

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Сентюрин Вячеслава Владимировича**  
**на тему: «Дизайн и синтез ароматических редокс-активных молекул,**  
**устойчивых в нескольких зарядовых состояниях, для устройств**  
**преобразования энергии» по специальности**  
**1.4.3 – «Органическая химия»**

В связи с быстрорастущими потребностями современного общества проблема поиска новых источников, а также путей преобразования и хранения энергии формирует одно из наиболее актуальных и востребованных направлений научных исследований. В настоящее время фокус исследований сместился на устройства, сконструированные полностью на основе органических материалов. Это связано с рядом их преимуществ по сравнению с традиционными неорганическими материалами, к которым можно отнести огромное разнообразие органических соединений, что позволяет подбирать и тонко настраивать требуемые электронные свойства, экологичность, относительную простоту методов изготовления, возможность производства гибких устройств и др. Большинство исследований в этой области пока носит больше фундаментальный характер, однако уже в реальной практике появляются эффективные электронные устройства на основе органических соединений.

Инновационным направлением является разработка безметалльных проточных батарей, в последнее время эта тематика является одной из быстрорастущих. Одним из направлений развития этой области для преодоления существующих ограничений является разработка амбиполярных редокс-активных соединений, которые могли бы эффективно служить электролитом как в анодном, так и катодном пространствах. В то же время, разработка, получение и исследование стабильных радикалов с амбиполярными свойствами для применения в качестве единого электролита в таких симметричных проточных батареях является еще более амбициозной

задачей. Кроме того, дизайн радикалов, устойчивых значительное время и способных к существованию в нескольких редокс-формах может быть востребован для создания устройств спинтроники. К настоящему времени известно лишь несколько примеров использования стабильных радикалов на основе вердазилов в проточных батареях, которые можно признать успешными. Однако для них все еще остается нерешенной проблема недостаточной емкости и существенной деградации в заряженном состоянии. Диссертационная работа Сентюрин Вячеслава посвящена структурному дизайну, разработке эффективных методов синтеза и детальному исследованию стабильных радикалов, являющихся перспективными кандидатами на роль единого электролита в проточных батареях. В связи с этим **актуальность** представленной диссертационной работы, **востребованность** проведенных исследований и полученных результатов **не вызывают сомнений**.

Итак, перед исследователем были поставлены задачи структурного проектирования и синтеза амбиполярных органических радикалов, способных обратимо образовывать устойчивые формы при окислении и восстановлении, перспективные для применения в различных устройствах органической электроники и спинтроники. Для разработки фундаментальных принципов дизайна амбиполярных радикалов автором был проведен детальный обзор литературы с анализом и систематизацией особенностей строения известных радикалов и связанных с ним свойств. Примеры стабильных амбиполярных радикалов скудны, поскольку при проектировании их структуры надо постараться «совместить несовместимое», что является крайне сложной задачей. Критический подход к анализу имеющихся литературных данных позволил выработать основные принципы и сформулировать два подхода для дизайна новых амбиполярных радикалов, которые потенциально могут быть устойчивы в нескольких редокс-формах.

Первый подход основан на реализации смешанно-валентного состояния радикальной частицы, что может быть обеспечено наличием в структуре двух одинаковых фрагментов, ответственных за редокс-процессы. В этой, можно сказать, пионерской работе была предложена новая концепция построения



радикальных молекул с желаемыми свойствами. При планировании научной работы автор продемонстрировал фундаментальный подход к проводимому исследованию.

Интересно было проследить за структурной эволюцией создаваемых соединений. На каждом этапе работы Вячеслав проводил глубокий анализ полученных данных, делал выводы и дальнейшие прогнозы по дизайну стабильных радикалов, которая увенчалась успехом. Автор стартовал с изучения «простого» радикала, полученного окислением анионного интермедиата, генерируемого реакцией ди-*трет*-бутилпирокатехина с боргидридом натрия. Но его исследование методом циклической вольтамперометрии показало, что процесс окисления такого радикала протекает необратимо. Поэтому для получения амбиполярных радикалов была предложена замена пирокатехина на различные замещенные аминофенолы, но такой подход также не привел к желаемым результатам. Процесс окисления синтезированных радикалов по данным ЦВА оставался все еще необратимым. Однако глубокий анализ особенностей строения радикалов и их окисленных форм, а также привлечение квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности позволили предложить использовать бифенильный мостик между двумя редокс-активными фрагментами при конструировании радикалов для стабилизации редокс-форм. И именно эта концепция оказалась весьма успешна.

Были предложены и реализованы многостадийные синтетические схемы для получения представительного ряда устойчивых радикалов с варьированием функциональных групп в бифенильном фрагменте, что позволило тонко настраивать электронные свойства синтезируемых радикалов. Стоит отметить, что предложенные методы синтеза в большинстве случаев позволили получить целевые продукты с высокими выходами. Важным аспектом работы является возможность масштабирования предложенных синтетических методик. Так, например, радикал из серии **40** с *трет*-бутильным заместителем в *пара*-положении арильного кольца был получен в граммовых количествах. Вообще, хочется подчеркнуть, что автор провел большую синтетическую работу, которая потребовала значительных

