

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Сентюрин Вячеслава Владимировича

«ДИЗАЙН И СИНТЕЗ АМБИПОЛЯРНЫХ РЕДОКС-АКТИВНЫХ РАДИКАЛОВ,
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности

1.4.3. Органическая химия

Интерес к химии органических радикалов обусловлен их востребованностью в различных областях химии и материаловедения. В фокусе внимания находятся такие сферы применения радикалов как дизайн электроактивных компонентов гибких аккумуляторов и элементов солнечных батарей, создание высокоспиновых соединений, магнитных переключателей, элементов спинтроники и магнитно-упорядоченных систем, разработка оптоэлектронных устройств и материалов для биомедицинских приложений. Широкий спектр использования органических радикалов способствует развитию химии парамагнетиков и созданию специфических семейств их полифункциональных производных.

Новые возможности дает использование органических радикалов в разработке устройств хранения и превращения энергии как альтернативы широко используемым в настоящее время неорганическим устройствам. Отметим такие принципиально новые качественные характеристики, которыми могут обладать аккумуляторы на основе органических радикалов, как прозрачность батарей и их гибкость, возможность визуального контроля состоянием заряда батарей. Эти возможности в корне меняют эксплуатационные характеристики аккумуляторов и устройств, которые они питают энергией.

Необходимым требованием, определяющим возможность использования органических соединений в качестве редокс-активных и полупроводниковых материалов, является способность к образованию двух и более устойчивых редокс-форм. При этом, органические соединения, способные существовать в трех и более редокс-состояниях, например, образующие устойчивую катионную, нейтральную и анионную формы, вызывают особый интерес, поскольку они могут быть использованы для создания амбиполярных редокс-активных материалов для так называемых «бесполюсных» батарей, которые безопасны при длительном хранении и гораздо менее требовательны к свойствам разделительной мембраны, т.к. катодное и анодное

пространство в незаряженном состоянии содержит одно и то же вещество. В этой связи, очевидно, что основным мотивирующим фактором в этой области исследований является разработка научно обоснованных принципов структурного дизайна и последующий направленный синтез новых амбиполярных редокс- и фоторедокс-активных органических соединений, которые могли бы послужить основой для создания принципиально новых фото- и электрохимических энергопреобразующих устройств, отличающихся высокой стабильностью, эффективностью и технологичностью. В качестве таковых в последнее время рассматриваются стабильные органические радикалы; изучение возможности их применения в качестве носителей заряда в «бесполюсных» органических аккумуляторах является стратегической и актуальной задачей.

В ходе диссертационного исследования Сентюрин Вячеслав Владимирович поставил перед собой цель разработать принципы фундаментально-обоснованного дизайна и синтезировать новые амбиполярные радикалы, в которых устойчивость редокс-состояний обеспечивается динамической стабилизацией и/или смешанно-валентной структурой. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в числе которых:

- разработка принципов эффективного дизайна амбиполярных молекул;
- синтез новых устойчивых радикалов, удовлетворяющих критерию амбиполярности;
- исследование электронного строения, спектральных и редокс-свойств новых соединений;
- выявление фундаментальных закономерностей типа «структура – свойство», определяющих устойчивость и амбиполярность органических радикалов.

Все поставленные в работе задачи решены, что фактически, заложило основы нового направления, предполагающего создание азот- и кислород-центрированных радикалов, в которых есть один редокс-центр и переключаемое влияние D и A заместителей; либо два одинаковых центра в разных валентных состояниях, участвующих в редокс-процессах, с реализацией смешанно-валентной стабилизации. При этом, работа выполнена на высочайшем экспериментальном и теоретическом уровне, полученные в ней результаты носят пионерский характер в области химии органических радикалов, выявленные закономерности важны для дизайна инновационных органических аккумуляторов.

Рецензируемая диссертация состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, содержащего данные о ранее известных амбиполярных органических радикалах,

обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 159 страницах текста и включает 59 рисунков, 65 схем, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 181 наименования.

