

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации Сабирова Дениса Шамилевича
на соискание учёной степени доктора химических наук
на тему: «Теоретическое исследование поляризуемости фуллеренов и
их производных»
по специальности 02.00.04 – физическая химия**

Актуальность темы диссертации

Фуллерены и их производные изучаются более 25 лет. За этот сравнительно короткий промежуток времени были исследованы физические и химические свойства двух наиболее распространенных фуллеренов C_{60} и C_{70} , изучены возможности их применения в качестве противовирусных препаратов, ингибиторов окисления полимеров, электроноакцепторных компонентов для преобразования солнечной энергии, молекулярных переключателей и др.; возможности практического использования производных фуллеренов обусловлены протяженной трехмерной системы π -электронов.

Вместе с тем, к настоящему времени, конечно, изучены далеко не все физико-химические свойства соединений фуллеренов, в частности, из-за сложностей получения макроскопических количеств чистых веществ. Например, средняя поляризуемость молекул, которая была измерена только для фуллеренов C_{60} , C_{70} и двух фторпроизводных C_{60} .

Поляризуемость связана с откликом вещества на воздействие внешнего электрического поля и потому является ключевым параметром при описании межмолекулярных взаимодействий, диэлектрической проницаемости, молекулярной рефракции и др. Данные о поляризуемости соединений фуллеренов могут быть использованы для объяснения физико-химических процессов с их участием и поиска новых производных, перспективных для использования в материаловедении и нанотехнологии. Недостаток имеющихся в настоящее время экспериментальных данных о поляризуемости соединений фуллеренов обусловлен склонностью аддуктов фуллеренов к диссоциации под действием лазерного облучения в процессе измерения. Поэтому тема теоретической диссертационной работы Сабирова Дениса Шамилевича, посвященной квантово-химическому исследованию поляризуемости основных классов производных фуллеренов, представляется интересной и актуальной.

Объем и структура исследования

Структура диссертационной работы Д.Ш. Сабирова традиционная. Работа состоит

из введения, семи глав и выводов. Она изложена на 260 страницах, содержит 78 таблиц и 86 рисунков. Список цитируемой литературы включает 369 наименований.

Во **введении** обосновывается актуальности темы, проводится краткий анализ проблемной ситуации и осуществляется постановка цели диссертационного исследования – установление связи между строением и поляризуемостью основных типов производных фуллеренов и разработка теоретических подходов для анализа реакционной способности и эффективности применения фуллеренов в материаловедении с использованием данных об их поляризуемости. В качестве основных объектов исследования были выбраны аддукты фуллеренов C_{60} и C_{70} с органическими и неорганическими аддендами, димеры и олигомеры фуллеренов, эндодральные комплексы фуллеренов с благородными газами и молекулами.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, в котором кратко изложены современные представления о поляризуемости, ее связи с другими физико-химическими свойствами и процессами и проанализированы известные данные о поляризуемости производных фуллеренов. Автором проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений средней поляризуемости (α) фуллеренов C_{60} и C_{70} и сделан вывод о том, что методы теории функционала плотности позволяют получать надежные оценки α с разумными вычислительными затратами. Отмечается, что только для двух производных фуллерена C_{60} ($C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$) методом интерферометрии были измерены значения средней поляризуемости. Анализируются теоретические работы, посвященные поляризуемости галогенидов и гидридов фуллеренов, фуллеренолов, аддуктов C_{60} с органическими аддендами. Отмечается, что в теоретических работах в явной форме связь поляризуемости со строением фуллереновых аддуктов обсуждалась недостаточно. Приводятся примеры использования данных о поляризуемости фуллеренов и нанотрубок для решения материаловедческих задач.

Глава 2 продолжает литературный обзор. Она посвящена методам теории функционала плотности, использованным в работе для вычисления тензоров поляризуемости в приближении конечного поля. Для теоретического исследования поляризуемости фуллеренов и их соединений в качестве основных выбраны методы PBE/3 ζ и B3LYP/A1. Расчеты проводились в программе «Природа» (разработчики – Д. Н. Лайков и Ю. А. Устынюк, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

Изложение оригинальных результатов диссертации Д.Ш. Сабирова начинается в **главе 3** с рассмотрения поляризуемости чистых фуллеренов и их ионов. На основании

расчетов эллипсоидов поляризуемости фуллеренов предложен теоретический подход к оценке реакционной способности высших фуллеренов в реакциях 1,3-диполярного присоединения, который показал хорошее согласие с экспериментальными данными о строении продуктов присоединения к C_{70} . Метод использован диссертантом для прогнозирования направлений реакций фуллеренов C_{76} и C_{78} с молекулами-диполями.

