

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Сентюрин Вячеслава Владимировича «ДИЗАЙН И СИНТЕЗ АМБИПОЛЯРНЫХ РЕДОКС-АКТИВНЫХ РАДИКАЛОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Квалификационная работа Сентюрин В.В. посвящена разработке научно обоснованных принципов структурного дизайна и последующему направленному синтезу 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. Это очень интересное, яркое, современное направление химии органических соединений, которое в России развивается в МГУ имени М.В. Ломоносова, и новая диссертационная работа продолжает ее замечательные традиции. **Актуальность и практическая значимость** диссертационной работы обусловлена в первую очередь важностью разработки новых альтернативных источников энергии и создания «полностью органических» устройств хранения и превращения энергии для замены основанных на неорганических платформах, используемых в настоящее время. Несмотря на определенные успехи мировой науки в этом направлении в последние годы, конструирование редокс-активных и полупроводниковых материалов, образующих как минимум две устойчивые редокс-формы, остается масса нерешенных проблем в этой интенсивно развивающейся области органической химии, и, главное, неиспользованных возможностей, которые очень талантливо использовались Сентюриным В.В. для решения поставленных задач.

Научная новизна заключается в том, что в диссертационной работе предложены фундаментально-обоснованные принципы молекулярного дизайна амбиполярных структур, синтезирована новая серия амбиполярных диарилнитроксильных радикалов, предложен принципиально новый тип нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов, которые можно также рассматривать как «катион-радикалы с погашенным зарядом», и разработан синтетический подход к ним; показано с помощью DFT-расчетов и экспериментально доказано, что для новых аминильных радикалов характерно явление ОЗМО-ВЗМО орбитальной инверсии (SOMO-NOMO inversion); синтезирован первый пример нейтрального смешанно-валентного диаминильного бирадикала; определена физическая природа электрохимического окна в радикалах; на широкой серии радикалов впервые показана и доказана принципиальная взаимосвязь между электрохимическим окном потенциалов и распределением спиновой плотности в радикале; амбиполярные свойства новых соединений подтверждены экспериментально.

Практическая значимость работы определяется синтезом принципиально нового типа нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов и бирадикалов, которые обладают уникальными свойствами, важными для различных практических приложений, а также востребованы как перспективные модели для фундаментальных исследований процессов переноса электрона в живых системах. Важно

подчеркнуть, что нейтральные смешанно-валентные системы более устойчивы, чем распространенные ион-радикальные системы, которые получают и исследуют *in situ*.

В работе впервые 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). Причем радикалы устойчивы как в кристаллической форме, так и в растворе; и представляют интерес как модели для изучения процессов внутримолекулярного переноса заряда.

Особо следует отметить, что Сентюриным В.В. синтезирован первый представитель семейства смешанновалентных нейтральных аминильных бирадикалов, способный образовывать пять редокс-состояний. Важным результатом является предсказание квантово-химически и экспериментальное доказательство того, 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).

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

Одним из важнейших результатов является синтез серии новых амбиполярных диарилнитроксильных радикалов, структура которых обеспечивает возможность динамической конформационной адаптации в соответствии с редокс-состоянием NO группы. Интересно, что главным фактором, обеспечивающим существование радикалов в растворе, препятствуя их диспропорционированию, является кулоновское отталкивание между двумя электронами, заселяющими ВЗМО аниона, образующегося при восстановлении. Автором впервые установлена взаимосвязь между электрохимическим окном потенциалов и распределением спиновой плотности в радикале. Это открывает возможность для интерпретации электрохимических данных в терминах «структурасвойство» и направленного дизайна новых радикалов с заданными свойствами.

Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию органической химии.

Автор проявил высокую квалификацию и мастерство при разработке синтеза принципиально нового типа нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов. Особый интерес представляет синтез первого представителя семейства смешанновалентных нейтральных аминильных бирадикалов, способный образовывать пять редокс-состояний. Особенно следует отметить умелое сочетание различных физико-химических методов исследования синтезированных соединений, рентгено-структурного анализа, вольтамперометрии, ЭПР и других, позволяющих интерпретировать результаты на высоком уровне.

Настоящая диссертационная работа является примером тонкого направленного синтеза, а именно контролируемого и управляемого получения новых соединений с практически важными свойствами. Дизайн и стратегия предполагают выбор наиболее рационального пути среди многих при экономии ресурсов, она связана с определенной сложностью, непредсказуемостью, неожиданными трудностями, которые надо преодолеть,

нестандартными решениями. Повторюсь, что достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и достоверность сделанных выводов, является использование широкого ряда современных физико-химических методов.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые соединения. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором. Незначительное замечание связано только названием «электрохимическое окно», поскольку для конкретной молекулы наиболее часто используют термин «электрохимическая щель». «Окно» больше используют для дельты предельных потенциалов системы растворитель-фоновый электролит без присутствующих субстратов. В целом, автореферат оформлен блестяще, аккуратно, информативно, просто красиво эстетически, может служить примером для других.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3. – «Органическая химия» (по химическим наукам), а также 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. Таким образом, соискатель Сентюрин Вячеслав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Будникова Юлия Германовна

31.01.2024

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник,
Заведующая лабораторией
электрохимического синтеза
Место работы: Институт органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова – обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

8(843)279-53-35 (лаборатория ЭХС)

Факс: (8432)752253

Электронная почта: yulia@iorc.ru