

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Тухбатуллиной Алины Асхатовны
«СТРОЕНИЕ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ
ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Исследования поляризуемости фуллеренов, как экспериментальные, так и теоретические, проводились практически с самого открытия фуллеренов, что объясняется его существенным влиянием на различные физико-химические процессы в фуллеренсодержащих системах. В настоящее время подобные исследования в значительной степени сконцентрировались уже не столько на самих фуллеренах, сколько на их многочисленных производных – как на экзоэдральных аддуктах и эндоэдральных комплексах, так и димерах и олигомерах фуллеренов. При этом значительная часть исследований поляризуемости аддуктов проводится теоретическими методами, что связано как с трудностями их экспериментального получения в макроскопических количествах, так и с их склонностью к изомеризации и диссоциации. Из вышесказанного очевидно следует, что диссертационная работа А.А. Тухбатуллиной уже только по этому признаку является своевременной и **актуальной**.

Название диссертации отражает ее цель, а задачи, поставленные диссертантом, позволяют достичь поставленной цели установления связи между строением и средней поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных фуллерена C₆₀ с использованием методов теории функционала плотности и аддитивных схем. Впервые предложенное автором аналитическое выражение, устанавливающее связь между средней поляризуемостью фуллереновых аддуктов с простыми аддендами и их числом в молекуле, обнаруженная корреляция между экзальтацией поляризуемостью димеров и олигомеров C₆₀ и расстоянием между фуллереновыми каркасами и сформулированные выводы, несомненно, имеют признаки **научной новизны и теоретически значимы**. В то же время вышеназванные обнаруженные корреляции могут быть также использованы для конструирования соединений с заданными значениями поляризуемости, что, в свою

очередь, предполагает получение соединений с определенными физико-химическими параметрами и определяет **практическую значимость** работы.

Достоверность полученных результатов подтверждается внутренней непротиворечивостью основных положений обсуждаемой работы, а также применением современных надежных методов квантово-химического моделирования и сопоставлением полученных в настоящей работе теоретических результатов с известными экспериментальными литературными данными.

Работа изложена на 124 страницах, содержит 23 таблицы и 49 рисунка. Содержательная часть диссертации состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, расчетную методологическую часть, главу с результатами и их обсуждением, заключения, выводов, списка сокращений и цитируемой литературы.

Первая глава содержит достаточно обширный и подробный литературный обзор (45 страниц), содержащий общие известные на настоящий момент сведения о классах производных фуллеренов, а также известные теоретические и экспериментальные данные о поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов. Список цитируемой литературы включает 196 библиографических ссылок, где хорошо представлены как зарубежные, так и отечественные публикации (практически треть от всего списка). Автор достаточно подробно представил работы последних лет, большая часть из которых были за авторством научного руководителя диссертанта - Сабирова Д.Ш., что неудивительно, поскольку диссертационная работа является, по сути, логическим продолжением его предыдущих работ по исследованию поляризуемости фуллеренов и их аддуктов.

В литературном обзоре автор отмечает, что, несмотря на детальное исследование поляризуемости самих фуллеренов, их производные исследованы значительно меньше. При этом на достоверность экспериментальных исследований поляризуемости оказывают такие факторы как их различная устойчивость к облучению либо к другим воздействиям на образец, чистота вещества, изомерный состав и способность к спонтанной изомеризации. В тоже время существующие теоретические исследования поляризуемости экзоэдральных производных C_{60} характеризуются несистематичностью и носят поверхностный характер. Все эти нерешенные проблемы подводят читателя к логично вытекающей цели диссертационной работы, что автор связывает как с актуальностью этой тематики, так

и с перспективами практического использования сведений о поляризуемости и связанных с ней физико-химическими свойствами.

Во второй главе приведена методическая часть проведенного исследования: подробно представлены используемые в работе функционалы и базисные наборы и обоснован их выбор, описан расчет средней поляризуемости молекул и метод сайт-специфического анализа поляризуемости молекул.

В третьей главе представлены собственные результаты и их обсуждение. На первом этапе исследования автор провел квантово-химические расчеты поляризуемости экзоэдральных производных фуллерена C_{60} с простыми аддендами. Для вывода зависимости поляризуемости от числа аддендов для экзоэдральных производных фуллерена C_{60} была изучена средняя поляризуемость его $[2+1]$ -аддуктов, а именно, циклопропановых и азиридиновых производных $C_{60}CH_2$ и $C_{60}NH$ и изомерных бисаддуктов $C_{60}(CH_2)_2$ и $C_{60}(NH)_2$, а также полиаддуктов $C_{60}(CH_2)_n$ и $C_{60}(NH)_n$ с числом аддендов $n \leq 30$. Достоинством работы является полный, систематический анализ факторов, способных повлиять на результаты моделирования поляризуемости широкого ряда производных фуллерена C_{60} . Так, были исследованы все восемь возможных изомеров $[2+1]$ -бисаддуктов фуллерена C_{60} , различающихся взаимным расположением CH_2 - и NH -групп; для гексакисаддуктов было изучено равномерное, островковое и компактное расположение аддендов. При этом было показано, что картина взаимного расположения аддендов не влияет на значения средней поляризуемости.