экспериментальных усилий. Ввиду высокой реакционной способности большинства полученных в работе радикалов, необходимо было высокое экспериментальное мастерство и большая работа по поиску оптимальных методик выделения и хранения. Но Вячеслав на этом не остановился, и дальнейшая работа большого объема была посвящена детальному исследованию строения и свойств полученных соединений рядом физико-химических методов. Для установления строения радикалов были зарегистрированы и проанализированы спектры ЭПР. Учитывая наличие большого числа магнитных ядер ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$ ) в молекуле, сверхтонкая структура сигнала ЭПР очень сложна, поэтому анализ данных ЭПР представляется весьма нетривиальной задачей. Детально изучены и обсуждены электронные спектры радикалов. На всех этапах автор активно использует квантово-химические расчеты для обсуждения особенностей строения, распределения спиновой плотности, в том числе и для моделирования возбужденных состояний (TD-DFT). Особенностью работы также стало обнаружение перестановки энергий ОЗМО и ВЗМО в разработанных радикалах, который автор детально обсудил и, что особенно ценно, нашел этому экспериментальное подтверждение.

Таким образом, результатом работы стала серия весьма перспективных для применения в органической электронике радикалов благодаря тому, что они продемонстрировали устойчивость в течение нескольких месяцев и, кроме того, достаточно хорошо растворимы в органических растворителях. Красивым завершением этой части работы стал направленный синтез и исследование первого представителя смешанно-валентных бирадикалов, способных существовать в пяти редокс-формах.

Второй подход для получения амбиполярных радикалов заключался в использовании концепции динамической стабилизации, обеспечивающейся конформационными изменениями при процессах окисления и восстановления. В рамках этой концепции был синтезирован и исследован представительный ряд диарильных нитроксильных радикалов с варьированием числа и природы заместителей в бензольном кольце. Полученные радикалы были исследованы методами спектроскопии ЭПР, ЦВА, для них проведены квантово-химические



расчеты. Полученные данные сподвигли к детальному обсуждению вопроса «Что такое «электрохимическое окно» в радикалах и чем оно определяется?», что привело к разработке относительно простой теоретической модели, позволяющей на основании квантово-химических расчетов осуществлять предварительный отбор наиболее перспективных для соответствующих применений радикалов.

Казалось бы, уже разработаны, синтезированы и детально исследованы два новых семейства амбиполярных радикальных молекул, но автор на этом не остановился, и на прототипе простой проточной батарейки продемонстрировал перспективы использования полученных радикалов в реальных устройствах.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений не вызывает сомнений.** В работе использован широкий набор методов исследования полученных соединений: циклическая вольт-амперометрия, спектроскопия ЭПР, ЯМР, рентгеноструктурный анализ, электронная спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, газовая хроматография с масс-спектральным детектированием. Отдельно хочется отметить комбинацию спектроскопии ЭПР *in situ* электрохимически генерируемых частиц с одновременной регистрацией электронных спектров. Сентюрин Вячеслав продемонстрировал высокий уровень владения не только перечисленными экспериментальными методами исследования, но и высокую квалификацию в использовании квантово-химических расчетов разного уровня сложности.

Таким образом, представленная диссертационная работа Сентюрин Вячеслава, начиная от постановки задачи до выполненной работы с глубоким осмыслением полученных результатов и привлечением большого числа сложных экспериментальных и теоретических методов, является прекрасным примером современного исследования высокого класса. Работа изложена хорошим литературным языком и легко читается. Основные результаты работы диссертационной работы Сентюрин Вячеслава изложены в пяти статьях, опубликованных в высокорейтинговых журналах Top-25, что еще раз подтверждает высокое качество представляемой работы. Автореферат и

публикации соответствуют содержанию диссертации. На основании выполненных Сентюриным Вячеславом Владимировичем исследований была **решена научная задача** дизайна и синтеза стабильных амбиполярных редокс-активных радикалов, показана перспектива их применения в конструировании устройств органической электроники.

Серьезных замечаний к работе нет, можно отметить только некоторые недостатки, связанные, очевидно, с большим объемом выполненных исследований.

1. Согласно экспериментальным данным, радикал **43** с четырьмя аминофенольными фрагментами оказался менее стабилен в растворе в отличие от предшественников с двумя такими фрагментами. Интересно было экспериментально попробовать установить строение продуктов деградации и более детально обсудить пути химических превращений радикала **43** в растворе.

2. Точность некоторых представляемых величин переоценена, например, значений энергии соответствующих орбиталей, представленных на рис. 14–16 и т.п. Также хотелось бы понять доверительный интервал определенных значений констант скоростей переноса электрона и коэффициентов диффузии.

3. В работе встречаются опечатки. Например, на схеме 54 (стр. 74) появляется новое обозначение радикала **43**. На рис. 21 (стр. 52) отсутствуют значения энергий соответствующих орбиталей.

Все указанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Сентюрина В.В. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует *паспорту* специальности 1.4.3. – «Органическая химия» (по химическим наукам), а именно *пунктам: 1 – Выделение и очистка новых соединений; 3 – Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7 – Выявление закономерности «структура – свойство»*. Диссертация также соответствует критериям, определенным пп. 2.1–2.5 «Положения о



присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденном приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом от 20.12.2023, а также оформлена согласно требованиям «Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

Таким образом, соискатель Сентюрин Вячеслав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

доцент кафедры физической химии Химического факультета,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Луконина Наталья Сергеевна**

Дата: 13 февраля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-12-40

e-mail: [nso@thermo.chem.msu.ru](mailto:nso@thermo.chem.msu.ru)

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 – «Физическая химия», 02.00.03 – «Органическая химия»

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Химический факультет

ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»