



14.03.2022
№ 12104-158/2171-6

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор  Федерального государственного
бюджетного учреждения науки институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук
академик  М.П. Егоров

«17» марта 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Одинцова Данилы Сергеевича**
«Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9Н-тиоксантен-9-онового ряда»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Синтез и исследование физических свойств органических полимеров, в частности полиимидов, является важной частью современной химии и науки о материалах. Это связано с тем, что эти полиимиды, благодаря их полезным свойствам таким, как высокая механическая прочность и гибкость плёнок, совместимость с полупроводниковыми платформами, высокой термостабильностью и легкостью варьирования электронных свойств путем изменения структуры могут быть использованы в резистивных запоминающих устройствах и представляют интерес не только для фундаментальной науки, но и для ее практических приложений, например, в технике. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время полиимиды являются недостаточно исследованными соединениями. Поэтому, дальнейшее развитие методов получения новых электрохимически активных полиимидов, развитие представлений об их электрохимии и электронной структуре анион-радикалов соединений с тиоксантеновыми группами, а также создание и

тестирование модельных запоминающих устройств на основе полученных полиимидов определяет несомненную актуальность для физической химии и ее приложений работы Д.С. Одинцова.

Диссертационная работа Д.С. Одинцова является логической составной частью систематического исследования новых органических материалов с электрохимической активностью, успешно выполняемого в лаборатории электрохимически активных соединений и материалов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова.

Диссертационная работа Д.С. Одинцова изложена на 138 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав, содержащих обзор литературы, посвященного различным видам электронной памяти, описанию экспериментов, обсуждение результатов собственных исследований (главы 3-6), выводы, список цитируемой литературы, включающего 120 наименований, и приложение.

Во введении определена цель исследования, аргументированно обоснованы его актуальность и научная новизна.

Обзор литературы посвящен систематизации и анализу известных сведений, посвященных истории и современному состоянию дел в области разработки запоминающих устройств, в частности места полимерных материалов для создания электронных запоминающих устройств. Тема обзора очень интересна и может быть предметом отдельной публикации. Завершается обзор обоснованным выводом о необходимости дальнейшего развития использования соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в качестве пendantsных групп для последующего синтеза электроактивных полиимидов. К сожалению, в обзоре отсутствуют данные последних лет по этой теме, в обзоре приведены одна-две статьи 2015-2020 годов. Между тем эта область химии развивается очень активно, и каждый год появляется ряд очень интересных работ в этой области.

Вторая глава диссертации – Экспериментальная часть – содержит методики синтеза новых мономеров, тиоксантениевых солей и полимеров.

Наиболее важной частью диссертации являются физико-химические исследования полученных продуктов, включающие термогравиметрический анализ, гелепроникающую хроматографию, электрохимические эксперименты, спектроэлектрохимические исследования и изготовление модельных ячеек резистивной памяти.

Главы 3-6 работы посвящены изложению и обсуждению результатов, полученных Д.С. Одинцовым. Д.С. Одинцовым получены 2-[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он, его *S,S*-оксидные производные, 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он и его *S,S*-диоксид и исследованы их электрохимические и спектроэлектрохимические свойства; синтезированы полиимиды с пendantsными группами 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда; изучено электрохимическое восстановление гексафторфосфатов 2,4-диметил(диэтил)-9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-9*H*-тиоксантения и 2,4-диметил(диэтил)-9*H*-тиоксантен-9-онов. К наиболее значимым достижениям работы Д.С. Одинцова можно отнести следующее:

– Синтез новых термостойких полиимидов с пendantsными группами на основе 9*H*-тиоксантен-9-она и его *S,S*-диоксида и исследование их с помощью циклической вольтамперометрии, которое показало, что эти полимеры способны к обратимому переносу электронов при низких отрицательных потенциалах, величины которых могут варьироваться природой пendantsных групп, причем образование анион-радикальных состояний происходит в пendantsных группах внутри полиимидного слоя.