Было также обнаружено, что для исследуемых экзопроизводных C_{60} характерна депрессия поляризуемости (отрицательное отклонение квантово-химически рассчитанных значений от полученных по аддитивной схеме), которая была оценена через взаимодействия типа «каркас-адденды» и «адденд-адденд». В результате автором было выведено аналитическое выражение для расчета средней поляризуемости $C_{60}X_n$, что является особенно ценным результатом работы, которое было затем дополнительно протестировано на широком ряду соединений: эпоксифуллеренов $C_{60}O_n$, некоторых трет-бутил пероксидов фуллеренов C_{60} и C_{70} , циклопропановых производных фуллерена C_{20} .

При этом, учитывая, что аддитивная схема не позволяет разграничить вклады каркаса и аддендов в поляризуемость конкретных аддуктов, автор предложил

использовать сайт-специфический анализ поляризуемости экзоэдральных соединений фуллерена C_{60} , в результате которого показал, что эти вклады определяются числом аддендов и расстоянием между ними.

Далее был рассмотрен вопрос о поляризуемости многокаркасных производных фуллерена C_{60} , которые могут быть также представлены как экзоэдральные производные фуллеренов с фуллереновыми аддендами. При исследовании димеров различного строения (с/без мостиковых групп различной химической природы), а также [2+2]-олигомеров $(C_{60})_n$ ($n \leq 7$), различающихся мотивами присоединения, было показано, что для производных C_{60} , содержащих в молекуле 2 и более каркаса, характерно положительное отклонение от аддитивной схемы – экзальтация поляризуемости. Также обнаружена корреляция между экзальтацией поляризуемости димеров и олигомеров C_{60} и расстоянием между фуллереновыми каркасами и структурной изомерией олигомеров; дополнительно было протестировано влияние стабильности олигомеров на величину экзальтации поляризуемости.

Диссертация А.А. Тухбатуллиной представляет собой удобное для чтения произведение, дающее полное впечатление о проведенном исследовании. Она написана хорошим языком, с четкими формулировками и в достаточной мере иллюстративно оформлена. Положения и выводы четко сформулированы и согласованы и полностью отражают суть диссертации.

Замечания по работе:

1. На с. 40 автор, сравнивая точность квантово-химических расчетов значений поляризуемости полуэмпирическими методами, методами *ab initio* и теории функционала плотности, констатирует, что точность расчета в полуэмпирических методах зависит от выбора базисного набора. Видимо, автор просто ошибся, поскольку речь до этого шла о влиянии различных базисных наборов на точность расчетов методами *ab initio*.
2. На с. 61 диссертант перечислил общие тенденции при описании средней поляризуемости аддуктов $C_{60}X_n$. Тот факт, что аддукты C_{60} обладают большими значениями средней поляризуемости по сравнению с исходным фуллереном C_{60} , вполне понятен. Автор связывает это с изменением числа электронов в молекуле адденда и, как следствие, результатом влияния электронных облаков

присоединенных функциональных групп. Кстати, следует отметить, что увеличение средней поляризуемости может быть также связано с изменением (понижением) симметрии аддукта по сравнению с высокосимметричным исходным фуллереном C_{60} . Однако остается совершенно неясным отсутствие влияния *изомерии* полиаддуктов на общую их поляризуемость (в случае моноаддуктов ситуация вполне очевидна).

