

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Тухбатуллиной Алины Асхатовны «Строение и поляризуемость экзоэдральных  
производных фуллерена  $C_{60}$ », представляемую на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Рецензируемая диссертационная работа общим объемом 124 страницы состоит из введения, обзора литературы (глава 1), расчетной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов и списка литературы (196 наименований).

**Актуальность темы диссертации** обусловлена необходимостью развития научных представлений о поляризуемости экзоэдральных производных фуллеренов, обладающих регулируемыми физико-химическими свойствами: полярностью, фотостабильностью, каталитической активностью, способностью принимать электроны – и перспективных для использования в материаловедении, тонком органическом синтезе, энергетике и медицине. Особая ценность авторского подхода к решению данной задачи связана с плодотворным использованием расчетных методов теории функционала плотности и аддитивных схем.

**Во введении** представлены обоснование актуальности исследования, его цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** (литературный обзор) рассмотрены строение и химические свойства экзоэдральных производных фуллеренов с простыми и фуллереновыми аддендами, представлены общие сведения о поляризуемости, рассмотрена поляризуемость фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также их соединений, определяемая как экспериментальными, так и квантовохимическими методами, представлена информация об аддитивном подходе к оценке поляризуемости молекул и его применении к экзоэдральным производным фуллерена  $C_{60}$ , сформулированы основные положения прогнозирования свойств фуллеренов на основе теоретических данных об их поляризуемости.

На основании анализа данных литературы автор, опираясь на методы теории функционала плотности в сочетании с релевантными аддитивными схемами, предполагает исследовать *практически неизученную* зависимость средней поляризуемости от строения экзоэдральных производных фуллерена  $C_{60}$ .

**Во второй главе** (расчетная часть) представлена краткая характеристика результатов применения современных квантовохимических методов к оценке средней поляризуемости фуллеренов. Показано, что DFT метод PBE/3 $\zeta$  (про-

граммный комплекс ПРИРОДА) хорошо воспроизводит экспериментальные данные о строении и поляризуемости фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (последние получены методом молекулярных пучков для молекул, находящихся в газовой фазе). Помимо этого приведены методики вычисления средней поляризуемости, а также сайт-специфического анализа поляризуемости молекул.

**В третьей главе** (обсуждение результатов) анализируются полученные данные по средней поляризуемости циклопропа- и азиридинофуллеренов  $C_{60}CH_2$  и  $C_{60}NH$ , 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  $n \leq 30$ . Рассмотрен также вопрос о поляризуемости многокаркасных производных фуллерена  $C_{60}$ . Установлены существенные отличия в средней поляризуемости экзоэдральных производных  $C_{60}$  в зависимости от того числа входящих в молекулу фуллереновых каркасов. Для двух- и многокаркасных производных фуллерена характерна экзальтация поляризуемости, возрастающая с увеличением расстояния между каркасами.

**Научная новизна.** К наиболее значимым результатам диссертационной работы можно отнести следующие:

1. Получены новые данные по средней поляризуемости аддуктов фуллерена  $C_{60}$  с простыми аддендами. Установлено, что она возрастает нелинейно и характеризуется отрицательным отклонением от аддитивной схемы, т.е. депрессией поляризуемости.
2. Подход с использованием метода аддитивных схем позволил получить общую формулу, связывающую среднюю поляризуемость аддуктов  $C_{60}X_n$  с числом аддендов в молекуле.
3. Установлено, что региоизомерные аддукты  $C_{60}X_n$  характеризуются близкими значениями средней поляризуемости. При этом вклады фуллеренового каркаса и аддендов в среднюю поляризуемость в пределах одного изомерного ряда зависят от расстояния между аддендами. В ряду фуллереновых аддуктов с различным числом одинаковых аддендов они определяются степенью функционализации каркаса фуллерена.
4. Выявлено, что средняя поляризуемость димеров  $C_{60}$  характеризуется положительным отклонением от аддитивной схемы, т.е. экзальтацией поляризуемости. Эта закономерность наблюдается независимо от природы и числа мостиковых групп. При этом экзальтация возрастает с увеличением расстояния между фуллереновыми каркасами в молекуле.
5. Показано, что экзальтация поляризуемости олигомеров  $(C_{60})_n$  линейного и зигзагообразного строения коррелирует с энергией их образования из фуллерена  $C_{60}$ .

6. Обнаружено, что средняя поляризуемость изомерных гексамеров ( $C_{60}$ )<sub>6</sub> возрастает с увеличением максимального расстояния между фуллереновыми каркасами в молекуле.

### **Практическая значимость работы.**

Разработаны подходы к оценке теоретической поляризуемости фуллеренов, которые могут быть использованы для изучения физико-химических процессов с участием экзоэдральных производных фуллеренов. Помимо этого установленные в работе корреляции можно применять для создания фуллеренов с заданными физико-химическими характеристиками, определяемыми поляризуемостью.

