Утверждаю

Проректор по научной деятельности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Башкирского государственного педагогического университета им.М. Акмуллы, д.б.н. _____

30 апреля 2024г.

Суханова Наталья Викторовна

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

ТУХБАТУЛЛИНОЙ АЛИНЫ АСХАТОВНЫ

на тему **«СТРОЕНИЕ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Тухбатуллиной Алины Асхатовны посвящена изучению поляризуемости фуллеренсодержащих систем и установление связи между строением и средней поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных фуллерена C_{60} с использованием методов теории функционала плотности и аддитивных схем.

Развитие направлений органической электроники и применение широкого класса углеродных наноматериалов требует особого внимания в теоретическом и экспериментальном исследовании. Особое внимание в данной области отводится фуллеренсодержащим системам. Это связано с практическим применением и внедрением новых композитных материалов с объемным p-n переходом для устройств органической фотовольтаики. Эффективность применения

фуллеренсодержащих систем привело к развитию к интенсивному исследованию в области функциональных экзоэдральных производных фуллеренов, в которых к каркасу фуллеренов присоединены органические или неорганические адденды, а также димеры и олигомеры фуллеренов – соединения, молекулы которых содержат два и более фуллереновых каркаса. Такая экзоэдральная функционализация каркаса фуллерена позволяет получать соединения C_{60} и C_{70} с регулируемыми физико-химическими свойствами (например, высокой водорастворимостью и электроноакцепторными свойствами), что, в свою очередь, открывает перспективы их применения в материаловедении. В то же время, поляризуемость аддуктов фуллеренов оставалась практически не исследованной, что связано с трудностями её экспериментального изучения, а именно необходимостью макроскопических количеств чистого вещества и склонностью производных фуллеренов к изомеризации и диссоциации.

В диссертационной работе представлены результаты теоретического исследования влияния изомерии на поляризуемость димеров и олигомеров фуллерена C_{60} и C_{70} а также влияние изомерии на поляризуемость гексамерров фуллерена C_{60}. В работе представлено подробное обоснование выбранного квантово-химического приближения и дана интерпретация полученных результатов с учетом реальных экспериментальных данных полученных сторонними исследователями.

Диссертационная работа Тухбатуллиной Алины Асхатовны несомненно является **актуальной** для более глубокого понимания процессов поляризуемости функциональных производных, димеров и олигомеров фуллерена C_{60}.

Структура диссертации

Диссертационная работа А.А. Тухбатуллиной, изложенная на 124 страницах, включая 49 рисунков и 23 таблицы, содержит в достаточном объеме все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. Во введении дана общая характеристика и актуальность работы, поставлена цель и определены задачи исследования, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы представляет собой анализ 196 литературных источников

(более 80% источников – за период 2010–2020 гг.), в которых рассматриваются строение, физические и химические свойства основных классов экзоэдральных производных фуллеренов – соединений, в которых функциональных химические группы присоединены к фуллереновому каркасы снаружи. Большую часть литературного обзора занимает анализ экспериментальных и теоретических данных о поляризуемости фуллеренов с обсуждением в контексте их использования для анализа физико-химических процессов в фуллеренсодержащих системах. Автор указывает на то, что поляризуемость фуллеренов C_{60} и C_{70} хорошо изучена, в то время как экспериментальные исследования поляризуемости экзоэдральных аддуктов C_{60} единичны, а систематических вычислительных работ в этой области не проводилось.

В *расчетной части* диссертации представлены квантово-химические методы исследования, вычисления средней поляризуемости молекул и сайт-специфический анализ молекул. В качестве основного метода исследования был выбран квантово-химический метод теории функционала плотности PBE/3ζ, реализованный в программе Priroda 11 (разработчик – Д. Н. Лайков, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова). Этот метод, использующий функционал с градиентной коррекций в сочетании с контрактированным базисным набором 3ζ, остается один из самых используемых в квантово-химических исследованиях фуллеренов, нанотрубок, полициклических ароматических углеводородов и их производных. Использование контрактированного базисного набора позволяет сократить продолжительность расчетов без потери точности, что особенно важно при исследовании крупных агрегатов типа олигомеров фуллерена. Ранее этот метод был успешно использован для описания средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости продуктов радикальных реакций фуллеренов и эндоэдральных комплексов C_{60} и C_{70} с атомами благородных газов. Автор прожемонстрировал соответствие значений средней поляризуемости фуллеренов C_{60} и C_{70}, рассчитанных методом PBE/3ζ, экспериментальны данным.

