

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Семивражской Олеси Олеговны «Мостиковые производные фуллеренов: трансформация углеродного каркаса и химические превращения», представленную на соискание ученой степени **кандидата химических наук** по специальности 02.00.04 - физическая химия в диссертационный совет Д 501.001.90

Диссертационная работа О.О. Семивражской посвящена развитию методов синтеза и всестороннему изучению дифторметиленовых производных фуллерена C_{70} и мостиковых производных на основе фуллерена $C_{70}(CF_3)_8$. Задача, поставленная в диссертации, относится к важной области исследований, которая лежит на границе физической и синтетической органической химии. Это с одной стороны синтез новых производных фуллеренов, а с другой стороны изучение их физико-химических свойств различными методами. В настоящее время в мире наблюдается большой интерес к соединениям на основе углеродных материалов и, в частности, фуллеренам, а так же производным на их основе. Это связано с открытием сверхпроводимость в солях M_3C_{60} , полученных интеркалированием фуллеренов щелочными металлами, и чисто органического ферромагнетизма в солях на основе фуллерена C_{60} . Показана возможность использования производных фуллеренов в качестве компонентов для солнечных элементов и различных фотовольтаических устройств. Путем варьирования природы и расположения аддендов на фуллереновом каркасе можно формировать полисопряженные системы различного размера, что позволяет настраивать электронные свойства производных фуллеренов для работы в фотовольтаических устройствах. Поэтому логичным является получение и исследование не только соединений с индивидуальными фуллеренами, но и производных фуллеренов.

Работа О.О. Семивражской является частью большой работы по синтезу и исследованию производных фуллеренов, которая развивается в кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова на протяжении последних лет. Сейчас уже можно говорить о создании и развитии целого направления, связанного с синтезом и исследованием производных фуллеренов.

Хотя существуют методы селективного получения производных фуллеренов C_{60} и C_{70} с галогенами и на их основе с алкильными и арильными заместителями, до настоящего времени большинство продуктов присоединения к фуллеренам представляли собой смеси нескольких веществ с разным количеством присоединённых групп и иногда с разными

изомерами. Поэтому усилия группы из МГУ по получению таких соединений и их тщательному разделению с получением чистых соединений представляет собой с одной стороны достаточно сложную задачу, но с другой позволяет установить все продукты реакции и выявить тенденции в изменении свойств соединений при незначительном варьировании числа и положения заместителей. Ценность данной работы, заключается именно в том, что в ней отработаны методы разделения смесей производных фуллеренов с получением индивидуальных соединений и для большей части этих соединений выращены монокристаллы, что позволило установить их молекулярную структуру. Это является актуальной задачей на современном этапе развития химии фуллеренов. Дифторметановые и трифторметильные производные фуллеренов относятся к числу наиболее многочисленных полипроизводных фуллеренов, которые характеризуются высокой химической и термической стабильностью, могут рассматриваться в качестве акцепторных компонент для получения композитов и пленок для солнечных элементов и фотовольтаических устройств, поэтому **актуальность работы** не вызывает сомнений.

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

1. Впервые синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы [6,6]-закрытый, [6,6]-открытый и [5,6]-открытый изомеры $C_{70}(CF_2)$, а так же осуществлено дифторметилирование эндоэдральных металлофуллеренов $Sc_3N@I_h-C_{80}$ и $Sc_3N@D_{3h}-C_{78}$; на основании спектральных данных установлено строение [6,6]-открытого изомера $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ и [6,6]-закрытого изомера $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$.
2. Методом РСА установлено строение трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_4$ и $C_{70}(CF_3)_8$ и уточнены структурные данные для $C_{70}(CF_3)_2$.
3. Синтезированы, спектрально и структурно охарактеризованы новые мостиковые производные $C_{70}(CF_3)_8[X]$, где $X = CF_2, CH_2, NBr$ и O . Установлена возможность фотоиндуцированной изомеризации [6,6]-открытого изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ в [5,6]-закрытый изомер. Показано, что присоединение мостиковых фрагментов по [5,6]-связи происходит с сохранением одинарной $C-C$ связи, исключением является соединение $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$, где эта связь разорвана.
4. Методом циклической вольтамперометрии показано, что различие в размере и связности сопряженных π -систем в $C_{70}(CF_2)$ и мостиковых производных $C_{70}(CF_3)_8[X]$ приводит к значительной вариации электроноакцепторных свойств. Максимальная разница в первых потенциалах восстановления наблюдается между схожими соединениями $C_{70}(CF_3)_8[X]$, где $X = CH_2$ и CF_2 .

5. Впервые показано протекание обратимой зарядово-контролируемой трансформации между закрытой и открытой формами $[6,6]-C_{70}(CF_2)$ и $[5,6]-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$.
6. На примере производных *цис*- $2-C_{60}(CF_2)_2$ и $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ показано, что наличие мостиковых фрагментов обеспечивает региоселективное присоединение групп Н и ОН по атомам углерода, несущим мостиковую группу. Однако присоединение более объемной группы протекает с высокой региоселективностью по стерически более доступной приполярной двойной связи.

