

ОТЗЫВ

официального оппонента Терещенко Константина Алексеевича на диссертационную работу Саттаровой Алины Фанилевны на тему «Кинетика [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к фуллерену C_{60} в условиях реакции Бингеля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Реакция Бингеля позволяет синтезировать новые функциональные производные фуллерена C_{60} с улучшенными свойствами, что способно расширить область его применения. Несмотря на множество отечественных и зарубежных работ по синтезу производных C_{60} на основе реакции Бингеля, четкого понимания кинетики этой реакции до настоящего времени не достигнуто. Поэтому тема диссертации Саттаровой А.Ф., рассматривающей кинетику [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к фуллерену C_{60} в условиях реакции Бингеля, безусловно, актуальна. Это также подтверждается поддержкой диссертационного исследования грантом Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 20-33-90242\20).

Краткая характеристика основного содержания работы

Диссертация Саттаровой А.Ф. написана на 182 страницах и включает введение, литературный обзор, раздел обсуждения результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы и приложение. Список литературы содержит 199 источников. Из них всего треть – 64 источника, опубликованы за последние 10 лет, что относительно немного с учетом существенной актуальности темы диссертации в настоящее время (сервис Google Scholar находит 668 только англоязычных публикаций по запросу «Bingel reaction» за период 2014-2024 годов). Текст работы содержит 41 рисунок, 10 таблиц и 6 схем.

Во введении поставлена цель и задачи работы, описаны методология и методы исследования, раскрыта научная новизна работы, изложены основные

положения, выносимые на защиту, сформулированы теоретическая и практическая значимость работы, приведено обоснование достоверности результатов работы, указан личный вклад автора, приведены сведения о структуре работы, ее апробации и публикациях по теме диссертации.

Глава 1 – литературный обзор, который логично написан и хорошо структурирован. В нем рассмотрены теоретические и экспериментальные подходы к исследованию фуллереновых систем. В частности, в разделе 1.2 подробно рассмотрено использование вычислительных методов в исследовании как индивидуальных молекул, так и различных механизмов функционализации C_{60} , выделены наиболее используемые функционалы и базисные наборы, а также проанализированы границы их применимости. Отмечается, что в исследованиях механизмов получения экзоэдральных фуллеренов очевиден пробел в виде отсутствия установленного механизма реакции Бингеля (с обнаружением соответствующих интермедиатов и переходных комплексов). Раздел 1.3 сосредоточен на экспериментальных исследованиях фуллереновых систем, а именно применении высокоэффективной жидкостной хроматографии для изучения кинетики синтеза и разделения продуктов функционализации C_{60} , установлены оптимальные технические характеристики хроматографирования в зависимости от задачи.

В главе 2, обсуждении результатов, описаны модельные реакции а и б, различающиеся степенью разветвленности углеводородной цепи циклопропанирующего агента, приведены результаты кинетического эксперимента в виде полученных с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии кинетических кривых расходования C_{60} и накопления продуктов для двух модельных реакций. Кинетические кривые получены для функционализирующего субстрата с различной природой галогена, различного мольного соотношения реагирующих веществ и различной температуры процесса. В частности, впервые изучалась кинетика реакции Бингеля при использовании фтор- и йодсодержащего циклопропанирующего агента. Результаты проанализированы и на их основе

выявлены основные закономерности, касающиеся влияния вышеописанных условий процесса на его кинетику. С помощью программы DIP Solver с применением метода n-деформируемого многогранника решена обратная задача химической кинетики, выделены предполагаемые стадии процесса [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к фуллерену C₆₀, включение которых в кинетическую схему при создании кинетической модели, обеспечивает хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных. Рассчитаны константы скоростей данных стадий, обеспечивающие это хорошее согласование. Представлены результаты квантово-химического моделирования поверхности потенциальной энергии изучаемых взаимодействий, а также описаны ключевые параметры, характеризующие превращение C₆₀ в метанофуллерен. Удовлетворительное совпадение энергий активаций, теоретически рассчитанных с помощью методов квантовой химии, и энергий активаций, полученных на основе результатов кинетического моделирования, свидетельствует об адекватности используемых DFT-методов и алгоритмов расчета. Примененный комплексный подход к исследованию реакции и его итоги могут найти практическое применение для реализации и контроля селективного синтеза метанофуллеренов запланированного строения с высоким выходом в условиях реакции Бингеля.