Глава 4 посвящена наиболее распространенному классу производных фуллеренов – аддуктам с органическими и неорганическими аддендами. С использованием методов теории функционала определена поляризуемость фтор-, хлор-, бром-, циклопропа-, эпокси- и азиридинофуллеренов, радикальных аддуктов C_{60} и C_{70} . Показано, что средняя поляризуемость 5.6-открытых аддуктов превышает среднюю поляризуемость 6.6-закрытых, поскольку в первом случае π -электронная система фуллеренового каркаса практически не претерпевает изменений. Установлено, что средняя поляризуемость бис- и полиаддуктов C_{60} мало зависит от мотива присоединения, но региоизомерные аддукты характеризуются разной анизотропией поляризуемости.

Основная часть главы 4 посвящена поиску аналитической зависимости средней поляризуемости полиаддуктов $C_{60/70}X_n$ от числа присоединенных аддендов, которая нелинейно возрастает с увеличением n , и наблюдается депрессия поляризуемости. Автор связывает ее с обеднением системы π -электронов фуллеренового каркаса и согласованным влиянием аддендов на распределение электронной плотности. Теоретически показано, что депрессия поляризуемости характерна для соединений $C_{60/70}X_n$ с различными аддендами и типом фуллеренового каркаса, т.е. является общим свойством аддуктов фуллеренов. Проанализировано отрицательное отклонение $\alpha(C_{60/70}X_n) = f(n)$ от линейного закона, что позволило вывести аналитическую зависимость средней поляризуемости полиаддуктов от числа аддендов в молекуле с учетом этого отклонения. Теоретическая модель депрессии позволяет объяснить равенство наблюдаемых экспериментально значений средней поляризуемости фторидов $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$.

Напротив, в случае димеров и олигомеров фуллеренов (т.е. когда аддендом в $C_{60/70}X_n$ является фрагмент фуллерена) наблюдается положительное отклонение от аддитивности – экзальтация поляризуемости. В связи с этим такие экзоэдральные соединения обсуждаются в отдельной **главе 5**. Их экзальтация поляризуемости обусловлена взаимной поляризацией π -электронов фуллереновых фрагментов, причем эффект наблюдается для молекул димеров разных фуллеренов и с различным способом соединения каркасов (в диссертационной работе это показано на примере [2+2]- и

[1+1]-аддуктов). Установлено, что величина экзальтации линейно возрастает при увеличении максимального расстояния между ними. Обсуждается обратная корреляция между поляризуемостью (и ее экзальтацией) и устойчивостью производных фуллеренов этого типа.

В *главе 6* исследовано влияние размера фуллерена на неаддитивность поляризуемости эндофуллеренов. Обнаружено, что в случае малых фуллеренов C_{20} , C_{24} , C_{28} знак отклонения положительный (экзальтация поляризуемости), а для остальных (начиная с C_{30}) – отрицательный (депрессия поляризуемости). Диссертант связывает разный знак неаддитивности с направлением переноса заряда: перенос заряда на углеродный каркас соответствует случаю экзальтации, с каркаса на эндо-атом – депрессии поляризуемости. Наиболее подробно была изучена депрессия поляризуемости ($\Delta\alpha$) эндодральных комплексов фуллерена C_{60} с малыми молекулами (метан, вода, аммиак), предложено использовать величину $\Delta\alpha$ для оценки эффективности экранирования гостя фуллереновым каркасом, и введен зависящий от $\Delta\alpha$ коэффициент экранирования.