Достоверность результатов. Работа представляет собой законченное, логичное исследование. Все соединения, представленные в диссертации, впервые получены автором и охарактеризованы с привлечением большого арсенала физических и физико-химических методов, таких как рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, оптической спектроскопия, спектроскопия ЯМР, циклическая вольтамперометрия, ЭПР спектроскопия электровосстановленных форм, масс-спектрометрия матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), а так же квантово-химических расчетов. Все экспериментальные выводы сделаны квалифицированно и полностью соответствуют содержанию диссертации, а их обоснованность не вызывает сомнений, что позволяет сделать заключение о достоверности основных положений диссертации. При этом хочется отметить высокий научный уровень представленной работы, что позволило опубликовать результаты, полученные данной работе, в ведущих мировых журналах по химии и физической химии.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней разработаны методики региоселективного синтеза новых мостиковых производных фуллеренов, что позволило расширить класс синтетически доступных производных эндо- и экзоэдральных производных фуллеренов, перспективных для фотофизических и спектроскопических исследований. На примере фуллеренов $[6,6]-C_{70}(CF_2)$ и $[5,6]-C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ была показана возможность обратимой зарядово-контролируемой трансформации углеродного каркаса между закрытой и открытой формами. Такой процесс сопровождается изменением размера и связности сопряженной π -системы фуллеренового каркаса. Работа имеет не только важное фундаментальное значение для развития области, связанной с получением и исследованием акцепторных производных фуллеренов, но и может иметь **прикладное значение** для направленного синтеза органических материалов, которые могут быть использованы в фотовольтаических устройствах. 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 О.О. Семивражской разбита на три главы, которые включают обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, основные результаты, выводы и список цитируемой литературы. В обзоре литературы дана информация об известных методах синтеза циклоаддуктов фуллеренов C_{60} и C_{70} , региоселективной функционализации фуллеренов, структурной трансформации фуллеренового каркаса, исследованию фуллеренов в анионном состоянии, а так же спектральных электронных свойствах производных фуллеренов.

Во второй главе представлено описание реагентов и оборудования, методик проведения различных реакций, которыми проводилась функционализация фуллеренов и их производных, представлены кристаллографические данные синтезированных соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из четырех основных разделов. В первом разделе обсуждается синтез и выделение в чистом виде дифторметиленовых производных фуллерена C_{70} . Рассмотрено определение строения изомеров $C_{70}(CF_2)$, электрохимические свойства их изомеров и ЭПР спектры моноанион-радикалов, полученных электрохимическим способом.

Во втором разделе рассматриваются синтез и идентификация дифторметиленовых производных некоторых эндоэдральных металлофуллеренов.

В третьем разделе обсуждаются методы получения, выделение и идентификация мостиковых производных $C_{70}(CF_3)_8[X]$, где X может быть CF_2 , CH_2 , Nb и O. Подробно представлены молекулярные структуры этих производных, теоретические аспекты их образования, электрохимические свойства и особенности строения в зависимости от зарядового состояния.

В четвертой главе обсуждается строение производных C_{60} с двумя дифторметиленовыми группами и их гидрирование.

Имеются замечания к литературному обзору. В связи с тем, что работа выполнена для создания новых материалов с заданными свойствами, которые потенциально могут быть использованы для оптоэлектронных устройств, хотелось бы, что бы в обзоре была рассмотрена не только химия производных фуллеренов, но и некоторые их фотофизические и магнитные свойства, а так же примеры использования ряда производных фуллеренов для солнечных элементов и фотовольтаических устройств. Таких примеров в литературе очень много. Несколько замечаний, которые относятся к

оформлению, была указана автору при обсуждении, и могут быть исправлены. Оценивая диссертационную работу О.О. Семивражской «Мостиковые производные фуллеренов: трансформация углеродного каркаса и химические превращения» в целом, можно констатировать, что она является завершенной научно-исследовательской работой на актуальную тему в области физической химии производных фуллеренов, выполнена на высоком экспериментальном уровне и вносит значительный вклад в исследование химии фуллеренов. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, оформлена согласно требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации. Диссертационная работа Семивражской Олеси Олеговны по своей актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, установленным п.9–14. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции 2016 г.). Ее автор, Семивражская О.О., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий Лабораторией
Перспективных полифункциональных материалов
Отдела кинетики и катализа
Института проблем химической физики РАН
доктор химических наук



Конарев Д.В.

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
Проспект академика Семенова, д.1.
Тел.: 49652-21852.
e-mail: konarev3@yandex.ru

15.05.2017

Подпись заверяю

Ученый секретарь ИИХФ РАН



Тасиха Т.А.