Глава 3 посвящена описанию экспериментальных методик, используемых автором для проведения исследования, включая методику проведения синтеза, методику получения экспериментальных кинетических кривых с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, методики кинетического и квантово-химического моделирования.

В заключении отражены основные результаты диссертационной работы, приложение содержит декартовы координаты исследованных в работе структур, оптимизированных DFT-методом.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных физико-химических методов экспериментального исследования,

применением современного аттестованного и сертифицированного оборудования, соответствующего типу и уровню решаемых задач, использованием современных методов кинетического и квантово-химического моделирования. Сделанные выводы логически опираются на комплекс экспериментальных и теоретических данных, а также на литературный материал, что обеспечивает их обоснованность.

Научная новизна

Автором получены кинетические параметры реакции [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к C_{60} в условиях реакции Бингеля. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии выполнен комплекс экспериментальных исследований кинетики реакции функционализации C_{60} с учетом варьирования природы галогена и разветвленности цепи углеводородного радикала функционализирующего субстрата, температуры процесса и мольного соотношения реагирующих веществ. С применением программы DIP Solver реализована кинетическая модель рассматриваемого процесса. В итоге этих исследований диссертантом предложены кинетически значимые стадии процесса, определены константы скоростей и энергии активации элементарных реакций, соответствующие последовательному, трехступенчатому механизму [2+1]-циклопропанирования C_{60} объемными галогенметилкетонами, различающимися степенью разветвленности углеводородной цепи и природой галогена. Кроме того, проведен квантово-химический анализ элементарных актов функционализации экзо- C_{60} и описаны геометрические параметры всех участников первой стадии реакции Бингеля, предшествующей образованию моно-аддукта, включая реагенты, продукты, интермедиаты и переходные комплексы. На примере трех модельных реакций найдены активационные параметры реакции Бингеля и установлено, что при варьировании природы галогена функционализирующего субстрата энергии активации снижаются в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты работы способствуют углублению знаний в области кинетики функционализации фуллерена и применению комплексного подхода, основанного на экспериментальных исследованиях кинетики процесса, кинетическом и квантово-химическом моделировании, при исследовании кинетики и установлении механизмов сложных многоступенчатых процессов. Результаты работы могут использоваться для управления селективностью реакции Бингеля с целью получения метанофуллеренов запланированного строения. Результаты работы могут использоваться в преподавании химической кинетики и связанных с ней дисциплин, как пример комплексного исследования кинетики и механизма сложного многостадийного процесса.

Полнота изложения основных результатов диссертации в опубликованных трудах

Требования ВАК Минобрнауки России к публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Саттаровой А.Ф. выполнены. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и базы Web of Science и Scopus, доложены на российских и международных научных конференциях.

Замечания по диссертации

1. Ось ординат на многих рисунках в диссертации (например, рис. 24) имеет название «Конверсия», но для продуктов реакции правильнее называть эту ось «Выход». Название оси выбрано неудачно.

2. Константы скоростей реакций на стр. 60 диссертации имеют размерность, соответствующую тримолекулярным реакциям, что не соответствует схеме 1 диссертации, где данные реакции – бимолекулярные.

3. Непонятно, к каким атомам углерода фуллерена C_{60} идет присоединение адденда в соединении bis-MF на схеме 4 диссертации.

4. В подписях к рис. 22 и 23 диссертации не указана размерность температуры. Предположительно здесь она приведена в градусах Цельсия, что вызывает путаницу, так как дальше температура приводится в градусах Кельвина.

5. На рис. 22-29 диссертации целесообразно было бы привести концентрацию полиаддуктов (согласно экспериментальной части, эта концентрация детектировалась методом высокоэффективной жидкостной хроматографии). Это позволило бы наглядно продемонстрировать выполнение материального баланса процесса.

6. На рис. 26 и 29 диссертации наблюдается независимость от температуры пропорции концентраций моно- и бис-аддуктов при выходе кинетических кривых на плато. Означает ли это, что энергии активации моно- и бис-присоединения одинаковые, а различные значения констант скоростей моно- и бис-присоединения в табл. 5 диссертации объясняются только различными предэкспоненциальными множителями соответствующих констант скоростей (то есть фактически влиянием стерических затруднений)?