– Методом 3D UV-Vis-NIR спектроэлектрохимии установлено, что скорость окисления дианиона 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она *S,S*-диоксида намного выше, чем скорость диспропорционирования его анион-радикала, что объясняет отсутствие ожидаемого образования дианионных состояний в *S,S*-диоксидной пendantsной группе в слое соответствующего полиимида.

– С помощью метода циклической вольтамперометрии установлено, что электрохимическое восстановление гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-

гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантения, которые могут быть использованы как исходные молекулы пendants групп, обладающих положительным зарядом, является одноэлектронным необратимым процессом с быстрым разрывом связи C-S и образованием соответствующих 9*H*-тиоксантен-9-онов.

- Установлено, что 9*H*-тиоксантен-9-оны, их S-оксиды и S,S-диоксиды обладают перспективными физико-химическими свойствами - высокой термической устойчивостью, низкими потенциалами электрохимического восстановления с сохранением одноэлектронной природы и обратимого характера его первой стадии.

- На основе синтезированных полиимидов были изготовлены модельные запоминающие устройства, которые продемонстрировали OFF/ON переключения с низким вольтажом и энергонезависимым WORM-поведением с достаточно низким шумом.

Достоверность результатов и обоснованность выводов, адекватно отражающих основное содержание диссертационной работы Д.С. Одинцова, не вызывают сомнений.

В работе имеются отдельные недостатки.

1. К сожалению, в тексте автореферата и диссертации слишком много сокращений, которые затрудняют их чтение и отвлекают читателя их поиском.

2. Ссылки на литературные данные в автореферате запутывают читателя в понимании принадлежности приводимых данных к известным ранее или полученным диссертантом. В автореферате есть ряд неудачных выражений, например, на стр. 14 «Между тем, Th(O)SO₂ [2] и антрахиноновая пendants группы при ЭХВ показали последовательный перенос двух электронов с образованием дианионов при высоких потенциалах (рис. 4 b, d)»; функциональные группы не могут образовывать анионы.

3. Количество сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C в соединениях **1a**, **2a**, **2c**, **2d** не соответствует вычисленным данным.

4. В списке литературы ссылки на русскоязычные журналы часто даны на их англоязычные версии; в тексте диссертации ссылки появляются не по порядку.

Однако отмеченные недочеты носят непринципиальный характер и не снижают достоинства представленной работы.

Результаты диссертационной работы Д.С. Одинцова могут быть использованы в научных организациях, занимающихся изучением электрохимически активных полимеров и их применением в различных устройствах – Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, НИИ физической органической химии ЮФУ, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Московском, Санкт-Петербургском, Уральском, Казанском, Иркутском, Воронежском государственных университетах.

Содержание диссертации Д.С. Одинцова опубликовано в пяти статьях в российских и международных журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных результатов, и тезисах четырех докладов на отечественных научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа Даниила Сергеевича Одинцова является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по синтезу и изучению свойств новых электрохимически активных полиимидов с пendantsными группами на основе соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда. По объему и качеству проведенного эксперимента, новизне и оригинальности полученных результатов и высокому научному уровню их обсуждения диссертация соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук,

установленным ВАК РФ в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426, а ее автор Данила Сергеевич Одинцов заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Отзыв обсужден на заседании коллоквиума лаборатории полисераазотистых гетероциклов № 31 ФГБУН ИОХ РАН (протокол № 25 от 9 марта 2022 г.).

Отзыв составил заведующий Лабораторией полисераазотистых гетероциклов Федерального государственного бюджетного учреждения науки институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук, профессор

О.А. Ракитин

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
Ленинский проспект 47, Москва, 119991
тел. (499) 1355327 e-mail: orakitin@ioc.ac.ru

Подпись зав. лаб. № 31 д.х.н., проф. О. А. Ракитина заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



И. К. Коршевец