

## О Т З Ы В

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

Рецензируемая работа выполнена в лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и посвящена исследованию процессов трансформации углеродного каркаса и химическим превращениям мостиковых производных фуллеренов  $C_{70}$  и металлофуллеренов  $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$  и  $Sc_{3-n}Er_n@C_{80}-I_h$ ,  $n=0-2$ .

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью создания на основе фуллеренов новых оптоэлектронных устройств с заданными физико-химическими характеристиками. Эта задача может быть решена путём структурной модификации фуллеренового каркаса, а именно, введением различных аддендов с образованием гомофуллеренов с открытой структурой. Кроме этого, синтезированные соединения позволяют установить особенности их молекулярного и электронного строения, выявить новые закономерности химического поведения в реакциях нуклеофильного циклоприсоединения

В качестве объекта исследований автор выбрала фуллерены  $C_{70}$ ,  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  и эндодральные металлофуллерены (ЭМФ)  $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$  и  $Sc_{3-n}Er_nN@C_{80}-I_h$ ,  $n=0-2$ . Эти соединения были использованы в реакциях дифторметилирования, циклопропанирования по Бингелю, гидрирования, эпоксицирования, реакциях с бензилазидокарбонатом, бензилазидом, диазометаном.

Рецензируемая работа включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы, список цитируемой литературы и приложения. В литературном обзоре (76 ссылок, из них 25 за последние 10 лет) описаны способы функционализации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , процессы структурной трансформации фуллеренового каркаса, квантово-химическое и экспериментальное исследования фуллеренов в анионном состоянии, а также некоторые особенности спектральных и электронных свойств производных фуллеренов. Материал обзора позволяет составить полное представление об исследованиях в этой области химии каркасных соединений.

Основные результаты исследований О.О. Семивражской изложены в четырёх разделах. В первом автор описывает синтез дифторметанопроизводных фуллерена  $C_{70}(CF_2)_n$  по известной для фуллерена  $C_{60}$  методике, заключающейся в кипячении в орто-дихлорбензоле фуллерена с избытком дифторхлорацетата натрия в присутствии каталитических количеств 18-краун-6 эфира. Было установлено, что оптимальными условиями проведения реакции являются десятикратный избыток фторсодержащего реагента и 3 часа для завершения процесса. При этом, по данным полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), образуется смесь, содержащая 11 фракций. Состав каждой фракции был определён с помощью метода МС МАЛДИ (масс-спектрометрия матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация).

Препаративно значимыми оказались 3 фракции: в двух содержались непрореагировавший фуллерен  $C_{70}$  и 2 аддукта моноприсоединения  $C_{70}(CF_2)$  (изомеры I и II), в третьей – изомер III моноаддукта  $C_{70}(CF_2)$  и фуллерены  $C_{70}(CF_2)_n$  ( $n=2,3$ ). Далее методом ВЭЖХ из этих фракций были выделены индивидуальные изомеры I (выход 18%), II – 23%, III – 6%. Известно, что, в отличие от фуллерена  $C_{60}$ , в фуллерене  $C_{70}$  имеются 8 неэквивалентных типов связей, поэтому следовало ожидать образования 8 различных изомеров моноаддукта состава  $C_{70}(CF_2)$ : 4 изомера являются продуктами присоединения  $CF_2$ -группы по [5,6]-связи и 4 изомера – по [6,6]-связи.