В *главе 7* рассматриваются возможности использования расчетных характеристик поляризуемости для анализа физико-химических процессов с участием соединений фуллеренов. В этой главе демонстрируется использование коэффициента экранирования, введенного в предыдущей главе, для оценки экранирования атомов азота и фосфора в эндофуллеренах-кубитах $N@C_{60}$ и $P@C_{60}$. Показана теоретическая возможность конструирования молекулярных переключателей на основе димеров фуллеренов с учетом особенностей их поляризуемости.

Большая часть *главы 7* отведена расчетам анизотропии поляризуемости изомерных бисаддуктов C_{60} и C_{70} , используемым в качестве электроноакцепторных материалов органических солнечных батарей. Основываясь на сравнении расчетных значений анизотропии и измеренных КПД фотовольтаических устройств, Д.Ш.Сабилов формулирует правило, согласно которому фуллереновые аддукты с низкой анизотропией поляризуемости являются более эффективными электроноакцепторными соединениями для органических солнечных батарей, чем их изомеры с высокой анизотропией. Устанавливаются границы применимости этой корреляции, возможный физический смысл и осуществляется поиск всех регио- и стереоизомеров бисаддуктов bis-PC₆₁BM, bis-PC₇₁BM, [60]OQMF, [70]OQMF, $C_{60}ant_2$ и $C_{70}ant_2$, тестированных ранее в виде смесей (18, 41, 16, 42, 7 и 14 изомеров соответственно). Квантовохимический расчет их анизотропии поляризуемости позволяет выбрать из каждого набора

изомерных структур наименее анизотропные и, согласно обнаруженной корреляции, наиболее перспективные для использования в органических солнечных батареях.

Выводы следуют из результатов исследования и соответствуют целям и задачам.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Научные положения и выводы диссертационного исследования обоснованы результатами квантовохимических расчетов методами теории функционала плотности, являющимися наиболее эффективными для расчета структуры и физико-химических свойств фуллеренов, и использованием аддитивных схем. Согласие полученных результатов с известными экспериментальными данными и другими теоретическими концепциями указывает на достоверность и прогностическую ценность результатов исследований.

Таким образом, научные положения и выводы представляются обоснованными.

Научная новизна и практическая значимость

Впервые проведено систематическое теоретическое исследование поляризуемости основных типов соединений фуллеренов (аддуктов фуллеренов, димеров и олигомеров, фуллереновых ионов, эндофуллеренов) с использованием современных квантовохимических методов расчета и аддитивных схем. Установлен ряд важных закономерностей между средней поляризуемостью, анизотропией поляризуемости и строением соединений фуллеренов. Теоретические оценки поляризуемости коррелируют с экспериментально известными свойствами производных фуллеренов, вносят вклад в современные представления о физико-химических свойствах фуллеренов и создают теоретический базис для дальнейших фундаментальных исследований в этой области.

Обнаруженные корреляции между средней поляризуемостью и строением соединений фуллеренов открывают новые возможности для дизайна соединений фуллеренов с заданными физико-химическими свойствами. Корреляция между анизотропией поляризуемости и измеряемыми КПД органических солнечных батарей на их основе позволяет устанавливать строение наиболее перспективных аддуктов в изомерных сериях. Предложен способ расчета коэффициента экранирования инкапсулированных в фуллерены атомов и молекул с использованием значений депрессии поляризуемости.

Замечания по работе

В работе Дениса Шамилевича Сабирова используются достаточно надежные, но только стандартные методы вычислительной и квантовой химии. Однако в докторской

диссертации по физической и квантовой химии хотелось бы видеть не только умелое использование известных физико-химических методик, но и дальнейшее развитие этих методов.

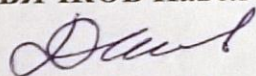
Вместе с тем, указанное замечание не умаляет значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (по химическим наукам) и критериям, определённым пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных 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 Сабиров Денис Шамилевич заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
профессор, главный научный сотрудник
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

ДЬЯЧКОВ Павел Николаевич



«23» ноября 2017 г.

Контактные данные:

тел.: 7(903)2011976, e-mail: p_dyachkov@rambler.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31,
ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук», лаборатория квантовой химии
Тел.: 7(495)952-07-87; e-mail: info@igic.ras.ru.

Подпись руки тов. _____

УДОСТОВЕРЯЮ _____

За канцелярией ИОНХ РАН

