

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Башкирский государственный университет»

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 267

заседания диссертационного совета Д 212.013.10

от «30» января 2020 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: д.х.н. Мустафин А.Г., д.ф.-м.н. Спивак С.И., д.ф.-м.н. Мустафина С.А., д.х.н. Абдрахманов И.Б., д.ф.-м.н. Асфандиаров Н.Л., д.ф.-м.н. Балапанов М.Х., д.х.н. Герчиков А.Я., д.ф.-м.н. Губайдуллин И.М., д.х.н. Докичев В.А., д.х.н. Зимин Ю.С., д.х.н. Зорин В.В., д.х.н. Злотский С.С., д.ф.-м.н. Исмагилова А.С., д.х.н. Ишмуратов Г.Ю., д.х.н. Колесов С.В., д.х.н. Кузнецов В.В., д.ф.-м.н. Лачинов А.Н., д.х.н. Майстренко В.Н., д.ф.-м.н. Мигранов Н. Г., д.ф.-м.н. Салихов Р.Б., д.х.н. Талипов Р.Ф., д.ф.-м.н. Усманов С.М., д.х.н. Хайруллина В.Р., д.х.н. Хурсан С.Л., д.х.н. Шарипов Г.Л., д.ф.-м.н. Якшибаев Р.А.

СЛУШАЛИ: защиту диссертации Бигловой Юлии Николаевны на тему «Физико-химические основы синтеза новых метанофуллеренов полифункционального действия» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.04 - Физическая химия, 02.00.03 - Органическая химия.

ПОСТАНОВИЛИ: 1. На основании результатов тайного голосования членов совета (из присутствовавших на заседании 26 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (по специальности 02.00.04 – 10 человек, по специальности 02.00.03 – 5 человек), проголосовали: «за» – 26, «против» – 0, недействительных бюллетеней – нет) присудить Бигловой Юлии Николаевне ученую степень доктора химических наук по специальностям 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.03 -Органическая химия.

2. Принять следующее

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.013.10, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 30 января 2020 г. № 267

О присуждении Бигловой Юлии Николаевне, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы синтеза новых метанофуллеренов полифункционального действия» по научным специальностям 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 18 октября 2019 года (протокол заседания № 262) диссертационным советом Д 212.013.10, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), приказ №105/нк от 11.04.2012 года.

Соискатель Биглова Юлия Николаевна, 1983 года рождения, в 2005 году соискатель окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет» по специальности «Химия». Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Фуллерен C_{60} в реакции радикальной сополимеризации аллиловых и виниловых мономеров» защитила в 2008 году в диссертационном совете Д 002.004.01, созданном на базе Института органической химии Уфимского научного центра РАН.

Соискатель работает в должности доцента кафедры физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор, академик Академии наук Республики Башкортостан Мустафин Ахат Газизьянович, временно исполняющий обязанности председателя Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Горюнков Алексей Анатольевич, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», кафедра физической химии химического факультета, ведущий научный сотрудник;

2. Ключев Михаил Васильевич, доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия, 02.00.13 – Нефтехимия), профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет»; кафедра органической и физической химии биолого-химического факультета, профессор;

3. Конарев Дмитрий Валентинович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики» РАН, лаборатория перспективных полифункциональных материалов, главный научный сотрудник, исполняющий обязанности заведующего лабораторией

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанным Терентьевым Александром Олеговичем, доктором химических наук (02.00.03 – Органическая химия), член-корр. РАН, заведующим лабораторией исследования гомолитических реакций и Виль Верой Андреевной, кандидатом химических наук (02.00.03 – Органическая химия), научным сотрудником лаборатории исследования гомолитических реакций указали, что диссертационная работа является актуальной законченной научно-квалификационной, выполненной на высоком профессиональном уровне работой, и по своей научной новизне и практической значимости, объему и ценности полученных данных, их достоверности, а также количеству и уровню публикаций полностью соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.

Соискатель имеет 41 опубликованную работу, из них 1 монография, 4 главы в книгах, 4 патента (1 Евразийский патент и 3 РФ), 32 статьи в отечественных и международных научных журналах, в том числе 5 обзорных (включены в перечень ВАК), а также более 100 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций по теме диссертации 33 печатных листа. Авторский вклад в опубликованных работах составил 26 печатных листов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Biglova Y.N., Mustafin A.G. Nucleophilic cyclopropanation of [60]fullerene by the addition-elimination mechanism // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 22428-22498.

2. Biglova Y.N., Malikova R.N., Petrova S.F., Ivanov S.P., Sakhautdinov I.M., Mustafin A.G. Kinetic study of the reaction of nucleophilic cyclopropanation of C₆₀ fullerene with halogenated maleopimarimide // International Journal of Chemical Kinetics. – 2019. – V. 51. – P. 311-320.

