

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Давыдова Валерия Александровича** «Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C_{60} : синтез, идентификация и исследования свойств», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Рукопись изложена на 352 страницах, включая 140 рисунков, 35 таблиц и списка цитируемой литературы из 361 наименования.

Содержание работы представлено в форме: введение, обзор литературы (одна глава), экспериментальная часть (одна глава), собственные экспериментальные результаты и их обсуждение (семь глав), выводы.

В этом году исполнилось ровно 25 лет с начала широкомасштабных экспериментальных исследований химических и физико-химических свойств фуллеренов. Произошло это благодаря работам научных групп В. Кречмера и Дж. Ховарда, которые предложили методики синтеза макроколичеств фуллеренов C_{60} и C_{70} . Сегодня химия фуллеренов представляет собой стремительно развивающуюся область знаний. Причем все химические и физико-химические исследования фуллеренов можно условно разделить на два направления. Первое направление связано с функционализацией фуллеренов. Методы синтеза полифункционализированных производных фуллеренов разработаны к настоящему моменту достаточно широко. Основная задача, которая решается здесь связана с региоселективным синтезом и стабильностью исходного акцепторного производного. Второе направление связано с модификацией фуллерена без изменения его химического состава и поиску новых метастабильных при нормальных условиях углеродных состояний на основе мономерных молекул C_{60} . Первые работы по исследованию влияния давления на фуллерен показали, что в твердой фазе образуются углеродные формы, энергия которых должна лежать от состояния фуллерита до состояния графита и алмаза. Соответствующим образом должны меняться физические и механические свойства конденсированных фаз. Однако нерешенной проблемой до постановки диссертационной работы являлось получение однофазных образцов полимерных фаз C_{60} и определение их индивидуальных свойств. В связи с этим

диссертационная работа Давыдова, посвященная изучению твердофазных превращений при высоких статических давлениях фуллерита и систем на основе фуллерена C_{60} весьма **актуальна**, так как устраняет определенный пробел в химии фуллеренов и открывает пути создания новых конструкционных материалов с широким диапазоном физических и механических свойств.

Диссертация Давыдова В.А. первое всестороннее комплексное исследование твердофазных превращений систем на основе C_{60} в области высоких давлений, позволившее установить влияние на характер этих превращений не только величин давления и температуры, но и **p , T маршрутов** достижения этих параметров состояния фуллереновой системы, времени и условий изотермической нагрузки. Результатом выполненного исследования стала разработка оптимальных методов синтеза различных одно-, дву- и трехмерно полимеризованных состояний C_{60} , образующих новый класс углеродных материалов, характеризующихся широким диапазоном физико-химических свойств.

В первой главе **обзоре литературы** Давыдов В.А. уделил особое внимание классификации аллотропных форм углерода и показал, что она, по его мнению, должна быть дополнена классом соединений, который включает в себя различные полимеризованные состояния C_{60} , являющиеся объектом исследований диссертации. В этой же главе кратко приведены известные литературные данные по физико-химическим характеристикам молекулы и кристаллических фаз C_{60} , и их поведению при высоких давлениях и температуре.

Вторая глава содержит описание методик исследований при высоких давлениях, аппаратов высокого давления и научной аппаратуры физико-химических методов анализа.

В **третьей главе** приводятся результаты исследований превращений фуллерита при высоких статических давлениях и температур и высоких давлениях со сдвиговой деформацией. Большой объем экспериментальных данных позволил диссертанту идентифицировать все углеродные состояния и построить неравновесную p , T диаграмму C_{60} в условиях квазистатического сжатия в области высоких давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К. В этой же главе описаны результаты исследований при использовании оптической сдвиговой камеры высокого давления. В работе определены значения давлений обратимых и необратимых фазовых переходов фуллереновых систем, которые, по мнению автора, связаны с ориентационными переходами между мономерными

состояниями C_{60} и процессами одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации C_{60} . Необходимо отметить, что последний процесс полимеризации приводит к образованию материала, сопоставимого по твердости с алмазом. Исследования превращений фуллерита при высоких давлениях показали, что фуллерен можно рассматривать как интересный модельный объект с точки зрения теории полимеров, для которого процессы одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации являются наиболее характерными твердофазными превращениями в области термической стабильности молекул C_{60} . Так как элементарным актом процессов полимеризации молекул фуллеренов является реакция (2+2) циклоприсоединения, в оппонируемой работе значительное место уделено исследованиям твердофазной реакции димеризации, результаты которых приведены в **четвертой главе** диссертации. Следует подчеркнуть, что образование димерных молекул $(C_{60})_2$ при высоких давлениях было доказано в работе не прямыми рентгеноструктурными исследованиями, а на основании сравнительного анализа расчетных КР и ИК спектров димерных молекул и спектров углеродных материалов, полученных при обработки ГЦК фазы фуллерита при давлениях 1,2 - 8,0 ГПа и температурах 293 – 723 К. На базе аналитической линии ИК спектра детально изучена кинетика твердофазной реакции димеризации при давлении 1,5 ГПа, определены ее значения констант скорости и энергии активации. Полученные данные выявили существенное различие в механизмах протекания реакций димеризации C_{60} в ориентационно-упорядоченной (ПК) и ориентационно-разупорядоченной (ГЦК) фазах фуллерита.