Обсуждение результатов, содержит результаты исследований, полученные А.А. Тухбатуллиной в ходе выполнения диссертационного исследования, и включает 2 подраздела:

1. Поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена $C_{60}X_n$ с простыми

(нефуллереновыми) аддендами X = CH_2, NH.

2. Поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена с фуллереновыми аддендами.

В первом подразделе установлены общие закономерности, характеризующие изменение средней поляризуемости $C_{60}X_n$ при функционализации углеродного каркаса в рядах изомеров (n = 2, 6) и изучено влияние структурной изомерии на общую поляризуемость молекулы. Для оценки вкладов фуллеренового каркаса и аддендов проведен сайт-специфический анализ поляризуемости бисаддуктов. Разложение общего свойства на вклады от отдельных фрагментов и учет отрицательного отклонения (депрессии поляризуемости) от такой аддитивной схемы в виде поправки, позволили автору вывести аналитические зависимости для расчета средней поляризуемости соединений вида $C_{60}X_n$.

Во втором подразделе приведены результаты исследования средней поляризуемости димеров и многокаркасных соединений фуллерена C_{60}, представлены корреляции между структурными особенностями соединений, таких как мотив присоединения каркасов друг с другом, химическая природа мостиков, размеры молекулы, степень связности, и поляризуемостью групп молекул. Установлено наличие экзальтации поляризуемости для димеров и олигомеров, независимо от структурного типа многокарскасных производных C_{60}. Показано влияние взаимного расположения каркасов на среднюю поляризуемость в региоиомерных гексамерах C_{60}.

Материал исследований изложен логично, обнаруженные корреляции подкреплены графическим и табличным материалом. Табличные данные, полученные одним методом, позволяют проводить дальнейшие сравнительные исследования поляризуемости производных фуллеренов разного строения.

Смысловую часть работы завершают *заключение* и *выводы* (четыре пункта), кратко аккумулируя информацию, полученную в ходе исследования. Выводы сформулированы четко и отражают содержание диссертации. Выводы соответствуют известным экспериментальным данным в области физической химии фуллеренов и укладываются в общие концепции структурной химии.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Экспериментальное исследование поляризуемости производных фуллерена C_{60} сопряжено с рядом трудностей (необходимость граммовых количеств вещества для исследования, склонность аддуктов фуллеренов к диссоциации под дейсвтием облучения и др.), поэтому до диссертационного исследования систематических исследований в этой области не проводилось. Поиск зависимости между строением и средней поляризуемостью этого класса соединений целесообразно проводить с использованием современных квантово-химических методов. В этой связи корреляционные и функциональные зависимости, полученные в представленном диссертационном исследовании, несомненно, обладают научной новизной и теоретической ценностью.

Впервые методом теории функционала плотности проведено систематическое исследование поляризуемости функциональных производных, димеров и олигомеров фуллерена C_{60}. Выведенное аналитическое выражение, устанавливающее связь между средней поляризуемостью фуллереновых аддуктов с простыми аддендами и числом аддендов в молекуле, обладает ценностью и практической значимостью при прогнозировании перспективности производных фуллеренов в их приложениях. Обнаруженные положительные (экзальтация поляризуемости) и отрицательные (депрессия поляризуемости) эффекты экзоэдральной функционализации в многокаркасных соединениях C_{60} и его аддуктах с простыми аддендами соответственно, описывают общую картину изменений в поляризуемости и подтверждают сделанные ранее предположения о характеристичности отклонений поляризуемости от аддитивных значений для указанных групп соединений. Выводы, сделанные при изучении влияния явления изомерии на поляризуемость в бис- и гексааддуктах, а также в гипотетических гексамерах могут способствовать более глубокому пониманию связи между поляризуемостью и внутримолекулярными взаимодействиями.

Достоверность основных положений и выводов

Достоверность полученных результатов в настоящей работе обеспечена надежными и современными квантово-химическими методами, ранее апробированные на широком ряду соединений фуллеренов, соответствием

полученных теоретических оценок известным литературным экспериментальным данным по строению и поляризуемости фуллеренов и их производных, а также основным концепциям теоретической химии. Результаты исследования были опубликованы в рецензируемых журналах и обсуждены на международных и российских научных конференциях.

По материалам диссертации А.А. Тухбатуллиной опубликовано 10 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций.

Все аспекты работы прошли апробацию на всероссийских конференциях по химии.

