}(CF_3)H$ и установление его спектральных и структурных свойств,
3. Региоселективный синтез дифторметиленфуллеренов и установление общих закономерностей протекания данного процесса,
4. Региоселективное электрофильное алкилирование анионов $C_{60}(CF_3)(CF_2)^-$.

Помимо синтеза новых соединений, соискателем получен ряд новых результатов фундаментального характера, а именно, установлены

5. Кинетические законы и определены константы скорости алкилирования анионов $C_{60}(CF_2)^{2-}$ и $C_{60}(CF_2)R^-$; высокая региоселективность этой реакции объясняется тем, что для данных субстратов реакция идет по механизму нуклеофильного замещения второго порядка,
6. Электрохимические свойства изомеров $C_{60}(CF_2)RR'$ с трехкоординированным мостиконесущим атомом углерода, который определяет электрон-акцепторные свойства таких соединений,
7. Закономерности алкилирования анионов трифторметильных и дифторметиленовых производных фуллеренов C_{60} и C_{70} ; достигнуто согласие с теоретически предсказанным изомерным составом продуктов, что дает возможность осуществления рационального дизайна новых методов синтеза.

Научная ценность проведенной работы заключается в установлении закономерностей и механизмов реакций протонирования и электрофильного алкилирования анионов дифторметиленовых и трифторметильных производных фуллеренов, что важно для дизайна эффективных методов получения производных фуллеренов с настраиваемыми электронными свойствами.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью применения новых соединений в перспективных прикладных областях, в частности, для разработки и конструирования устройств преобразования энергии солнечного излучения, обладающих долговременной стабильностью.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием надежных современных инструментальных методов исследования вновь синтезированных соединений. Обоснование сделанных в работе выводов и защищаемых положений диссертации подкрепляется всей совокупностью полученных результатов, их интерпретацией на основе общедоступных теоретических подходов, включая расчетные методы теории функционала плотности. Результаты работы опубликованы в трёх статьях в международных научных журналах высокого уровня, входящих в список ВАК, а также представлены на профильных конференциях в России и за рубежом.

Тем не менее, по работе необходимо сделать ряд критических замечаний.

- (1) Во введении, раздел «Теоретическая и практическая значимость работы» на стр.9, автор резонно отмечает, что добавление функциональных групп к фуллеренам с помощью установленных в работе методов необходимо, в том числе, для «...получения новых соединений с требуемыми электронными и оптическими характеристиками...». Данный момент совсем не раскрыт в тексте диссертации, ни во введении, где можно было бы кратко обсудить эти требуемые характеристики, ни в заключительном разделе диссертации («Выводы»), в котором следовало бы сравнить свойства вновь полученных соединений с уже имеющимися в плане их практического применения и обозначить перспективы, открывающиеся благодаря выполненной работе, а также – развитие самой работы. В частности, возможность использования некоторых синтезированных структур,

$C_{60}(CF_2)R_2$, в качестве электрон-акцепторных элементов фотогальванических преобразователей лишь кратко упомянута в литературном обзоре на стр.26.

(2) В работе слабо представлено состояние современных зарубежных исследований, связанных с синтезом и установлением характеристик структурно близких соединений на основе фторсодержащих фуллеренов. Цитированные в литературном обзоре работы зарубежных авторов, за исключением статей соавторов диссертанта, необходимы лишь для подтверждения и обоснования «основной линии» рассуждений в конкретных разделах диссертации и позволяют сформировать лишь косвенные представления о месте диссертационной работы в мировой науке в настоящее время.

(3) Для установления свойств новых соединений в работе широко использованы масс-спектрометрические методы, включая МАЛДИ, квадрупольный масс-спектрометр с жидкостным хроматографом, масс-спектрометр высокого разрешения с фотоионизацией. Из текста диссертации не совсем понятны причины выбора той или иной техники для получения спектров конкретных образцов. Выбор знака заряда анализируемых ионов также не обоснован, хотя заранее известно, что молекулы анализируемых соединений имеют высокие значения сродства к электрону, следовательно, должны эффективно образовывать отрицательные ионы. В том числе, на стр.85 для соединения $C_{60}CF_2(Allyl)H$ отмечено, что «В масс-спектре присутствует молекулярный ион с массой 812.03 а.е.м., отвечающий $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)H^-$, фрагментный ион $C_{60}(CF_2)H^-$ с массой 771.05 а.е.м. и метастабильный ион с массой 778.89 а.е.м.». Однако пик метастабильного иона, соответствующего распаду указанного молекулярного иона с образованием фрагмента $C_{60}(CF_2)H^-$ должен

иметь кажущуюся массу 732.14 а.е.м. Какому же распаду соответствует зарегистрированный пик метастабильных ионов?