В литературном обзоре обсуждаются известные типы стабильных радикалов, представители которых обладают амбиполярными свойствами. Анализ их структуры позволил выявить структурные требования для обеспечения стабильности нейтральной, катионной (окисленной) и анионной (восстановленной) форм. Данная глава включает в себя несколько разделов, первый из которых рассматривает основные структурные требования к органическим радикалам в свете задач работы, в последующих главах обсуждаются C-, O-, N- и S-центрированные радикалы. В заключительной части обзора обсуждаются задачи, возникающие в процессе конструирования симметричных батарей на основе амбиполярных органических радикалов.

Основная часть диссертационной работы Вячеслава Владимировича посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных задач. Автором работы проведено крупное исследование, в результате которого предложены два подхода к молекулярному дизайну амбиполярных парамагнитных структур. Первый подход предполагает конструирование парамагнетиков, в которых радикальный центр соединён с группами, способными при повороте вокруг σ -связи подстраивать своё электронное влияние. Благодаря этому реализуется так называемая динамическая стабилизация, в ходе которой заместитель может стабилизировать одно редокс-состояние, но, изменив диэдральный угол, как минимум не будет дестабилизировать противоположно заряженную редокс-форму. Амбиполярные свойства новых соединений подтверждены экспериментально. Другой подход реализован в парамагнитных смешанновалентных системах, в которых один центр может быть подвергнут восстановлению, а другой, более богатый электронами, – окислен. Показано с помощью DFT-расчетов и экспериментально доказано, что для новых аминильных радикалов характерно явление ОЗМО-ВЗМО орбитальной инверсии. Кроме того, в работе синтезирован первый пример нейтрального смешанновалентного диаминильного бирадикала.

Новые радикальные структуры, сконструированные и синтезированные в работе, являются важным шагом в развитии перспективного направления исследований, связанных с дизайном и синтезом молекул, устойчивых в необычных валентных состояниях и обладающих необычными свойствами, перспективных для использования в аккумуляторах электрической энергии. Отметим, что в работе получен принципиально

новый тип нейтральной спиросопряженной смешанновалентной системы на основе аминильных радикалов и бирадикалов, которые обладают уникальными свойствами, важными для практических приложений, а также востребованы как перспективные модели для фундаментальных исследований процессов переноса электрона в живых системах.

Крупный фундаментальный вклад вносит работа в физическую химию органических радикалов. Так, в исследовании, проведенном Вячеславом Владимировичем определена физическая природа электрохимического окна в радикалах. Более того, на широкой серии радикалов впервые показана и доказана принципиальная взаимосвязь между электрохимическим окном потенциалов и распределением спиновой плотности в радикале.

Впервые сформулирована теоретическая модель, согласно которой Кулоновский интеграл спиновой плотности (K) позволяет провести количественную оценку степени делокализации спина и энергии вертикального переноса электрона в радикале. Для 46 радикалов различной природы показано наличие корреляции между кулоновским интегралом спиновой плотности K и величиной вертикального электрохимического окна. Предложенный подход проливает свет на физическую природу электрохимического окна в радикалах и может быть полезен для направленного дизайна систем с открытой электронной оболочкой, обладающих заданными свойствами.

Разработанные подходы к молекулярному дизайну амбиполярных молекул с использованием динамической и смешанновалентной стабилизации найдут практическое применение, поскольку такие структуры востребованы в различных прикладных областях. Обнадеживают результаты, полученные с использованием сконструированного в работе модельного амбиполярного устройства. Его емкость сохранялась на протяжении 16 часов, что служит прекрасной отправной точкой для дальнейших исследований.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части, которая, как и предыдущие разделы диссертации, изложена безукоризненно со множеством деталей, что имеет значение для воспроизведения результатов работы. Экспериментальная часть работы вопросов не вызывает за исключением одного. Почему в работе для характеристики парамагнетиков не использовался классический элементный анализ, что важно для подтверждения чистоты получаемых фаз.

