

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **Хакиной Екатерины Александровны** на тему: «Новые методы химической трансформации галогенидов $C_{60}F_{18}$, $C_{60}Cl_6$ и $C_{70}C_{10}$ в функциональные производные фуллеренов C_{60} и C_{70} », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Несмотря на относительную «молодость» производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , они уже заняли достойное место среди соединений, обладающих полезными физиологическими и техническими свойствами. Однако извечной проблемой, связанной с соединениями этого класса, является гидрофобность углеродных каркасов. Для практического использования производных фуллеренов совершенно необходима модификация молекул для придания им гидрофильных свойств. Именно в таком ключе и выполнена работа Екатерины Александровны Хакиной. Один из методов такой химической модификации, связанной с нуклеофильным замещением галогенов в галогенированных производных фуллеренов, до недавнего времени был ограничен трудной доступностью субстратов в граммовых количествах. Однако, благодаря развитию этой области химии и достижениям последних лет, эту трудность удалось преодолеть, что открыло прекрасные возможности для развития органической химии фуллеренов. Примером такой блестящей реализации этих возможностей и послужила рецензируемая диссертационная работа.

В качестве субстратов в работе были использованы ныне доступные галогениды; $C_{60}F_{18}$, $C_{60}Cl_6$ и $C_{70}C_{10}$.

Итак, в первой части исследования на основе взаимодействия $C_{60}F_{18}$ с замещенными малонатами в основных средах были разработаны препаративные методы синтеза неизвестных ранее водорастворимых траннуленов с алифатическими заместителями, ковалентно связанными с фуллереновым каркасом. В данном случае, как и во всей остальной работе, строение полученных соединений было корректно установлено с использованием самых современных спектральных методов и не вызывает сомнений.

Благодаря достигнутой доступности траннуленов в ощутимых количествах удалось исследовать их химические превращения. Это привело к открытию термической перегруппировки траннуленов в термодинамически более стабильные триумфены, что развеяло миф о необыкновенной стабильности траннуленов.

Следующим объектом исследования послужил $C_{60}Cl_6$, причем использование каждого нового субстрата приносило новые интересные и оригинальные результаты.

Так, при взаимодействии этого хлорида с органическими цианидами впервые была получена соль с фуллеренсодержащим анионом $[C_{60}(CN)_5]^-$, неожиданно стабильная по отношению к кислороду воздуха, влаге и воздействию электрофилов, что создает определенные перспективы практического использования подобных солей в технике.

Цианид-ион оказался не единственным нуклеофилом, эффективно реагирующим с хлоридами фуллеренов. Так, реакции $C_{60}Cl_6$ и $C_{70}Cl_{10}$ с нуклеофилами различной природы: спиртами, тиолами и фосфитами при катализе четвертичными аммониевыми солями или краун-эфирами также послужили хорошими методами функционализации фуллеренов, в том числе и для получения водорастворимых производных.

Для целенаправленных синтезов сложных соединений необходимо отчетливое понимание механизмов происходящих процессов, что обеспечивает правильное планирование экспериментов. Поэтому, на мой взгляд, очень значимый результат представляет обнаруженная в работе радикальная природа взаимодействия хлоридов фуллеренов с перечисленными выше нуклеофилами.

Большая и трудоемкая синтетическая работа, проделанная в диссертации, принесла свои практические плоды. В рамках диссертации на основе реальных (я подчеркиваю, **реальных**) биологических испытаний было обнаружено, что ряд синтезированных водорастворимых производных фуллерена C_{60} обладают высокой и разноплановой противовирусной активностью при низкой токсичности, что предполагает благоприятную перспективу дальнейших исследований.

Работа построена традиционно, обсуждению собственных результатов предпослан литературный обзор.

Если к обсуждению собственных результатов и самим полученным результатам никаких претензий нет, то форма построения литературного обзора вызывает некоторые возражения. Во-первых, этот обзор не имеет названия, что и отражает его фрагментарность. Обзор содержит много разрозненных и в большинстве своем известных сведений. Диссертационные обзоры обычно должны содержать новую информацию, отличную от изложенных в предыдущих обзорах.

К другим замечаниям, носящим также редакционный характер, следует отнести форму написания эксперимента. Отсутствие названий и/или структурных формул крайне затрудняет чтение и использование экспериментальных данных. Заглавия к методикам содержат только шифры соединений, что вызывает необходимость постоянно возвращаться к тексту обсуждения результатов и выискивать эти шифры.

Естественно, эти чисто редакционные замечания ни в коей мере не снижают впечатления от проделанной работы, которая вносит очень существенный вклад в

органическую химию фуллеренов и имеет большие перспективы дальнейшего развития.

По тематике, методам и объектам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Е.А. Хакиной соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.03 – органическая химия – в части: «Выделение и очистка новых соединений», «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

По всем параметрам: научному уровню, практической и научной значимости полученных результатов и их новизне исследование, выполненное Е.А. Хакиной полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, пункты 9-14) к работам по специальности 02.00.03 – органическая химия. В диссертации поставлена и успешно решена задача разработки препаративных методов функционализации галогенидов фуллеренов для синтеза водорастворимых практически полезных производных. Автор работы – Екатерина Александровна Хакина, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Следует отметить большое количество публикаций автора в периодических изданиях из списка, рекомендованного ВАК, которые, также как и автореферат, полно и правильно отражают содержание диссертации.

Ведущий научный сотрудник
кафедры органической химии
химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова, доктор
химических наук, профессор

Юровская Марина Абрамовна
119991, Москва, Ленинские
горы, дом 1, строение 3
(+7) (495) 939-53-76
e-mail: yumar@org.chem.msu.ru

Декан химического факультета
МГУ, академик РАН, профессор