3. На графиках сравнения зависимостей значений поляризуемости, рассчитанных по аддитивной схеме и вычисленной квантово-химически (рис. 32-34), автор указывает на «высокую» или «приемлемую» точность их сопоставления. Для количественного сопоставления следовало бы указать среднеквадратичное отклонение.
4. Средняя поляризуемость аддуктов фуллерена C_{60} в случае с простыми аддендами характеризуется депрессией поляризуемости, тогда как для димеров и олигомеров C_{60} наблюдается противоположная картина - экзальтация поляризуемости. В чем все-таки заключается причина разного характера отклонений от аддитивной схемы (хотя, как и сам автор отмечает, дополнительные каркасы фуллеренов являются фактически друг для друга аддендами)?
5. В тексте диссертации присутствуют грамматические ошибки, например: «поляризуемость также связанна» (с. 4), «варианты функциолизации ...» (подпись к рис. 2, с. 10), «функциолизированными продуктами...» (с. 15), «экзотремичностью» (с. 17), «... методом рентгеновской кристаллографией...» (подпись к рис. 11, с. 19), «пленка C_{180} , нанесенных..» (с. 29), «значение ориентационная поляризация» (с. 30), «не систематичностью» (с. 42), «на Рисунок 32б» (с. 67), «функциолизации» (с. 67, с. 77, с. 86),
6. В тексте диссертации присутствуют множество пунктуационных ошибок, связанных, главным образом, с причастными и деепричастными оборотами. В отзыве приведены лишь часть подобных ошибок, например: «...основные термины и понятия связанные с...» (с. 9), «фуллероидные структуры, с контролируемыми ...» (с. 11), «согласно литературным данным» (с. 12), «благодаря богатой π -электронной структуре» (с. 12), «для селективного синтеза [6.6]-закрытых аддуктов предлагается» (с. 13), «синтеза метанофуллеренов, с различными» (с. 14), «... продуктами полициклоприсоединения, выделенными в индивидуальном виде являются...» (с. 15), «... по связи смежной для пентагона и гексагона...» (с. 16),

«...реакции, приводящие к [5.6]-закрытым и [5.6]-открытым аддуктам характеризуются...» (с. 17), «каркасов входящих в состав молекулы» (с. 18), «соединений содержащих две...» (с. 22), «каркаса фуллерена C₆₀ связанных...» (с. 22), «Громовым и соавторами, было показано...» (с. 22), «фуллерена C₆₀, содержащих кислородные мостики» (с. 23), «димерам, существующим в *syn*- и *anti*-формах вызван» (с. 25), «фотоизомеризации, и перспективностью» (с. 25) «в подобных соединениях,» (с. 25), «связей, образующих циклобутановый фрагмент является» (с. 25), «момента μ_0 ($\mu_0 \geq 0$) имеющего место в отсутствии электрического поля служит» (с. 30), «молекул, обладающих собственным дипольным моментом кроме» (с. 30), «с вектором напряженности E » (с. 31), «порядков соответственно» (с. 31), «полученный при преобразовании тензором может» (с. 31), «но не направление описывается» (с. 31), «поляризуемости основанные ...» (с. 33), «...всем объеме соединения и» (с. 34), «дисперсионное взаимодействие присущее» (с. 34), «изотропна, вне зависимости» (с. 35), «рядом авторов, при исследовании» (с. 37), «частоте ω равной» (с. 37), «кремниевые подложки установлены» (с. 37), «значения ϵ_1 равные» (с. 37), «по формуле Клазиуса-Моссотти равны» (с. 38), «постоянных решетки a равные» (с. 38), «соответственно» (с. 38), «формуле Лоренца-Лоренца равны» (с. 38), «параметров, при описании графиков» (с. 38), «аппаратуры используемой...» (с. 38), «полученное из равенства» (с. 39), «соответственно» (с. 39), «как *ab initio* так и ... » (с. 39), «равны 45,3» (с. 39), «6-31G* выше..» (с. 39), «поляризуемость фуллерена C₇₀ рассчитанная...» (с. 39), «базисов расширенных...» (с. 40) и т.д. и т.п.

7. Повторюсь, что диссертация написана хорошим языком, но есть неудачные фразы, например: «...молекулы содержат по несколько фуллереновых коров, связанных между собой...» (с. 10). Видимо, имелись в виду ядра (англ. core), лучше бы было заменить это слово каркасом или остовом.

Тем не менее, не вызывает сомнений то, что достоинства и общее впечатление обсуждаемой диссертационной работы не могут быть обесценены сделанными замечаниями и не ставят под сомнение положения, выносимые на защиту. Считаю, что в целом диссертация заслуживает высокой оценки. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 10

научных работ, в т.ч. 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в базу данных Web of Science и Scopus, и 4 тезиса докладов на международных конференциях.

Заключение по работе

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Тухбатуллиной Алины Асхатовны «СТРОЕНИЕ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} » представляет собой научно-квалификационную работу, в которой дано **решение важной актуальной задачи в области физической химии** - установление связи между строением и средней поляризуемостью одно- и многокаркасных экзоэдральных производных фуллерена C_{60} с использованием методов теории функционала плотности и аддитивных схем. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Тухбатуллина Алина Асхатовна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент: Хаматгалимов Айрат Раисович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа, заместитель руководителя по научной работе ИОФХ им А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. E-mail: ayrat_kh@iopc.ru; тел. (843) 273-93-65.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

420088, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8. Тел.: (843) 273-93-65; e-mail: arbuzov@iopc.ru, сайт: <http://iopc.ru>

11.05.2021

Подпись Хаматгалимова А.Р. заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН, к.х.н.



Зиганшина С.А.