

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 π -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 π -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 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, 20⁰С, 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 ¹H, ¹³C, ¹⁹F, 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.

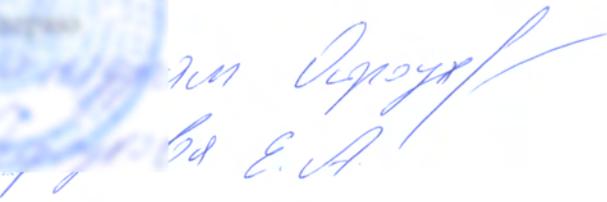
Диссертационная работа Семивражской Олеси Олеговны по своей актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, установленным п.п. 9–14. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 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



Семивражская О.О.