

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»

Разработка органических материалов для разнообразных электронных устройств – одно из главных направлений современной химии. Преимуществом органических материалов перед неорганическими является возможность рациональной модификации их свойств, а также более удобные методы производства устройств (печать, нанесение пленок из растворов и т.д.). Вместе с тем, значительную трудность представляет управление межмолекулярными взаимодействиями органических молекул особенно в случае композитного материала состоящего из нескольких типов соединений (например, донора и акцептора электронов). Для оптимизации морфологии материалов требуется поиск и подбор новых акцепторных молекул. Поэтому тема диссертационной работы В.А. Броцмана, которая посвящена исследованию таких соединений, безусловно **является актуальной.**

В целом, автором были разработаны новые методы направленного синтеза модифицированных фторфуллеренов, изучены их строение и свойства, а также получены композитные материалы на их основе. Важно отметить, что диссертационная работа, таким образом, включает в себя весь цикл исследований от теоретического анализа до реальных фотовольтаических устройств.

Конкретно, автором был разработан метод селективного гидрирования аддуктов дифторкарбена с фуллеренами C_{60} и C_{70} под действием необычного восстановителя – цинк-медной пары. Дальнейшее

депротонирование и алкилирование таких гидридов позволило получить соединения с различными алифатическими заместителями, которые обладают повышенной растворимостью. Таким образом было синтезировано семь новых гидридов $C_{60}(CF_2)H_2$, $C_{70}(CF_2)H_2$, $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$ и $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$, а также 10 новых замещенных производных $C_{60}(CF_2)R_1R_2$. Кроме того, автором был осуществлен синтез 13 новых необычных производных двусферных фуллеренов C_{60} и C_{70} , в которых два фуллерена связаны через мостиковые четырех и пятичленные циклы. Для решения одной из наиболее сложных задач работы – установления строения полученных соединений – была использована спектроскопия ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C и ^{19}F , масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ. При этом данные ЯМР спектроскопии были сопоставлены с ожидаемыми химическими сдвигами, полученными из квантово-химических расчетов. Для большинства синтезированных соединений определена растворимость, термическая стабильность и оптические свойства. Благодаря современным физико-химическим методам и многостороннему анализу **достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.**

Наиболее значимым результатом с моей точки зрения является удобный и направленный метод синтеза серии производных типа $C_{60}(CF_2)R_2$. Благодаря своей доступности, высокой растворимости и вариабельности структуры эти соединения перспективны для создания устройств органической электроники.

Текст работы представлен в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора (более 100 источников), экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Особо следует отметить высокое качество текста обзора и обсуждения результатов, которые написаны ясным языком, доступным для неспециалиста, и снабжены отличными иллюстрациями. **Сформулированные выводы обоснованы и соответствуют полученным**

результатам. Общее содержание диссертационной работы и все основные выводы в полной мере представлены в автореферате.

В работе отсутствуют существенные недостатки. У меня есть только два замечания общего характера. Во-первых, вызывает вопрос оправданность выбора для исследования таких довольно экзотических и непростых объектов, как двусферные фуллерены. Стратегически, было бы разумно попытаться предсказать с помощью эмпирических закономерностей и квантово-химических расчетов какие типы соединений будут обладать свойствами необходимыми для фотовольтаических устройств. Причем такого рода прогноз может учитывать и сложность синтеза соединений. Если же такой прогноз невозможен на данном этапе развития науки, то можно сосредоточить усилия на построении эмпирических закономерностей, подобных той, что сделана в настоящей работе для растворимости алкил-производных фуллеренов (рисунок 79 в диссертации или рисунок 6 в автореферате). Второе мое замечание относится к формулировке выводов – их можно сделать более содержательными, если они будут не столько описывать полученные результаты (например, «Определены растворимость, интервалы термической стабильности, оптические и электроноакцепторные свойства...»), сколько формулировать закономерности («Показано, что алкилирование $C_{60}(CF_2)$ повышает энергию уровня НВМО на 0.16–0.25 эВ»).

Указанные замечания ни коим образом 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,

старший научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов отдела металлорганических соединений

ФГБУН Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Перекалин Дмитрий Сергеевич



08.11.2018

Контактные данные:

тел. +7(495)135-93-67, e-mail: dsp@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений»

Адрес места работы:

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Тел.: +7(495)135-93-67; e-mail: dsp@ineos.ac.ru

