

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ ОДИНЦОВА ДАНИЛЫ СЕРГЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 апреля 2022 года № 7

О присуждении Одинцову Даниле Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 15.02.2022 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Одинцов Данила Сергеевич, 16 мая 1992 года рождения, в 2014 году окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 020101 «Химия». В период подготовки диссертации с августа 2017 г. по настоящее время Одинцов Данила Сергеевич обучается в очной аспирантуре НИОХ СО РАН. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории электрохимически активных соединений и материалов НИОХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории электрохимически активных соединений и материалов НИОХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук Шундрин Леонид Анатольевич, работает в НИОХ СО РАН в должности заведующего Лабораторией электрохимически активных соединений и материалов.

Официальные оппоненты:

Короткова Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, профессор отделения химической инженерии;

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук, ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН», г. Новосибирск, заведующий Лабораторией ионики твердого тела,

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского Российской академии наук», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном директором института, доктором химических наук, академиком РАН Егоровым Михаилом Петровичем, составленным доктором химических наук, профессором РАН Ракитиным Олегом Алексеевичем, указала, что диссертационная работа Д.С. Одинцова на тему «Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, научной

новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Одинцов Данила Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

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

Соискатель имеет 5 опубликованных работ по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных работ составляет 36 стр. (4,5 печ. л.), личный вклад автора – 2,7 печ. л. Недостоверные сведения об опубликованных автором диссертации работах отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1) Shundrina I.K., **Odintsov D.S.**, Os'kina I.A., Irtegorova I.G., Shundrin L.A. Synthesis, Electrochemical reduction and radical anions of 2-{[bis(4-amino(nitro)phenyl)]aminomethyl}-9H-thioxanthene-9-one derivatives // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – V. 2018, №. 26. – P. 3471-3480.

2) Shundrin L.A., Avrorov P.A., Irtegorova I.G., **Odintsov D.S.**, Poveshchenko A.F. Electrochemical reduction of 2,4-dimethyl(diethyl)-9-oxo-10-(4-heptoxyphenyl)-9H-thioxanthenium hexafluorophosphates and 2,4-dimethyl(diethyl)-9H-thioxanthene-9-ones // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2018. – V. 31. – №. 9. – e3853.

3) **Odintsov D.S.**, Shundrina I.K., Oskina I.A., Oleynik I.V., Beckmann J., Shundrin L.A. Ambipolarpolyimides with pendant groups based on 9H-thioxanthene-9-one derivatives: synthesis, thermostability, electrochemical and electrochromic properties // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 11. – №. 12. – P. 2243-2251.

4) **Odintsov D.S.**, Shundrina I.K., Gorbunov D.E., Oleynik I.V., Gritsan N.P., Beckmann J., Shundrin L.A. Spectroelectrochemical study of the reduction of 2-methyl-9H-thioxanthene-9-one and its S,S-dioxide and electronicabsorption spectra of their molecular ions // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – №. 23. – P. 26940-26947.

5) Кручинин В.Н., **Одинцов Д.С.**, Шундрин Л.А., Шундрина И.К., Рыхлицкий, С.В., Гриценко В.А. Оптические и электрохромные свойства тонких плёнок амбиполярных полиимидов спендантными группами на основе производных тиоксантена // Оптика и спектроскопия –2021. – Т. 139. – №. 11. – С. 1393-1399.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило четыре отзыва. Все отзывы положительные, три – с замечаниями. Отзывы поступили от:

д.х.н., профессора Пестова Сергея Михайловича, профессора кафедры физической химии имени Сыркина Я.К. Института тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова МИРЭА – Российский технологический университет;

д.х.н. Шестопалова Михаила Александровича, заведующего Лабораторией биологически активных неорганических соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН;

к.х.н. Казанцева Максима Сергеевича, заведующего Лабораторией органической электроники ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»;

к.х.н. Громовой Марии Александровны, научного сотрудника Лаборатории медицинской химии ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»;

Замечания к автореферату носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к терминологии, способам представления экспериментальных данных и интерпретации полученных результатов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Одинцова Даниила Сергеевича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области физической химии и электрохимии, подтверждается наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложены и обоснованы механизмы электрохимического восстановления пendantsных групп 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в составе соответствующих полиимидов;

установлены значения молярных коэффициентов поглощения соответствующих анион-радикалов и дианионов, а также константы скорости происходящих в полимерном слое электрохимических и неэлектрохимических процессов;