Для определения строения изомеров I-III автор использовала теоретические и экспериментальные данные. Эти данные изложены во втором разделе диссертации. Были рассчитаны относительные энергии образования и равновесные молекулярные геометрии (методом теории функционала плотности) всех 8 изомеров, число сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}C$  и  $^{19}F$ , найдены переходные состояния реакции присоединения группы  $CF_2$  и построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты реакции. Синтезированные изомеры I-III были охарактеризованы методами ЯМР  $^{13}C$  и  $^{19}F$ , для изомера I удалось вырастить монокристалл комплекса с октаэтилпорфирином никеля(II) и провести рентгено-структурный анализ (РСА) с использованием синхротронного излучения. В совокупности полученные данные позволили однозначно доказать структуру изомеров I-III. Изомер I оказался  $C_5$ -симметричным изомером и [6,6]-закрытым аддуктом по связи 4 фуллерена  $C_{70}$ , изомер II представляет собой гомофуллерен, то есть [6,6]-открытый аддукт по связи 7, а изомер III является [5,6]-открытым аддуктом по связи. Эти результаты – несомненное достижение диссертанта, обнаружившей [6,6]-открытую конфигурацию аддукта для фуллерена  $C_{70}$ , что продолжает ряд впервые открытых в 2007 и 2009 годах производных с открытой конфигурацией  $C_{60}(CF_2)$  и  $C_{2v}$ - $C_{70}(CH_2)$  соответственно.

Изомеры  $C_{70}(CF_2)$  с [6,6]-закрытой (I) и [6,6]-открытой (II) конфигурациями обладают, соответственно, 68 и 70  $\pi$ -электронными системами и должны иметь различные электронные свойства. С целью определить эти отличия автор изучила потенциалы восстановления данных изомеров методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и показала, что изомер (II) проявляет большую электроноакцепторность по сравнению с фуллереном  $C_{70}$  (первый потенциал восстановления сдвигается на 0.15В в положительную область).

Интересные результаты были получены автором при синтезе дифторметанопроизводных ЭМФ  $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$  и  $Sc_{3-n}Er_nN@C_{80}-I_h$ ,  $n=10-32$ . Присутствие нитрида металла внутри фуллеренового каркаса предполагает существенное изменение физических и химических свойств этих веществ по сравнению с «пустыми» фуллеренами. Оказалось, что в стандартных условиях проведения реакции (избыток  $CF_2ClCO_2Na$ , о-ДХБ, 18-краун-6, аргон) фуллерен  $Sc_3N@C_{80}-I_h$  не образует никаких продуктов, а фуллерен  $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$  в этих условиях даёт одно соединение с выходом 40%. Из-за нестабильности ему приписано строение моноаддукта  $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$  по связи **g** на основании сходства электронного спектра поглощения этого вещества с аналогичным спектром фуллерена  $Sc_3N@C_{78}[C(CO_2Et)_2]$ . Всё же диссертанту удалось ввести  $CF_2$ -группу в фуллерен  $Sc_3N@C_{80}-I_h$ , проведя реакцию в 1,2,4-трихлорбензоле в течение 2 часов. С помощью препаративной ВЭЖХ был выделен с выходом 20% фуллерен  $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$ , имеющий [6,6]-открытое строение (доказано методами ЯМР  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ ,  $^{45}Sc$ , спектрами поглощения в УФ- и видимом диапазонах, люминесценции).

В третьем разделе работы О.О. Семивражская рассматривает результаты исследования трансформации углеродного каркаса производных поли(трифторметил)фуллерена  $C_5-C_{70}(CF_3)_8[X]$ , содержащих мостиковые группы  $X=CF_2$ ,  $CH_2$ ,  $NCH_2C_6H_5$  (NBn), O. Выбор фуллерена  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  обусловлен, во-первых, его синтетической доступностью, во-вторых, расположением  $CF_3$ -групп в экваториальной

области, что активирует [5,6]-околоэкваториальную двойную связь С-С к реакциям присоединения.