Пятая наиболее интересная, по мнению оппонента, **глава** диссертационной работы содержит результаты, связанные с развитием методов синтеза, анализом и изучением структур полимерных кристаллических фаз C_{60} : орторомбической (О), тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (Р). Результаты исследования кинетики превращений мономерной ГЦК фазы фуллерита в широком диапазоне внешних параметров позволили определить оптимальные условия синтеза однофазных кристаллических образцов полимерных фаз C_{60} . Но наиболее интересный и неожиданный результат, который получил диссертант, заключается в том, что наряду с выбором оптимальных параметров синтеза, для получения заданной кристаллической фазы главное значение имеет выбор p , T маршрута синтеза или, иными словами, выбор фазы предшественника, непосредственное превращение которой ведет к образованию требуемой полимерной фазы. Необходимо отметить и предложенную в работе методику синтеза монокристаллических

полимерных образцов в аппаратах высокого давления с использованием твердых или затвердевающих в процессе обработки сред, передающих давление. Переход от методов гидростатического сжатия к условиям одноосного сжатия, позволил получить диссертанту качественные монокристаллы орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз C_{60} , удовлетворяющие требованиям структурного анализа с использованием монокристаллических рентгеновских дифрактометров. Подтверждением сказанному могут служить результаты исследования структуры тетрагональной полимерной фазы, помещенные в Кембриджский центр кристаллографических данных. Отметим, что данный подход позволил существенно уточнить структурные характеристики всех известных кристаллических полимерных фаз C_{60} . В работе впервые выполнено прямое экспериментальное определение угла поворота полимерных цепей C_{60} относительно друг друга в орторомбической полимерной фазе, подтвердившее, что кристаллическая упаковка линейных полимеров C_{60} относится к $Pmnn$ типу симметрии. Интересные результаты получены при исследовании ромбоэдрической полимерной фазы C_{60} .

Результаты изучения колебательных спектров димеризованного состояния фуллерита и чистых образцов O, T, R полимерных фаз представлены в **шестой** главе работы. Благодаря тому, что были «синтезированы» практически чистые однофазные образцы кристаллических полимерных фаз C_{60} , диссертанту удалось впервые осуществить корректное определение индивидуальных колебательных спектров линейных, «тетрагональных» и «ромбоэдрических» полимеров, являющихся структурообразующими элементами O, T и R полимерных фаз C_{60} и провести отнесение частот этих колебательных спектров. В итоге были найдены аналитические линии различных типов полимеров в ИК и КР спектрах и предложены эффективные спектроскопические методики определения качественного и количественного молекулярного фракционного состава продуктов полимеризации C_{60} .

В **седьмой**, одной из самых интересных глав, приведены результаты термодинамических исследований полимерных фаз C_{60} . Экспериментальная работа включала в себя определение температурных зависимостей теплоемкости полимерных фаз C_{60} в интервале температур 0 – 659 К и энтальпий их деполимеризации методами адиабатической, динамической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Найденные экспериментальные, известные литературные данные и выполненные расчеты показали, что при

нормальном давлении в интервале температур 260 – 1000 К все полимерные фазы являются метастабильными относительно ГЦК фазы. Заслуживает большого внимания построенная Давыдовом В.А. «равновесная» $p - T$ фазовая диаграмма C_{60} в области давлений до 2 ГПа и температур до 1000 К. Согласно этой диаграмме в рассматриваемом интервале параметров мономерные ПК, ГЦК фазы фуллерита и О, Т, R полимерные фазы C_{60} имеют области стабильности, причем О фаза является низкотемпературной фазой не только в области повышенных, но и в области нормальных давлений.

На примере реакций фторирования в работе проведено сравнительное исследование реакционной способности мономерной и всех полимерных фаз C_{60} в диапазоне температур 50 – 250°C. Результаты этих многочисленных исследований приведены в **восьмой** главе диссертации. По данным рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, количественного элементного и весового анализов установлено, что реакционная способность кластера C_{60} существенно возрастает при переходе от индивидуальной молекулы к 1D(O) и далее к 2D(T) и 2D(R) полимерным состояниям. Давыдов В.А. объясняет наблюдаемую картину возникновением энергетически не эквивалентных атомных позиций в полимеризационных состояниях C_{60} и различной степенью напряженности кластера C_{60} в линейном 1D(O) и двумерных 2D(T) и 2D(R) полимерах. Важные результаты получены диссертантом при исследовании растворимости фторполимеров. В работе показано, что повышение степени фторирования полимеров сопровождается существенным возрастанием их растворимости в органических растворителях по сравнению с чистыми полимерными фазами. Данный результат может быть использован при фракционном разделении фторполимеров и селективном синтезе других производных полимерных фаз.

