

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1**  
**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета № 87 от «28» февраля 2024 г.

о присуждении Сентюрину Вячеславу Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Дизайн и синтез амбиполярных редокс-активных радикалов, перспективных для устройств преобразования энергии» по специальности 1.4.3 – «Органическая химия» принята к защите диссертационным советом, протокол № 846 от 24 января 2024 г.

Соискатель Сентюрин Вячеслав Владимирович родился 1 мая 1995 года. В 2019 году с отличием окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». С 2019 г. обучался в очной аспирантуре химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», которую успешно закончил в 2023 году.

Соискатель в настоящее время является младшим научным сотрудником кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

Диссертация выполнена в лаборатории Супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Магдесиева Татьяна Владимировна, работающая в должности профессора кафедры органической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук Третьяков Евгений Викторович, заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений ФГБУН «Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук»;

2. Доктор химических наук Чусов Денис Александрович, заведующий лабораторией № 103 стереохимии металлоорганических соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук»;

3. Кандидат химических наук Луконина Наталья Сергеевна, работающая в должности доцента кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5 работ, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является значительным.

1. Sentyurin V. V., Levitskiy O. A., Bogdanov A. V., Yankova T. S., Dorofeev S. G., Lyssenko K. A., Goncharenko V. E., Magdesieva T. V. Stable Spiro-Fused Diarylaminyll Radicals: A New Type of a Neutral Mixed-Valence System // *Chemistry—A European Journal*. – 2023. – Т. 29. – №. 43. – С. e202301250. IF 5,24 (Web of Science). Объем 0,75 п.л. Личный вклад автора 70 %.

2. Levitskiy O. A., Sentyurin V. V., A. Bogdanov, Magdesieva T. V. Electrochemical potential gap in radicals: Why organic radicals do not disproportionate in solution? // *Electrochimica Acta*. – 2023. – Т. 460. – С. 142632. IF 6,90 (Web of Science). Объем 0,63 п.л. Личный вклад автора 40 %.

3. Sentyurin V. V., Levitskiy O. A., Magdesieva T. V. Molecular design of ambipolar redox-active molecules II: closed-shell systems // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2020. – Т. 24. – С. 6–14. IF 7,27 (Web of Science). Объем 0,56 п.л. Личный вклад автора 40 %.

4. Sentyurin V. V., Levitskiy O. A., Magdesieva T. V. Molecular design of ambipolar redox-active open-shell molecules: Principles and implementations // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2020. – Т. 24. – С. 15–23. IF 7,27 (Web of Science). Объем 0,56 п.л. Личный вклад автора 40 %.

5. Levitskiy O. A., Sentyurin V. V., Magdesieva T. V. Twisting of diarylnitroxides: An efficient tool for redox tuning // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Т. 260. – С. 459–467. IF 6,90 (Web of Science). Объем 0,63 п.л. Личный вклад автора 30 %.

На автореферат поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью в области электрохимии и смешанно-валентных соединений, а также наличием публикаций в этой сфере исследования. Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на

соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

1. Синтезирован принципиально новый тип нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов, относящейся к классу II по классификации Робина-Дея (с несимметричным распределением спиновой плотности между редокс-центрами). Радикалы устойчивы как в кристаллической форме, так и в растворе, и представляют интерес как модели для изучения процессов внутримолекулярного переноса заряда.

2. Синтезирован первый представитель семейства смешанновалентных нейтральных аминильных бирадикалов, способный образовывать пять редокс-состояний.

3. Показано квантово-химически и доказано экспериментально, что новые радикалы относятся к достаточно редкому классу соединений с нарушением "Aufbau" принципа, которые могут найти применение для спинтроники: однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) по энергии ниже высшей дважды заполненной орбитали (ВЗМО).

4. Новые смешанновалентные радикалы демонстрируют амбиполярность, «панхроматическое» поглощение, редокс-переключаемую мультиплетность, поэтому они представляют интерес в качестве основы для функциональных материалов.

5. Синтезирована серия новых амбиполярных диарилнитроксильных радикалов, структура которых обеспечивает возможность динамической конформационной адаптации в соответствии с редокс-состоянием NO группы.

6. Впервые показано и доказано, что главным фактором, обеспечивающим существование радикалов в растворе, препятствуя их диспропорционированию, является кулоновское отталкивание между двумя электронами, заселяющими ВЗМО аниона, образующегося при восстановлении.

7. Установлена взаимосвязь между электрохимическим окном потенциалов ( $E_{Ox} - E_{Red}$ ) и распределением спиновой плотности в радикале. Это открывает возможность для интерпретации электрохимических данных в терминах «структура-свойство» и направленного дизайна новых радикалов с заданными свойствами.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку.

1. Принципиально новый тип нейтральной устойчивой спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов и бирадикалов может быть получен путем спиросочленения редокс-центров через тетракоординированный атом бора и дополнительной сшивки бифенильным мостиком.

2. Новые спиросочлененные аминильные радикалы могут быть получены из легко доступных замещенных ди(гидроксиариламино)бифенилов путем *one-pot* протокола.

3. Интересной особенностью новых радикалов является нарушение “Aufbau” принципа, когда однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) по энергии ниже высшей дважды заполненной орбитали (ВЗМО).

4. Динамическая стабилизация редокс-форм – путь к созданию амбиполярных диарил-нитроксильных радикалов.

5. Главным фактором, обеспечивающим существование радикалов в растворе, препятствуя их диспропорционированию, является кулоновское отталкивание между двумя электро-нами, заселяющими ВЗМО аниона, образующегося при восстановлении.

6. Между электрохимическим окном потенциалов ( $E_{Ox} - E_{Red}$ ) и распределением спиновой плотности в радикале существует принципиальная взаимосвязь.

На заседании 28.02.2024 года диссертационный совет принял решение присудить Сентюрину Вячеславу Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия» - 8, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» 16, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель совета, доктор химических наук, профессор, академик РАН

Белецкая И.П...

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.