3. Biglova Y.N., Akbylatov A.F., Torosyan S.A., Susarova D.K., Mustafin A.G., Miftakhov M.S. New methanofullerene as a buffer layer in organic solar cells // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – V. 458. – P. 114-116.
4. Biglova Y.N., Mikheev V.V., Torosyan S.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization of fullerene-containing α,ω -bis-norbornenes // *Mendeleev Communications*. – 2015. – V. 25. – P. 202-203.
5. Biglova Y.N., Susarova D.K., Akbulatov A.F., Mustafin A.G., Troshin P.A., Miftakhov M.S. Acrylate and methacrylate derivatives of fullerenes as electron-selective buffer layer materials for inverted organic solar cells // *Mendeleev Communications*. – 2015. – V. 25. – № 5. – P. 348-349.
6. Biglova Y.N., Susarova D.K., Akbulatov A.F., Mumyatov A.V., Troshin P.A. Polymerizable methanofullerene bearing pendant acrylic group as a buffer layer material for inverted organic solar cells // *Mendeleev Communications*. – 2015. – V. 25. – № 6. – P. 473-475.
7. Miftakhov M.S., Mikheev V.V., Torosyan S.A., Biglova Y.N., Gimalova F.A., Mustafin A.G. Fullerene containing norbornenes: synthesis and ring-opening metathesis polymerization // *Tetrahedron*. – 2014. – V. 70. – P. 8040-8046.
8. Biglova Y.N., Mustafin A.G., Kraikin V.A., Miftakhov M.S. Research into methanofullerenes with various substitution degrees by UV spectroscopy // *New Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 37. – P. 1358-1363.
9. Torosyan S.A., Biglova Y.N., Mikheev V.V., Khalitova Z.T., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. Synthesis of fullerene-containing methacrylates // *Mendeleev Communications*. – 2012. – V. 22. – № 4. – P. 199-200.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Доктора химических наук, академика РАН, научного руководителя ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова» Берлина А.А. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) На стр.18 автор пишет о невозможности охарактеризовать структуру полимерных продуктов спектральными методами и оценить молекулярную массу. При этом отмечается уникальность свойств «сшитых» фуллеренсодержащих полимеров.

Как судили о протекании процесса и на основании чего приведены продукты реакции в схеме 4? Как зависят свойства подобных соединений от степени полимеризации? 2) Насколько достоверной можно считать идентификацию реакционной смеси с помощью методов элементного анализа и ИК-спектроскопии (стр. 19)?

2. Доктора химических наук, профессора кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» Абашева Г.Г. Отзыв положительный. Замечаний нет.

3. Доктора физико-математических наук, профессора, начальника отдела «Фотофизика сред с нанообъектами» АО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова Каманиной Н.В. Отзыв положительный. Замечаний нет.

4. Доктора химических наук, профессора кафедры нефти химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Гришина И.Д. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) Отсутствуют сведения о времени проведения сополимеризации при получении образцов, сведения о которых приведены в таблицах 4 и 9. 2) Вместо англоязычного сокращения DMSO (на с. 26 и 37) следовало употребить его русскоязычное название этого соединения. 3) Фраза на с. 34 «экспериментальные результаты подтверждены теоретическими исследованиями», на мой взгляд, является несколько неудачной. Именно экспериментально полученные значения являются основополагающими, а теоретические исследования, в том числе расчетные данные, должны их объяснять.

5. Доктора химических наук, профессора кафедры физики ФГБОУ ВО "Уфимский государственный нефтяной технический университет" Кантора Е.А. Отзыв положительный. Замечаний нет.

6. Доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ, заведующего лабораторией стереохимии металлоорганических соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН Соколова В.И. Отзыв положительный. Замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по про-

блематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработана общая методология контролируемого циклопропанирования фуллерена для получения практически значимых фуллеренсодержащих соединений и материалов на их основе для органической оптоэлектроники и медицины;

- предложен подход к получению функционализированных фуллеренов по Бингелю с участием циклопропанирующих агентов на основе производных дихлоруксусной кислоты и галоидметилкетонов;

- теоретически обосновано и экспериментально изучено влияние строения циклопропанирующего агента и условий проведения процесса на кинетику реакции Бингеля. Установлены оптимальные соотношения реагентов для селективного синтеза моно- и бис-аддуктов циклопропанирования;

- разработан новый метод экспресс-анализа качественного и количественного УФ-спектроскопического определения метанофуллеренов в процессе их получения;

- впервые с привлечением электронной спектроскопии продемонстрировано различие в растворимости C_{60} и его функционализированных производных в отличающихся по полярности средах. Найденные отличия могут быть положены в основу методики их разделения, а предлагаемый подход применим и при синтезе метанофуллеренов, и в процессах сополимеризации C_{60} с разнообразными мономерами;

- разработан метод получения как растворимых, так и нерастворимых фуллеренсодержащих высокомолекулярных соединений по реакциям радикальной и метатезисной полимеризации синтезированных метанофуллеренов;

- предложена методика контролируемого преобразования фуллеренсодержащих мономеров в результате метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса в обогащенные фуллереном высокомолекулярные соединения с повышенной термостабильностью;

– показана возможность создания преобразователей солнечной энергии с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе используемых в качестве электрон-транспортных слоев фуллеренсодержащих полимеров (мет)акрилового ряда;