Последняя **девятая** глава работы, посвящена результатам исследований превращений аттестованных образцов димеризованного состояния, орторомбической и тетрагональной с $P4_2/mmc$ типом симметрии полимерных фаз C_{60} индуцируемых высоким давлением и в некоторых случаях светового облучения. Как правило, все эти исследования выполнялись в варианте *in situ* с использованием оптических или рентгеновских камер высокого давления с алмазными наковальнями. Установлено, что воздействие на димеризованную фазу C_{60} давлением выше 0,22 ГПа сопровождается при комнатных температурах обратимым фазовым переходом, связанным с изменением типа молекулярной

упаковки димерных молекул $(C_{60})_2$ в исходной системе. Использование трех вариантов аппаратуры при исследовании орторомбической полимерной фазы позволило обнаружить новый тип фотоиндуцированных превращений полимеров, связанный с парной межцепной полимеризацией исходных линейных полимеров и обнаружить индуцируемое высоким давлением новое фазовое превращение. Кроме этого, впервые осуществлено прямое экспериментальное определение уравнения состояния орторомбической полимерной фазы при комнатной температуре в области давлений до 6.0 ГПа. Результаты исследований тетрагональной полимерной фазы при высоких давлениях показали, что сжимаемость этой фазы сильно анизотропна. При давлениях свыше 10 ГПа начинается ее аморфизация, которая, по данным рентгеновской дифракции, полностью заканчивается при давлениях порядка 29 – 41 ГПа.

Подводя итоги, необходимо сказать, что рассмотренная работа В.А. Давыдова является законченным физико-химическим и структурным исследованием. В.А. Давыдовым заложены основы нового научного направления химии фуллеренов – *синтез, структура, свойства полимеризованных состояний высокого давления фуллерена C_{60}* . Результаты работы по определению структурных, колебательных и термодинамических характеристик орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической полимерных фаз, приобрели на сегодняшний день справочный характер. Связано это главным образом с тем, что диссертанту впервые удалось разработать эффективные методы синтеза и синтезировать однофазные поли- и монокристаллические образцы различных полимерных фаз C_{60} и при их исследовании устранить многие ошибки и неточности, присутствовавшие в работах других авторов.

Достоверность полученных данных обусловлена, в первую очередь, применением современной аппаратуры, комплексного подхода – комбинацией многих экспериментальных методов (ИК, КР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная и атомносиловая микроскопия, РСА синхротронного излучения) и квантово-химических расчетов.

По диссертационной работе имеются ряд замечаний и вопросов частного характера.

1. В диссертационной работе не приводится элементный анализ на содержания микропримесей в фуллерите до начала эксперимента и в полимерных фазах после воздействия на него высоких температур и давления. Не исключено, что в некоторых случаях микропримеси могут

играть роль катализаторов и в зависимости от их вида направлять реакции полимеризации в разные направления, также в работе ничего не говорится о молекулярном составе фуллерита.

2. В тексте отмечается, что исследования с камерами высокого давления с алмазными наковальнями выполнялись при комнатных температурах, однако воздействие на образец давления до 41 ГПа может значительно повысить его температуру. К сожалению, в диссертации об этом ничего не говорится и нет никаких оценок связанных с реальными температурами экспериментов.
3. При описании кинетики твердофазной димеризации автор пишет, (стр.123) «...что в твердых растворах димера в мономере, образующихся на первых стадиях реакции...». Однако автор не приводит никаких доказательств образования твердых растворов, не исключено, что на самом деле образуется гетерогенная смесь двух фаз. Непонятно, почему в своей работе диссертант не использовал твердотельную спектроскопию ЯМР ^{13}C , которая могла дать много информации о строении различных полимерных фаз.
4. Большой объем исследований позволил Давыдову В.А. впервые построить $p - T$ фазовую диаграмму фуллерена C_{60} , которую он называет равновесной. Однако с этим определением надо быть очень осторожным, так как трудно представить равновесную диаграмму, построенную из метастабильных соединений, поэтому разумнее слово *равновесная* «взять» в кавычки.

Отмеченные замечания носят рекомендательный характер, не ставят под сомнение достоверность результатов и корректность выводов и не снижают общей высокой оценки работы. Диссертационная работа демонстрирует высокую квалификацию и научный профессионализм автора.

Опубликованные автором работы по теме диссертации и автореферат правильно и достаточно полно передают ее содержание. Результаты исследований прошли апробацию на научных форумах Российского и международного уровня. Работы Давыдова В.А. хорошо известны специалистами и высоко оцениваются.

В целом, по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов, диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных

степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842) предъявляемым диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор Давыдов Валерий Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Алиханян Андрей Сосович
доктор химических наук (02.00.04-физическая химия),
профессор

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российской Академии Наук

Заведующий лабораторией физических методов
исследования строения и термодинамики
неорганических соединений

Тел. 8 495 952 07 87, 8 495 955 48 18
Эл. почта info@igic.ras.ru alikhyan@igic.ras.ru

«7» сентября 2015 г.

Подпись руки тов. *Алиханяна АС*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОИХ РАН