

## ОТЗЫВ

официального оппонента Краевой Ольги Александровны на диссертационную работу Саттаровой Алины Фанилевны «Кинетика [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к фуллерену C<sub>60</sub> в условиях реакции Бингеля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

### *Актуальность темы исследования*

Фуллерены и их производные нашли широкое применение в научных исследованиях и других областях жизни человека. Они используются как компоненты активного слоя органических солнечных батарей, как транспортные слои в перовскитных солнечных батареях, как основа для создания перспективных медицинских препаратов и т.д. Одним из наиболее распространенных и простых методов синтеза производных C<sub>60</sub> является реакция Бингеля-Хирша. Несмотря на популярность метода, число исследований, посвященных детальному изучению кинетических параметров реакции, довольно ограничено.

Целью диссертационной работы Саттаровой Алины Фанилевны стало изучение кинетических параметров нескольких модельных реакций Бингеля с различными субстратами, в структуре которых варьировались как алкильные заместители, так и тип атома галогена. Автором была спланирована и проделана комплексная работа, которая включала, помимо непосредственного определения констант скорости реакции, также синтез и выделение некоторых субстратов и производных фуллерена, а также квантово-химическое изучение механизма реакции.

Поскольку в настоящий момент вопрос региоселективной функционализации фуллеренового каркаса для получения индивидуальных производных стоит довольно остро, тема представленной работы, несомненно, обладает высокой степенью актуальности.

### *Структура работы*

Диссертационная работа построена традиционно и включает такие разделы, как введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список литературы и приложение.

Во введении обсуждается состояние исследований в области квантово-химических расчетов фуллеренов и их производных, а также кратко представлены работы, посвященные хроматографическому (ВЭЖХ) анализу смесей производных фуллеренов.

В главе «Обсуждение результатов» сначала обосновывается выбор модельных реакций а-с, а затем обсуждаются полученные с использованием ВЭЖХ данные о конверсии фуллерена в продукты циклопропанирования в ходе реакции, рассматривается её механизм и определяются константы скорости отдельных этапов. В заключительной части главы приводятся данные квантово-химического моделирования реакции Бингеля –Хирша с предложенными автором субстратами.

В главе «Экспериментальная часть» перечисляются использованные в ходе работы приборы и материалы, приводятся методики синтеза и выделения отдельных соединений, а также их спектральные данные. Кроме того, описываются условия и методики проведения хроматографического исследования, обработки результатов кинетического эксперимента, проведения квантово-химических расчетов. Заключение состоит из четырех подпунктов, в которых автор тезисно излагает основные результаты диссертационного исследования.

Текст изложен на 182 страницах, содержит 41 рисунок, 10 таблиц и 6 схем. Список цитируемой литературы содержит ссылки на 199 источников.

#### ***Научная новизна и практическая значимость***

Следует выделить основные результаты работы, обладающие научной новизной и практической значимостью. Это, прежде всего, расчет кинетических констант и активационных параметров нуклеофильного циклопропанирования по реакции Бингеля в новых модельных системах, что ценно в связи с ограниченным числом подобных фундаментальных исследований по этой проблеме. Так, автором проанализировано влияние мольного соотношения реагирующих веществ, природы галогена и субстрата на кинетические параметры процесса. Большую значимость имеет реализованный автором в работе комплексный подход, который включал в себя как синтез соединений и кинетические эксперименты, так и квантово-химические расчеты. Помимо фундаментальной ценности, работа также может быть полезна на практике для осуществления селективного синтеза моноаддуктов фуллерена с высоким выходом.

#### ***Достоверность результатов и обоснованность выводов***

Представленные в работе методы синтеза, ВЭЖХ анализа, вычисления кинетических параметров, а также квантово-химических расчетов описаны достаточно подробно. Данные ЯМР спектроскопии и ВЭЖХ не вызывают сомнений. Диссертант использовал в своей работе современное аналитическое оборудование, при интерпретации данных

ВЭЖХ осуществил необходимые калибровки, что определяет надежность и достоверность полученных результатов.

### ***Вопросы и замечания***

*По оформлению:*

1. В тексте присутствует ряд орфографических, пунктуационных ошибок и опечаток, неточных формулировок, которые, однако, не влияют на общее положительное восприятие работы.
2. В некоторых случаях не до конца оправдано использование в тексте небольших отрывков и слов на английском языке: «Бингеля-Hirsch» вместо «Бингеля-Хирша» (стр. 44, 46, 49), «malonate» (стр. 47), «due to steric and thermodynamic effects» (стр. 32).
3. В структуре некоторых изображённых продуктов функционализации присутствуют пятиявалентный и шестивалентный углерод (стр. 17, рис. 1).

*По содержанию:*

4. Автор упоминает ИК-спектры, МАЛДИ масс-спектры и элементный анализ в разделе «Приборы и оборудование», однако ни в обсуждении, ни в экспериментальной части не приводятся эти данные и не обсуждаются результаты.
5. Автор упоминает, что структуры, включающие малеопимаримидный фрагмент, отличает физиологическая активность широкого спектра, и что вариант конструирования молекул, в которых присутствуют дитерпеновые фрагменты в сочетании с фуллереном представляется весьма перспективным направлением органической химии. Однако биологическая доступность таких соединений весьма ограничена, поскольку они нерастворимы в воде. По мнению автора, какие существуют варианты решения данной проблемы?
6. По мнению автора, какие побочные процессы могут протекать в реакциях со фторсодержащим функционализирующим субстратом (стр. 67)?
7. Чем обусловлено изменение мольных соотношений S-Cl:DBU в кинетических экспериментах с мольными соотношениями C<sub>60</sub>:S-Cl:DBU - 1:0.5:0.75; 1:1:1.5; 1:2:3.5; 1:4:6.5?

### ***Заключение***

Указанные выше замечания нисколько не умаляют значимости диссертационного исследования. Стоит также подчеркнуть, что автор участвовал во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от постановки задачи до проведения экспериментальных работ и подготовки публикаций. Не смотря на разноплановость представленных

исследований (от синтеза до квантово-химических расчетов), все данные были получены лично автором. Работы по теме диссертации представлены на множестве конференций (более 20 тезисов докладов) и опубликованы в профильных российских и зарубежных изданиях, причем во всех из них Алина Фанилевна выступает первым автором.

Работа на тему «Кинетика [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонів к фуллерену C<sub>60</sub> в условиях реакции Бингеля», представленная Саттаровой Алиной Фанилевной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, удовлетворяет всем требованиям, установленным пп. 9. «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 25.01.24), предъявляемым к кандидатской диссертации.

Таким образом, автор работы Саттарова Алина Фанилевна, без сомнения, заслуживает присуждения искомой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

заведующий лабораторией перспективных электродных материалов для электрохимических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, кандидат химических наук (специальность: 1.4.3. Органическая химия)

Краевая Ольга Александровна

15 августа 2024 года

142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. академика Семенова, д.1

Тел.: +79168676337

e-mail: okraevaya@inbox.ru

Я, Краевая Ольга Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Саттаровой Алины Фанилевны, и их дальнейшую обработку.



Подпись Краевой О. А. заверяю

Краевая О. А.

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН Психа Б.Л.