Синтез трифторметилфуллерена  $C_{70}$  автор осуществила с помощью двухстадийного ампульного метода, разработанного ранее в лаборатории. Метод состоит в первоначальном получении смеси высших трифторметильных производных  $C_{70}(CF_3)_n$  ( $n=12-20$ ) в результате взаимодействия фуллерена с  $CF_3I$ . Далее смесь вводят в реакцию переалкилирования, то есть реакцию этой смеси с фуллереном  $C_{70}$  при  $450^\circ C$  в течение 40 ч. В результате образуется смесь трифторметильных производных, обогащённая фуллеренами  $C_5-p^7-C_{70}(CF_3)_8$  и  $C_1-p^7mp-C_{70}(CF_3)_{10}$ , а также несколькими минорными компонентами. Далее смесь разделяли методом полупрепаративной ВЭЖХ и получали требуемый исходный фуллерен  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ . Для синтеза дифторметанопроизводных этого фуллерена автор применила тот же метод, что был использован для синтеза  $C_{70}(CF_2)$ . Важные результаты диссертант получила при анализе данных хроматографического анализа смеси дифторметанопроизводных  $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)_n$ . Было обнаружено, что образуются два изомерных моноаддукта:  $C_5-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (1), выход 45%, и  $C_1-C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  (2), выход 9%. По данным РСА, ЯМР  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  мажорный аддукт (1) является продуктом присоединения группы  $CF_2$  по [5,6]-открытой связи **d**, а минорный аддукт (2) – по приплюсной [6,6]-связи **b'**. Обнаруженную высокую региоселективность автор убедительно объясняет теоретическими расчётами относительных энергий образования всех возможных изомерных моноаддуктов, а также гипотетических анионных интермедиатов  $[C_{70}(CF_3)_8(CF_2Cl)]^-$  (последние учтены ввиду того, что возможен не только карбеновый механизм, но и механизм нуклеофильного циклоприсоединения группы  $CF_2$ ). Расчёты показали, что предпочтительно присоединение группы  $CF_2$  по [5,6]-околоэкваториальной связи независимо от механизма присоединения, а открытая связь сохраняет устойчивую сопряжённую  $\pi$ -систему фуллерена ( $62 sp^2$ -гибридизованных атомов углерода).

Для сравнения электронных свойств фуллеренов с донорными и акцепторными группами автор логично синтезировала метанофуллерены  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ . Для этого была использована реакция фуллерена с диазометаном, протекающая через пиразолиновый интермедиат, легко разлагающийся с отщеплением молекулы азота. Был выделен один изомер (а) с выходом 40%, который в условиях выдерживания в инертной атмосфере на свету (4-6 дней) количественно (выход 95%) превращался в другой изомер (б). На основании метода МС МАЛДИ и спектров ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  и двумерного корреляционного спектра ЯМР на ядрах  $^1H$ - $^{13}C$  изомерам (а) и (б) приписана структура  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ . Изомер (а) имеет открытую асимметричную [6,6]-структуру, а изомер (б) – закрытую [5,6]-конфигурацию. Эти факты в работе объяснены с помощью теоретического моделирования реакций фуллерена  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$  с диазометаном и изомеризации изомера (а) в изомер (б). Присоединение диазометана протекает в условиях кинетического контроля (согласованный процесс) и приводит к изомеру (а), который в ходе постадийного процесса превращается в более термодинамически устойчивый (на  $78 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) фуллерен (б).

Для получения новых фуллеренов, в которых мостиком является гетероатом, автор синтезировала новые азиридино- и оксиранопроизводные фуллерена  $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ . В первой реакции использовали *in situ* термически генерируемый бензилазид, во второй – мета-хлорнадбензойную кислоту (mCPBA). В обеих реакциях наблюдали высокую региоселективность процессов. В реакции с бензилазидом с выходом 78% был выделен единственный продукт – [5,6]-закрытый  $C_5-C_{70}(CF_3)_8NCH_2C_6H_5$ . Эпоксидирование также привело к основному изомеру состава  $C_{70}(CF_3)_8O$  (выход 63%), в котором атом кислорода присоединён по околоэкваториальной связи [5,6].

Итак, автор установила, что присоединение электроноакцепторной группы ( $CF_2$ ) приводит к образованию [5,6]-открытой конфигурации  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$ , а во всех остальных случаях (метиленовая, азиридиновая и эпоксидная группы) присоединение

происходит к околоэкваториальной [5,6]-связи с сохранением связи С-С. Этот вывод представляется важным в плане практического использования фуллеренов, поскольку открытая и закрытая системы существенно отличаются электронными и оптическими свойствами. Эти отличия диссертант доказала, изучив электрохимическое поведение (методом ЦВА) и особенности строения молекул в зависимости от их зарядового состояния (расчётные методы и метод ЭПР).