Работа Вячеслава Владимировича вносит заметный вклад в развитие химии стабильных органических радикалов, она на основе выполненных в ней фундаментальных разработок открывает возможность дизайна носителей заряда в органических аккумуляторах. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование автором спектральных методов: спектроскопии ЭПР, циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимии, рентгеноструктурного анализа и, конечно же, квантовохимических расчетов для решения поставленных задач. Высокий уровень исследования обусловлен влиянием химической школы высокого уровня, в которой была выполнена данная работа.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3 – органическая химия. Результаты работы были представлены в виде докладов на всероссийской конференции «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2022) и 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Korea, 2021). Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; количество опечаток в ней пренебрежимо мало; принципиальные замечания по работе отсутствуют. Вместе с тем, помимо указанного выше, по работе возник еще ряд вопросов дискуссионного характера.

1. Пониженную устойчивость некоторых представителей смешанновалентных нейтральных радикалов автор связывает с протеканием «ретро-реакции», обусловленной атакой молекулой воды атома углерода связи C-N. Имеются ли экспериментальные данные, подтверждающие предложенную схему разложения парамагнетиков в растворе? Как повлияет на процесс целенаправленное введение в раствор различных нуклеофилов, спиртов, аминов? Кстати, можно заметить, что в гексане 40-N постепенно разлагается, причем по данным ЭПР число радикальных частиц убывает примерно в два раза за три недели, после чего остается практически постоянным. Если по мнению автора, убыль радикалов вызвана реакцией радикала с некоторыми примесями, например водой, которые постепенно расходуются, то это означает, что после добавления новой порции

радикала в данный раствор 40-Н разложение не должно наблюдаться. Так ли это? В целом, интересное явление разложения смешанновалентных нейтральных радикалов изучено недостаточно.

2. Вольтамперометрическое исследование смешанновалентных нейтральных радикалов показало, что они демонстрируют обратимое окисление и восстановление, т.е. проявляют амбиполярные свойства. При этом, радикал, несущий диметиламино-группу, претерпевает четыре обратимых редокс-перехода. С какими процессами могут быть связаны данные переходы и можно ли это подтвердить с использованием квантово-химических расчетов?

3. Большой интерес вызывает полученный в работе смешанновалентный нейтральный бирадикал, не имеющий аналогов в литературе. По данным расчетов методом DFT величина синглет-триплетного расщепления в бирадикале составляет 0,04 ккал/моль, что эквивалентно 20 К. Здесь были бы полезны исследования данного бирадикала методом СКВИД-магнетометрии, что позволило бы экспериментально определить энергию обменного взаимодействия и оценить точность проведенных расчетов.

4. Тестирование амбиполярных свойств радикалов автор проводил в модельном устройстве, изготовленного с использованием мембраны на основе Nafion. С целью увеличения концентрации редокс-активного вещества была применена его иммобилизация на аэрогеле. При этом выявлена недостаточная адсорбция нитроксильного радикала на поверхности носителя. Для увеличения адсорбционных свойств нитроксильного радикала автор планирует ввести в молекулу дополнительных конформационно подвижных ароматических фрагментов, которые могут взаимодействовать с поверхностью аэрогеля за счет π -стэкинга. Почему не избрана стратегия, предполагающая привязку редокс-активного к полимеру, которая позволила бы решить проблему личинга радикала?

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Сентюрин Вячеслава Владимировича «Дизайн и синтез амбиполярных редокс-активных радикалов, перспективных для устройств преобразования энергии» 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, 2. Открытие

новых реакций органических соединений и методов их исследования, 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 4. Развитие теории химического строения органических соединений. 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:

доктор химических наук,
заместитель директора по научной работе,
заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Третьяков Евгений Викторович

12 февраля 2024 г.

Контактные данные:

Тел.: +7 499 137-29-44; e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

02.00.03 – органическая химия

Адрес места работы:

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Подпись сотрудника Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

12 февраля 2024 г.