Общее впечатление от работы

Работа создает общее положительное впечатление. Работа построена логично – в соответствии с основными типами экзоэдральных производных C_{60}, которым соответствуют наблюдаемые отклонения (депрессия либо экзальтация) поляризуемости от аддитивной схемы. Объем полученных расчетных данных достаточен для вывода общих закономерностей, которые применимы к соединениям фуллеренов, аналогичных по строению исследованным в диссертационной работе.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе недостаточно подробно обосновано вычисление и учет среднего значения поляризуемости молекулы. В частности, возникает вопрос, какие связи в процессе поляризации затрагиваются и как меняется данная картина в случае производных фуллеренов.

2. В тексте диссертации не указано, в явном виде, для какой фазы (жидкой, твердой или газообразной) проводились расчеты значений поляризуемости. Как условия теоретического эксперимента повлияют на рассматриваемые параметры фуллеренсодержащих систем.

3. В таблице 7 главы 2 различие между расчетными и экспериментальными значениями поляризуемость фторидов фуллеренов составляет от 28,6 до 30,4 в «ед изм». На сколько такое качественное

воспроизведение приемлемо?

4. Насколько обоснована аддитивная схема, используемая для вычисления аддитивной поляризуемости соединений вида $C_{60}X_n$?

5. Автор в достаточной мере показал соответствие эффекта депрессии поляризуемости аддуктов C_{60} с простыми аддендами имеющимся экспериментальным данным и общим химическим концепциям. Но есть ли экспериментальные предпосылки к обнаружению эффекта экзальтации поляризуемости олигомеров фуллерена, например, $(C_{60})_6$?

6. Создается впечатление, что аддитивные схемы – очень грубый инструмент для исследования распределения молекулярного свойства (средней поляризуемости) по фрагментам молекулы. Автор сам это показывает, сравнивая аддитивные расчеты с результатами сайт-специфического анализа моно- и бисаддуктов $C_{60}X$ (X = O, CH_2). Последний с высокой точностью показывает вклады от отдельных атомов в среднюю поляризуемость молекулы. Возникает логичный вопрос: почему такой анализ не проводился для других соединений C_{60}?

7. В диссертационном исследовании автор варьирует химические группы вокруг каркаса фуллерена C_{60}. В настоящее время известно большое число других фуллеренов (C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84} и т.д.). Возникает вопрос о применимости найденных закономерностей к их экзоэдральным производным.

В целом замечания не носят принципиального характера, а диссертационная работа А.А. Тухбатуллиной выполнена на высоком научном уровне

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе новые данные о связи между строением и средней поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных фуллерена C_{60} с использованием методов теории функционала плотности и аддитивных схем, представляют несомненный интерес для специалистов в области физической, а также математической и квантовой химии.

С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт элементоорганических соединений им.

А.Н. Несмеянова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Институт проблем химической физики, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Челябинского государственного университета, Южного федерального университета, в которых проводятся систематические теоретические исследования строения и физико-химических свойств различных аллотропов углерода.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

Заключение по работе

Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты. Работа по праву может быть названа научно-квалификационной, в которой решены важные для развития физической химии задачи по установлению связи между строением и средней поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных фуллерена C_{60} с использованием методов теории функционала плотности и аддитивных схем.

Результаты работы исчерпывающим образом представлены в рецензируемых научных журналах. Таким образом, представленная диссертационная работа А.А. Тухбатуллиной полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор — Тухбатуллина Алина Асхатовна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 - физическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном семинаре кафедры физики и нанотехнологий (протокол № 8 от 13 апреля 2021 г.), присутствовало 12 чел. из числа научного и профессорского-преподавательского состава.

Борисов Иван Михайлович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор кафедры генетики и химии. E-mail: borisovim@yandex.ru; тел.:+7 (347) 287-99-91.

Я, Борисов Иван Михайлович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.

30.04.2021

Юсупов Азат Равилевич, кандидат физико-математических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент кафедры физики и нанотехнологий. E-mail: azat.yusupov@bk.ru; тел.: +7 (347) 287-99-91.

Я, Юсупов Азат Равилевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.

30.04.2021

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмуллы» (ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акмуллы»)
450008, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Октябрьской революции, д. 3-а. тел.: +7(347)287-99-91; e-mail: office@bspu.ru. Сайт: www. bspu.ru .

Подпись И.М. Борисов
Заверяю: Начальник отдела документационного обеспечения
ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акмуллы» [illegible]

Подпись А.Р. Юсупов
Заверяю: Начальник отдела документационного обеспечения
ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акмуллы» [illegible]