### **Достоверность результатов и сделанных на их основе выводов**

Достоверность результатов настоящей диссертационной работы основана на использовании комплекса современных квантовохимических методов; автором проведена скрупулезная работа по оценке их применимости к определению геометрических характеристик, термодинамических параметров и поляризуемости фуллеренов.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы обсуждены на 4-х отечественных и зарубежных профильных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

### **Оценка содержания диссертации**

Текст диссертации написан достаточно сжато, простым и ясным языком. Список литературы (196 наименований) достаточно полно отражает достижения отечественной и зарубежной науки по теме диссертации за последние годы.

Вместе с тем автору не удалось избежать типичных стилистических огорков, неудачных выражений и опечаток; это, в частности, касается фраз на сс. 13, 14, 22, 28, 29, 30, 33, 36, 48, 49, 50, 51, 53, 81, 83, 84, 85, 86, 87, 92. Не совсем понятны рассуждения автора на с. 89, касающиеся перспективности использования двух пар *syn-anti* димеров фуллеренов **22-21** и **20-19** в качестве молекулярных переключателей. Из них объективно следует, что пара **20-19** менее перспективна в этом отношении, однако при этом бесспорных преимуществ второй пары не видно. Ссылка [141] в списке литературы представлена в англоязычном варианте, хотя сам журнал (Вестник Башкирского университета) на английский язык (по крайней мере, в 2007 году) не переводился.

### Замечания по работе

1. В разделе 1.4 в ходе описания электрического момента диполя утверждается, что « $\mu=q\mathbf{l}$ , где  $\dots \mathbf{l}$  – **вектор, направленный от положительного заряда к отрицательному**» (с. 29). И далее, на с. 30 говорится, что дипольный момент молекулы «может быть представлен в виде произведения суммы положительных зарядов **и вектора, направленного от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных зарядов**» (курсив мой). Здесь присутствуют сразу два «греха». Во-первых, и электрический момент диполя и дипольный момент являются векторными величинами и должны в данном контексте отражаться соответствующей символикой: стрелками над соответствующим параметром, либо буквенным обозначением, выделенным жирным шрифтом:  $\boldsymbol{\mu}=q\mathbf{l}$ . Во-вторых, как известно, вектор  $\mathbf{l}$  (плечо диполя) всегда направлен **от отрицательного заряда к положительному**. Вероятно, автор путает это понятие с направлением силовых линий электрического поля, которые действительно идут от положительного заряда к отрицательному.
2. Автор достаточно плодотворно использует процедуру выявления корреляции между средней поляризуемостью и линейными величинами (ковалентные радиусы и расстояния между каркасами в димерах) либо числом самих каркасов. Не отрицая основные выводы такого подхода, хотелось бы отметить, что здесь явно не хватает более углубленного анализа полученных результатов. Как известно, в настоящее время возможность корреляции между двумя исследуемыми параметрами оценивается в рамках конкретных приближений Чеддока, Пирсона, Стьюдента, Спирмена, Кендалля либо Фехнера и предполагает не просто выявление численного значения коэффициента корреляции, но и оценку самой зависимости в терминах, регламентируемых конкретным используемым приближением (слабая, средняя, высокая, очень высокая корреляция). Ничего подобного в работе нет, как нет и указаний на то, какое конкретно приближение и почему было использовано в рецензируемой работе.
3. На с. 71 утверждается: «*Как видно из графика на Рисунке 34 функция с приемлемой точностью описывает изменение поляризуемости молекул  $C_{60}X_n$  ( $n = 1-30$ ), происходящее в процессе  $[2+1]$ -циклоприсоединения*» (курсив мой). Остается непонятным, о какой точности ведется разговор, поскольку «за кадром» вообще остался вопрос: какая точность в данном случае является приемлемой, а какая – нет.

Тем не менее, указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации.

## Автореферат отражает суть диссертационной работы

### Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Тухбатуллиной Алины Асхатовны «Строение и поляризуемость экзоэдральных производных фуллерена  $C_{60}$ », представляемая на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», является научно-квалификационным исследованием, в котором впервые методом теории функционала плотности проведено систематическое исследование поляризуемости функциональных производных, димеров и олигомеров фуллерена  $C_{60}$ , предложено аналитическое выражение, устанавливающее связь между средней поляризуемостью фуллереновых аддуктов с простыми аддендами и числом аддендов в молекуле, обнаружена корреляция между экзальтацией поляризуемости димеров и олигомеров  $C_{60}$  и расстоянием между фуллереновыми каркасами, а также изучено влияние изомерии на поляризуемость гексамеров фуллерена  $C_{60}$ , что является важным для решения ряда задач в области физической химии. Данное исследование выполнено на высоком научном уровне. 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 её автор Тухбатуллина Алина Асхатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент Кузнецов Валерий Владимирович, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры физики Уфимского государственного авиационного технического университета.

E-mail: [kuzmaggy@mail.ru](mailto:kuzmaggy@mail.ru); тел.: 8-903-31-26-775.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ);

450008, РБ, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12; тел.: + 7 (347) 273-79-65,

e-mail: [office@ugatu.su](mailto:office@ugatu.su), адрес официального сайта организации: [www.ugatu.su](http://www.ugatu.su).

30 апреля 2021 г.

Подпись Кузнецова В.В. удостоверяю

Проректор по науке УГАТУ



Еникеев Р. Д.