(4) В работе рассматривается влияние структурных элементов на электрон-акцепторные свойства молекул синтезированных соединений, которые определяются энергиями вакантных молекулярных орбиталей. Обсуждение электрон-акцепторных свойств ведётся в терминах потенциалов восстановления и относительных энергий орбиталей, что разумно вытекает из результатов электрохимических экспериментов, но привязано к условиям их выполнения. Более удобным было бы представление в терминах сродства к электрону как это сделано для конкретного класса (но, к сожалению, не для всех полученных в работе) соединений в Таблице 17 на стр.99. При этом стоило бы указать на хорошее совпадение рассчитанного (2.59 эВ) и экспериментального (2.65 эВ) значений адиабатического сродства к электрону молекулы C_{60} . Энергии же вакантных молекулярных орбиталей, полученные непосредственно из расчетов, могут быть масштабированы с использованием эмпирических правил (см., например, обзорную работу [P.D. Burrow, A. Modelli, On the treatment of LUMO energies for their use as descriptors, SAR and QSAR in Environmental Research 24 (2013) 647]) так, что полученные значения с высокой точностью (порядка 0.1 эВ) совпадают с энергиями свободных электронов, которые могут быть захвачены на конкретную вакантную орбиталь. Эти энергии поддаются экспериментальной проверке при исследованиях резонансного захвата электронов, что позволяет провести независимую оценку положений вакантных орбиталей, полученных из электрохимического эксперимента и квантово-химических расчетов.

Следующие замечания касаются оформления диссертационной работы:

- (а) Многие из проведенных реакций, например, описанная в разделе 2.2.7 «Моноалкилирование $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ » на стр.49, сопровождались изменениями цвета реакционной смеси. Было бы информативным добавление в текст диссертации фотографий последовательных стадий таких превращений, сопровождаемых изменением цвета, с указанием временной шкалы эксперимента,
- (б) Прорисовка некоторых иллюстраций может быть улучшена, хотя бы в части размера шрифта для числовых значений на многочисленных спектрах,
- (в) В описании происхождения реактивов (например, на стр.40) вместо повторяющегося названия производителя Sigma-Aldrich (15 раз в одном абзаце) следовало бы указать номера конкретных продуктов с сайта производителя,
- (г) Диссертация содержит небольшое количество опечаток, в автореферате «плотность» опечаток заметно выше. Систематически страдает соблюдение падежей при ссылках на рисунки и таблицы. В оглавлении немного нарушена нумерация разделов, во втором абзаце раздела 2.1.1 имеется незаконченное предложение.

Сделанные замечания, однако, несут дискуссионный характер и ничуть не снижают значимости диссертационного исследования Богданова В.П. Диссертация отвечает требованиям Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, предъявляемым к подобным работам. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «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. Диссертация 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:

доктор физико-математических наук, исполняющий обязанности директора Института физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Пшеничнюк Станислав Анатольевич



Подпись
08.11.2022 г.

Контактные данные:

Тел.: +7 (960) 806-81-69; e-mail: sapsh@anrb.ru

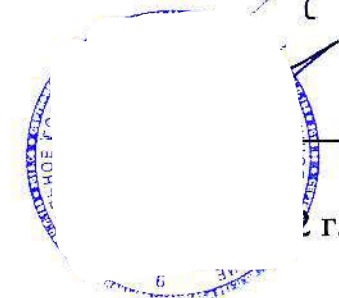
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия

Адрес места работы: 450075 г. Уфа, проспект Октября, д. 151, ИФМК УФИЦ РАН

Тел.: +7 (347) 292-14-17; e-mail: imcp@anrb.ru

Подпись и.о. директора ИФМК УФИЦ РАН Пшеничнюка С.А.
удостоверяю:

Ученый секретарь ИФМК УФИЦ РАН



/ А.А. Бунаков

г.