– определено влияние природы заместителя в полигетерофункционализованных метанофуллеренах на электрохимические и фотофизические свойства и предложена потенциальная альтернатива применяемому в фотовольтаике метиловому эфиру фенил-С61-бутановой кислоты.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- предложено новое направление в химии фуллерена, открывающее широкие возможности для синтеза практически значимых соединений для нанoeлектроники, медицины и предполагающее участие циклопропанирующих агентов на основе дихлоруксусной кислоты (активированная дихлорметиновая функция) и галоидметилкетонов (активированная галоидметиленовая функция) при функционализации C_{60} по Бингелю;

- квантово-химическим методом и высокоэффективной жидкостной хроматографией установлены кинетические закономерности протекания процесса функционализации фуллерена по методике Бингеля и выявлены оптимальные соотношения исходных реагентов для селективного синтеза моно- и бис-аддуктов циклоприсоединения. Предложен ряд термодинамически наиболее вероятных региоизомерных бис-аддуктов присоединения к C_{60} ;

- впервые разработан и валидирован аналитический метод определения концентрации продуктов моно- и полициклопропанирования в реакционной смеси на качественном и количественном уровне с использованием УФ-спектроскопии;

- показана возможность превращения метанофуллеренов различного строения в высокомолекулярные соединения по радикальному и метатезисному механизмам и в обоих случаях как результат гомополимеризации имеет место образование нерастворимых продуктов;

- предложен вариант получения новых с улучшенной растворимостью высокомолекулярных соединений с запланированным содержанием C_{60} в макромолекулярной цепи путем вовлечения в процесс сополимеризации фуллереновых мономеров с хорошо растворяющимися сомономерами в различных мольных соотношениях;

- получен ряд новых целевого назначения полигетерофункционализованных метанофуллеренов и на примере отдельных представителей продемонстрирована возможность их использования как потенциального варианта метилового эфира фенил-С61-бутановой кислоты в преобразователях солнечной энергии.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что установленные физико-химические закономерности открывают возможность управления процессом функционализации фуллерена в подходах [2+1]-циклоприсоединения с участием новых аддендов и реализации селективного синтеза метанофуллеренов полифункционального действия; разработанный УФ-спектроскопический метод качественного и количественного определения *in situ* содержания продуктов моно- и полициклоприсоединения к C_{60} в реакционной смеси в течение синтеза метанофуллеренов позволяет контролировать изменение их функциональность и завершать процесс при образовании запланированного соединения; впервые разработанная с использованием электронной спектроскопии методика разделения C_{60} и метанофуллеренов в сильно полярных средах действенна в реакциях получения разнообразных метанофуллеренов, а также в полимеризационных процессах с их участием; продемонстрированная возможность применения фуллеренсодержащих полимеров (мет)акрилового ряда в качестве электрон-транспортных слоев органических солнечных элементов на примере сконструированных опытных образцов фотовольтаических ячеек с инвертированной конфигурацией открывает путь к дальнейшему улучшению их эксплуатационных характеристик при использовании синтезированных соединений; результаты диссертационной работы используются в лекционных курсах по химической термодинамике, кинетике и механизму каталитических процессов,

основам современного катализа и современным методам аналитической химии для студентов химического факультета Башкирского государственного университета.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы и полностью подтверждены результатами экспериментальных исследований, в том числе данными, полученными в других ведущих исследовательских группах, работающих в области физической и органической химии. Противоречия между результатами работы и современными концепциями физической и органической химии отсутствуют.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от выбора направления исследования, генерирования идей и постановки задачи до разработки и реализации путей их решения, проведения экспериментальных работ, анализа и обобщения полученных результатов, а также подготовки публикаций. Все выводы основаны на данных, полученных автором лично или при его ключевом участии. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук В.В. Михеева (2015 г. УФИХ РАН, диссертационный совет Д 002.004.01), научным руководителем которой являлся автор. Ряд работ выполнен совместно с сотрудниками Уфимского института химии УФИЦ РАН и Института проблем химической физики РАН.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, а также концептуальностью и взаимосвязью выводов. Работа квалифицируется как научное достижение, в котором на основании установленных физико-химических закономерностей разработана общая методология контролируемого циклопропанирования фуллерена для получения практически значимых фуллеренсодержащих соединений и материалов на их основе для органической оптоэлектроники и медицины. Содержание и название диссертации соответствуют паспорту специальности 02.00.04 –

Физическая химия в части: п.1 Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п.10 Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции и паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в части: п.1 Выделение и очистка новых соединений; п.4 Развитие теории химического строения органических соединений; п.7 Выявление закономерностей типа «структура-свойство».

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне, практической значимости диссертация представляет собой научно-квалификационную работу и соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (пункт 9).

На заседании 30.01.2020 года диссертационный совет принял решение присудить Бигловой Юлии Николаевне ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 человек, из них 15 докторов химических наук по профилю защищаемой диссертации (по специальности 02.00.04 – 10 человек, по специальности 02.00.03 – 5 человек), участвовавших в заседании; из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 5 человек, проголосовали: за – 26, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета



С.И. Спивак

Ученый секретарь
диссертационного совета

С.А. Мустафина

30 января 2020 г.