впервые исследованы электрохимические свойства новых мономеров и полимеров методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе и твердотельного ЦВА, определены потенциалы окислительно-восстановительных переходов;

исследованы спектроэлектрохимические свойства прекурсоров пendantsных групп и соответствующих полиимидов;

разработаны методики получения нанослоев полиимидов в насыщенных парах растворителя методом *spin-coating* на Si и ИТО-подложках, с помощью модифицированного прибора Mini-spin.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано, что использование в качестве пendantsных групп соединений тиоксантенонового ряда вносит положительный вклад в характеристики модельных запоминающих устройств и открывает широкие возможности для получения новых полимерных структур с перспективой создания универсальной ячейки памяти;

установлена взаимосвязь между структурой полиимидов и вольт-амперными характеристиками ячеек памяти;

изучено строение и электронная структура анион-радикалов тиоксантенонового ряда, **получены данные** об их термической стабильности и поведении в полимерном слое;

изучены окислительно-восстановительные свойства и ширины запрещенных зон для новых электроактивных полиимидов;

показана возможность использования полученных полиимидов в качестве материалов для резистивных запоминающих устройств;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методики синтеза новых полиимидных структур;

поставлена методика определения молярных коэффициентов поглощения анион-радикалов и молекулярных ионов методом с применением оптически прозрачного электрода, для чего была *разработана и изготовлена* специальная спектроэлектрохимическая ячейка с оптически прозрачным электродом;

установлено, что введение в структуру полимера тиоксантеновых пendants групп вносит существенный вклад в электрохимические и оптические свойства полимеров, но незначительно влияет на физико-химические свойства (температура стеклования, температура разложения, молекулярный вес, способность к пленкообразованию), благодаря чему становится возможной «настройка» желаемых физико-химических свойств путем варьирования соотношения пendants групп или донорных и акцепторных блоков;

впервые получены электроактивные полиимиды с пendants группами на основе соединений тиоксантенового ряда, которые ранее не использовались в качестве электроноакцепторных пendants групп;

впервые исследовано электрохимическое восстановление ряда солей гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил)тиоксантия, катионы которых могут быть прекурсорами пendants групп, обладающих положительным зарядом. Показано, что первая стадия электрохимического восстановления катионов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диметил(диэтил)тиоксантия представляет собой одноэлектронный процесс, необратимость которого вызвана быстрым разрывом связи C-S с образованием соответствующих 9Н-тиоксантен-9,12-онов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные данные получены комплексом современных физико-химических методов анализа, согласуются между собой и воспроизводимы, эксперименты спланированы и проведены на высоком методическом уровне. Публикации в рецензируемых журналах, в том числе в ведущих международных изданиях, показывают признание достоверности полученных результатов научным сообществом.

Личный вклад соискателя.

Соискатель лично принимал участие в постановке задач данной работы, обсуждении результатов. Большая часть экспериментальной работы, описанной в диссертационной работе, проделана лично автором: синтез целевых полимеров, все измерения методом ЦВА, ЭПР-спектроскопии в сочетании со стационарным электролизом, а также термогравиметрические и 3D UV-Vis-NIR спектроэлектрохимические эксперименты. Автором лично выполнена постановка методики измерения молярных коэффициентов поглощения молекулярных ионов с применением оптически прозрачного электрода, разработана и успешно апробирована специальная насадка для нанесения тонких слоёв полимеров на кремниевые пластины и стеклянные ИТО-электроды методом центрифугирования в парах растворителя. Все описанные в работе квантово-химические расчеты выполнены лично автором. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: не объяснен сложный вид спектров ЭПР анион-радикалов, не указано, сколько протонов учитывалось при моделировании этих спектров, не указан также способ учета магнитной анизотропии.

Соискатель Одинцов Д.С. согласился и со сделанными замечаниями и пояснил, что значения констант сверхтонкого расщепления и методы расчетов приведены в диссертации.

На заседании 20 апреля 2022 г., протокол № 7, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование электрохимически активных

мономеров и полимеров с пendantsными группами на основе соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда, которое является важной научной задачей и существенно расширяет знания об электронной структуре и свойствах соответствующих анион-радикалов, а также способствует созданию на основе полученных материалов модельных прототипов устройств резистивной памяти, присудить Одинцову Даниле Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 14 (четырнадцать) докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени 25 – (двадцать пять), против – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

20 апреля 2022 г.

