

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата
химических наук Броцмана Виктора Андреевича на тему:
«Фторсодержащие и двусферные производные фуллеренов:
синтез, строение, физико-химические свойства
и фотовольтаические приложения»
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Современная эпоха характеризуется повышенным интересом к органическим фотовольтаическим устройствам и бурным ростом количества исследований в этом направлении. Как справедливо указано в рецензируемой работе «интерес к подобным устройствам обусловлен низкой себестоимостью, пластичностью, малым весом, низкой токсичностью, биodeградируемостью» и т.п. Создание таких устройств, особенно с наиболее эффективным объемным гетеропереходом, предъявляет особые требования к органическим составляющим этих композиций. Эти устройства должны сочетать акцепторные и донорные органические фрагменты, обладающие электронной и дырочной проводимостью. Оптимизация характеристик таких систем и увеличение их эффективности напрямую связаны с подбором и созданием новых акцепторных составляющих, обладающих необходимыми физико-химическими характеристиками.

Идеальной основой для синтеза таких высокоэффективных акцепторов служат производные фуллеренов и, особенно, трифторметильных производных фуллеренов и дифторметанофуллеренов, а также оригинальных двусферных фуллеренов. Одной, из не до конца решенных проблем в этой области, остается вопрос растворимости таких производных.

Рецензируемая диссертационная работа, призванная решить проблемы направленного синтеза акцепторных соединений с оптимальными физико-химическими характеристиками, в том числе и растворимостью, на основе фторированных и двусферных производных фуллеренов, является не только

очень актуальной, но и имеет колоссальное практическое и теоретическое значение.

В первой части работы автор избрал перспективный вариант решения проблемы с использованием модификации трифторметильных производных фуллеренов и дифторметанофуллеренов путем функционализации различными алкильными заместителями. В работе использован рациональный поэтапный подход к получению алкилированных производных, состоящий в региоселективном гидрировании трифторметильных производных фуллеренов и дифторметанофуллеренов Zn/Cu парой, генерировании *in situ* их анионов под действием сильных оснований и последующей реакции с активными алкилгалогенидами. Такая методология позволяет последовательно вводить в молекулы фторсодержащих фуллереновых производных не только одинаковые, но и различные алкильные заместители. Использование в работе значительного количества различных алкилирующих агентов позволило автору выявить соединения, обладающие оптимальными физико-химическими характеристиками, в том числе необходимой растворимостью. В процессе работы было синтезировано семь новых гидридов состава $C_{60}(CF_2)H_2$, $C_{70}(CF_2)H_2$ (2 изомера), $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ (2 изомера) и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$, и 10 новых производных $C_{60}(CF_2)R_1R_2$, строение которых доказано методами спектроскопии ЯМР и РСА.

Следует отметить, что синтетическая часть исследования требует большого экспериментального мастерства, связанного с работой с крайне малыми количествами веществ, особыми требованиями к чистоте растворителей и реагентов, использованием инертной атмосферы, необходимостью хроматографического разделение сложнейших реакционных смесей. И здесь следует отдать должное автору работы, который в совершенстве владеет этой экспериментальной техникой. Не меньшая теоретическая квалификация потребовалась и для расшифровки и интерпретации спектральных данных, таких как данные спектроскопии ЯМР

на различных ядрах (включая эксперименты по двумерным корреляционным спектрам), спектров МАЛДИ, данных РСА, а также для широкого использования квантово-химических расчетов. Грамотное и корректное использование указанных методов обеспечило абсолютную достоверность установления структур всех синтезированных соединений.

Во второй части работы осуществлен синтез представительного ряда двусферных производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также смешанных двусферных производных с различными заместителями в сложноэфирной группе. Следует отметить, что открытие этих оригинальных двусферных производных фуллеренов было осуществлено именно в лаборатории термохимии. На основании данных РСА и спектроскопии ЯМР установлено строение 14 новых соединений этого класса.

Для всех синтезированных соединений определены растворимость, интервалы термической стабильности, оптические и электроноакцепторные свойства. Трудно переоценить огромный объем физико-химических и теоретических (квантово-химических расчетных) исследований, представленных в работе, и всестороннюю эрудицию автора, свободно ориентирующегося в каждом из них.

Из данных диссертационного исследования следует, что именно двусферные производные фуллеренов оказались наиболее перспективными акцепторами для конструирования фотовольтаических устройств.

Отдельную, важнейшую, часть исследования представляет собой оптимизация протоколов изготовления и определение характеристик фотовольтаических устройств на основе $C_{60}(CF_2)R_2/PЗНТ$ и на основе *n*-алкиловых эфиров двусферных производных фуллеренов и РЗНТ. Полученные характеристики четко свидетельствуют о перспективе продолжения работ в этой области.

Основные результаты исследования опубликованы в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах данных Web of

Science, Scopus, RSCI. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Серьезных замечаний к работе нет. Есть некий дискуссионный момент, требующий разъяснения. На мой взгляд, следовало бы четко обосновать выбор модификации фторсодержащих фуллеренов с помощью алкилирования, поскольку известно, что индуктивные доноры – алкильные заместители – должны уменьшать акцепторность соединений. Остается неясным, превалировало ли здесь желание повысить растворимость, вопреки уменьшению акцепторности, этот момент следовало бы обсудить более четко.

Есть в работе небольшие стилистические погрешности, например, не следует говорить «В среде бензола, или диглима» (стр. 14 диссертации). Существуют лишь кислая, основная, или нейтральная среды, а все остальное – органические растворители.

При описании получения двусферных производных следовало уточнить, что реакция катализируется не просто Li, а перхлоратом лития, что имеет существенное значение.

Естественно, первое замечание носит рекомендательный характер, а остальные ни в коей мере не снижают прекрасного впечатления от этой многоплановой, ценной и перспективной работы, которая вносит весомый вклад в органическую и физическую химию фуллеренов и органическую фотовольтаику.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно

приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Броцман Виктор Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»
Юровская Марина Абрамовна

29.10.2018

Контактные данные:

тел.: +7(495)939-53-76, e-mail: yumar@org.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.03 – «органическая химия»

Адрес места работы:

119991. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Тел.: +7(985) 939-53-76; e-mail: yumar@org.chem.msu.ru

Подпись М.А. Юровской удостоверяю:

И.о. декана химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор С.Н. Калмыков

