

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сентюрин В.В. Вячеслава Владимировича “Дизайн и синтез ароматических редокс-активных радикалов, перспективных для устройств преобразования энергии”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Диссертационное исследование Сентюрин В.В. посвящено важной, интересной и актуальной области современной химии – созданию новых альтернативных источников энергии. Фундаментальное значение работы связано с пониманием причин существования радикалов в растворе. Практическое значение работы состоит в возможности создания материалов для различных устройств, например «бесполюсных» батарей на основе такого типа аминильных радикалов.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 181 наименование.

В литературном обзоре собрано и описано большинство известных на данный момент работ по C-, N-, O-, S-центрированным амбиполярным стабильным органическим радикалам и сделаны важные заключения. Кроме того, литературный обзор содержит раздел об основных путях стабилизации окислительно-восстановительных состояний в радикалах, а также раздел о симметричных проточных батареях на основе амбиполярных органических радикалов. Представленный обзор логически связан с проведенным диссертационным исследованием.

Обсуждение результатов логически разбито на пять разделов: молекулярный дизайн амбиполярных радикалов, смешанновалентные системы, динамическая стабилизация редокс состояний, «электрохимическое окно» в радикалах, тестирование новых амбиполярных радикалов в модельных устройствах.

Стоит отдельно отметить качество литературного обзора и обсуждения результатов. Автор писал по существу, стараясь четко и наглядно обсудить и объяснить факты и проблемы.

По результатам работы можно сделать впечатляющий вывод о том, что главным фактором, препятствующим диспропорционированию радикалов и обеспечивающим саму возможность их существования в растворе, является кулоновское отталкивание, возникающее при восстановлении, когда второй электрон заселяет ОЗМО. Более того, автору удалось даже доказать это утверждение. Кроме того, автору удалось синтезировать принципиально новый тип нейтральной спиро-сопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов. Такие радикалы могут быть полезны не только для создания материалов для различных устройств, но и для SOMO катализа. Причем, если разделить рацематы соответствующих боратных солей с помощью хиральных аминов (например, 1-фенил-1-аминоэтана или циклогександиамина), то полученные хиральные производные можно применять для асимметрического редокс катализа.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение и свойства полученных автором соединений надежно исследованы различными физико-химическими методами: спектроскопией ЯМР, ЭПР спектрометрией, электронной спектроскопией, циклической вольтамперометрией, масс-спектрометрией высокого разрешения. Для установления строения ключевых соединений проведен также рентгеноструктурный анализ.

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в четырех научных статьях, опубликованных в высокорейтинговых международных журналах, включая *Chemistry—A European Journal* и *Electrochimica Acta*. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Полученные Сентюриным В.В. результаты могут быть с успехом использованы в ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Автор утверждает, что использование полностью органических устройств хранения позволит перейти на использование полностью возобновляемого сырья. Однако непонятно, почему нельзя «возобновлять», то есть перерабатывать и снова использовать неорганические устройства?
2. Часть методов автор называет сокращениями на русском языке (например, ЯМР, ЭПР), а часть на английском (например, HRMS, UV-Vis). Лучше придерживаться единого формата.
3. Автор не рассматривает возможность олиго- и полимеризации для получения смешанновалентных нейтральных радикалов, которые будут способны образовывать, более чем 5 редокс состояний.
4. Работа написана очень аккуратно. В ней присутствует на удивление мало опечаток и неточных выражений.
  - а) К последним можно отнести выбор написания «дигрет-бутил». Традиционно числительно ди отделяется дефисом от части определяющей тип заместителя (ди-трет-бутил). В данном случае автор пишет слитно, но «трет» при этом пишет курсивом.
  - б) на странице 32 пропущен пробел между радикалов и 38-R.
  - в) на странице 70 метод масс-спектрометрии высокого разрешения записан из двух латинских и двух кириллических букв (HRMC).

Диссертация Сентюрин 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 г.

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,

Заведующий лабораторией № 103 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

Чусов Денис Александрович

08.02.2023

Контактные данные:

Телефон: +74991359291

Адрес электронной почты: chusov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
1.4.3 – «Органическая химия»

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Тел: +74991359291; e-mail: chusov@ineos.ac.ru

Подпись заведующего лабораторией № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН Чусова Д.А. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Кандидат химических наук, Гулакова Е.Н.