В заключительном разделе диссертации автор излагает результаты исследования реакций циклопропанирования (Бингеля) и гидрирования на примере фуллерена  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)$  с открытой [5,6]-связью (изомер 1). Доказано, что моноаддукт  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)[C(CO_2Et)_2]$  соответствует продукту присоединения диэтилмалонатной группы по связи **a** полюсной области молекулы фуллерена. Реакция гидрирования (борогидрид натрия, этанол, инертная атмосфера, толуол, 20<sup>0</sup>С, 30 мин) приводит к фуллерену состава  $C_{70}(CF_3)_8(CF_2)H_2$ , где атомы водорода находятся при атомах углерода, несущих группу  $CF_2$ . Обнаруженную региоселективность автор чётко объясняет различной реакционной способностью атомов углерода фуллеренового каркаса, а также стерическими и электронными особенностями строения реагентов.

По рецензируемой работе можно сделать следующие замечания.

1. Первое относится к разделу «Методики синтеза». В ряде методик не указаны выходы веществ (стр. 44, 45, 48, 51), также следовало привести названия синтезированных соединений.
2. В табл. 3 (стр. 58) и на стр. 62 (в тексте) присоединение группы  $CF_2$  в изомере III указано к разным связям фуллеренового каркаса.
3. Экспериментально в работе показано, что фуллерен  $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$  обладает более высокой реакционной способностью, чем фуллерен  $Sc_3N@C_{80}-D_{3h}$ , однако нет ясного объяснения этого эффекта.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не меняют общего хорошего впечатления о работе. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Автор провела исследования, которые существенно расширяют экспериментальную базу для синтеза новых фуллеренов, создали возможность предсказания изомерного состава продуктов реакций нуклеофильного присоединения.

Строение всех новых полученных в работе соединений доказано с применением арсенала современных физико-химических методов: спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, МС МАЛДИ, РСА, ИК- и УФ-спектроскопии, ВЭЖХ, подтверждены данными квантово-химических расчётов.

**Научная новизна** работы заключается в установлении следующих основных новых фактов: синтезированы изомеры  $C_{70}CF_2$ , доказано, что они имеют [6,6]-закрытую-, [6,6]-открытую- и [5,6]-открытую конфигурации; синтезированы и установлено строение ЭМФ  $Sc_3N@C_{78}(CF_2)$  ([6,6]-закрытый изомер) и  $Sc_3N@C_{80}(CF_2)$  ([6,6]-открытый изомер); синтезировано 6 новых мостиковых фуллеренов  $C_{70}(CF_3)_8[X]$ , а именно:  $X=CF_2$  (2 изомера),  $X=CH_2$  (2 изомера),  $X=NBn$  и  $X=O$ ; показано, что возможна фотоиндуцированная изомеризация [6,6]-открытого изомера в [5,6]-закрытый изомер  $C_{70}(CF_3)_8(CH_2)$ ; с помощью метода ЦВА показано, что электроноакцепторные свойства фуллеренов  $C_{70}CF_2$  и производных  $C_{70}(CF_3)_8[X]$  существенно зависят от размера и связности сопряжённых π-систем в этих молекулах.

**Практическая значимость** работы определяется расширением числа доступных фуллереновых систем, в том числе новых мостиковых производных. Обнаруженные трансформации углеродного каркаса фуллеренов (обратимый переход между открытой и закрытой конфигурациями) могут в перспективе быть использованы при создании молекулярных переключателей на основе органических соединений.

Результаты работы можно рекомендовать использовать в ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, ИПХФ РАН (Черноголовка), ИОФХ имени А.Е. Арбузова РАН (Казань).

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.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.

Доктор химических наук,  
профессор кафедры химии факультета  
почвоведения, агрохимии и экологии  
ФГБОУ ВО «Российский государственный  
аграрный университет-МСХА имени К.А. Тимирязева»  
127550, г. Москва,  
ул. Тимирязевская, 49.  
тел.: 8-903-681-48-23  
e-mail: prjevalski@mail.ru

  
Н.М. Пржевальский

15.05.2017 г.

Подпись Н.М. Пржевальского

*специальный*



*Олесь Семивражская*  
*Семивражская Е.А.*