7. В таблице 1 диссертации сумма выходов (mono-MF, a) и (bis-MF, a) или сумма выходов (mono-MF, b) и (bis-MF, b) превышает 100% (например, при $T = 298 \text{ K}$ и $C_{60}:S\text{-Hal}:DBU = 1:2:3.5$), что противоречит физическому смыслу выхода.

8. Кинетические схемы циклопропанирования C_{60} галогенметилкетонами, а именно варианты 2-4 в таблице 3 диссертации, выглядят довольно абстрактно (непонятен механизм отдельных их стадий, например стадии 2, варианта 2). Но даже если это не учитывать, при помощи данных кинетических схем априори нельзя было построить адекватную эксперименту кинетическую модель, так как варианты 2-4 не подчиняются закону сохранения массы. Чтобы это исправить, необходимо было учитывать стехиометрию, то есть, например, вместо реакции $C_{60} + \text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{bis-MF} + \text{Hal}^-$ писать реакцию $2C_{60} + 3\text{Hal-S}^- \rightarrow \text{mono-MF} + \text{bis-MF} + 3\text{Hal}^-$.

9. Согласно таблице 4 диссертации, реакции (1) и (5) не учитывались при кинетическом моделировании. Означает ли это, что начальная концентрация Hal-S^- просто принималась равной Hal-S ? Потому что с учетом быстрого установления равновесия между Hal-S^- и Hal-S начальная концентрация Hal-S^- должна составлять часть от начальной концентрации Hal-S . Причем, какую именно часть определяет природа галогена. Учитывалось ли такое влияние природы галогена на кинетику процесса?

10. В значениях констант скоростей, приведенных на стр. 82 диссертации допущена опечатка. Если судить по рис. 30, должно быть не 2.0, 3.6, $5.1 \times 10^6 \text{ л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$, а 2.0, 3.6, $5.1 \times 10^5 \text{ л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$.

11. На стр. 82 влияние природы галогена на энергию активации, определенную по температурной зависимости константы скорости k_1 , объясняется тем, что при использовании хлорсодержащего аналога реакция имеет более быстрое течение, поскольку стадия депротонирования субстрата осуществляется легче. Но эта стадия в кинетической модели не учитывается, а k_1 отвечает за реакцию моно-присоединения. Фактически природа галогена влияет не на константу скорости стадии (1), а на эффективную концентрацию Hal-S^- на этой стадии.

12. В пункте 4 заключения к диссертации утверждается, что «наиболее термодинамически стабильными и, соответственно, преимущественно образующимися в ходе реакции... являются экваториальные (e' , e'') и trans-3 изомеры бис-присоединения.» Но, во-первых, свободная энергия Гиббса не эквивалентна энергии активации, которая определяет скорость реакции, а во-вторых, количество двойных связей в фуллерене C_{60} , подходящих для образования различных цис, транс и экваториальных изомеров аддуктов различно, то есть пункт 4 заключения не учитывает кинетический фактор – концентрацию реагентов.

Перечисленные замечания носят непринципиальный характер и не снижают научной значимости результатов диссертационного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Сагтаровой А.Ф. является научно-квалификационной работой и представляет собой цельное и логически завершенное исследование, в котором комплексно, с применением экспериментальных и теоретических методов, решена задача установления кинетически значимых стадий реакции Бингеля на примере функционализации C_{60} объемными галогенметилкетонами.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации, ее научную новизну и практическую значимость, содержит необходимое и достаточное количество данных и иллюстративного материала и имеет необходимые пояснения.

По актуальности темы, научной новизне, практической значимости рассмотренная диссертационная работа соответствует требованиям, устанавливаемым п. 9 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»,

предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Саттарова Алина Фанилевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

(ФГБОУ ВО КНИТУ),

доктор химических наук (02.00.04 –

Физическая химия), доцент

450015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

+7 (950) 315-10-65

TereschenkoKA@corp.knrtu.ru

Я, Терещенко Константин Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Саттаровой Алины Фанилевны, и их дальнейшую обработку.

Подпись Терещенко К.А. заверяю:

Ученый секретарь

ФГБОУ ВО КНИТУ, к.т.н., доцент

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», тел.: +7 (843) 231-42-16, e-mail: office@kstu.ru



(подпись)

Терещенко

Константин Алексеевич

«19» августа 2024 г.



/ Терещенко К.А.



(подпись)

Загидуллина И.А.