ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Фараонова Максима Алексеевича

«КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ: СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»,

представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности

1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа посвящена разработке подходов к получению комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов как компонентов магнитно-активных материалов с расширенным диапазоном поглощения света.

Работа представляет собой актуальное и перспективное исследование в области создания новых магнитно-активных материалов, что особенно значимо в эпоху быстрой цифровизации и роста объёмов данных. В новых условиях традиционные неорганические магнитные материалы сталкиваются с серьёзными ограничениями: их производство затратно, они содержат редкие элементы, а возможности миниатюризации практически исчерпаны. В этой связи разработка координационных соединений металлов с анионами аннелированных порфиразинов выглядит многообещающим направлением, способным преодолеть существующие технологические барьеры. В работе не только предложены эффективные подходы к синтезу таких комплексов, но и проведено всестороннее изучение их состава, строения и физико-химических свойств. Особое внимание уделено выявлению взаимосвязи между структурными особенностями соединений и их функциональными характеристиками, включая расширенный профиль поглощения. Полученные автором результаты открывают новые возможности для разработки полифункциональных материалов, сочетающих магнитные свойства с оптической активностью и другими практически значимыми характеристиками. Такие материалы могут найти применение в самых разных областях — от высокоплотной памяти до оптических ограничителей и поглотителей тепла.

В результате выполнения работы автором впервые осуществлено системное изучение структурно охарактеризованных анионных форм аннелированных порфиразинов, которые ранее были крайне слабо представлены в научной литературе. Разработана комплексная методология синтеза комплексов с восстановленным порфиразиновым лигандом, включая гетероби- и полиметаллические аксиальные комплексы со связями металл-металл и координацией мезо-атома азота порфиразина на металл. Для ряда комплексов проведены квантово-химические расчёты, углубившие понимание их электронного строения. Выявлены взаимосвязи между строением исходного макрогетероцикла и физико-химическими свойствами образующихся анионных комплексов. Продемонстрирована возможность управления супрамолекулярной организацией анионов порфиразинов посредством кристаллохимического дизайна. Особое внимание уделено исследованию влияния заселения дополнительными электронами НСМО порфиразина: установлено, что степень восстановления лиганда напрямую определяет структурную деформацию порфиразинового кольца. Показано, что одноэлектронное восстановление приводит к образованию парамагнитных анион-радикалов, а при восстановлении комплексов с парамагнитным металлом возникают системы с двумя парамагнитными центрами и различным характером магнитного обмена (антиферро- или ферромагнитным). Экспериментально подтверждена возможность формирования полиметаллических координационных соединений с координацией мезо-атома азота. Выявлена корреляция между зарядовым состоянием лиганда, его молекулярной структурой и спектральными характеристиками комплексов. Кроме того, продемонстрирована возможность управлять оптическими свойствами соединений – в частности, смещать поглощение в низкоэнергетическую область вплоть до 1700 нм – путём варьирования природы лиганда, противокатиона и супрамолекулярной организации макроциклов.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о функционально активных координационных соединениях с анионами аннелированных порфиразинов, обладающих магнитными и оптическими свойствами. В ходе исследования получены принципиально новые знания о строении, свойствах и реакционной способности анионных форм порфиразинов, а также выявлены закономерности, позволяющие целенаправленно настраивать их оптические и магнитные характеристики. Разработанные методы синтеза и принципы кристаллохимического дизайна существенно расширяют возможности модификации физико-химических свойств макрогетероциклов и могут быть применены к другим классам полисопряжённых соединений.

С прикладной точки зрения особую ценность представляют комплексы с интенсивным поглощением в видимом диапазоне и ближней ИК-области (до 1700 нм), перспективные для использования в телекоммуникационных технологиях. Обнаруженная возможность управления переходом соединений из парамагнитного состояния в диамагнитное открывает пути к созданию чувствительных сенсоров и датчиков. Гетероядерные комплексы с аксиальной координацией, содержащие слабую связь металл-металл, могут найти применение в катализе, а способность макрогетероциклов к структурной модификации делает их активными фотокатализаторами. Кроме того, полученные соединения служат строительными блоками для конструирования сложных супрамолекулярных систем с заданными функциональными свойствами.

Достоверность результатов подтверждается применением взаимодополняющих современных физико-химических методов: элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, магнетохимических измерений, спектроскопии ЭПР в X-диапазоне, а также квантово-химических расчётов, что обеспечивает комплексную верификацию состава, строения и свойств полученных соединений.

Работа выглядит завершённым исследованием, которое прошло независимую экспертизу при рецензировании 25 статей, которые были опубликованы по теме диссертации (New Journal of Chemistry - 5 публикаций; Dalton Transactions - 3 публикации; Inorganic Chemistry - 3 публикации; European Journal of Inorganic Chemistry - 3 публикации; Dyes and Pigments - 2 публикации; Chemistry – A European Journal - 1 публикация и другие).

В целом диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а диссертант Фараонов Максим Алексеевич заслуживает присвоения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Кинжалов Михаил Андреевич, доктор химических наук, профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербургский государственный университет
Адрес места работы: кафедра физической органической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф.
Контактные данные: Тел.: +7 (953) 174-91-74; e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Бокач Надежда Арсеньевна профессор РАН, доктор химических наук, профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербургский государственный университет
Адрес места работы: кафедра физической органической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф.
Контактные данные: Тел. +7 (905) 218-52-54; e-mail: n.bokach@spbu.ru

Личную подпись
М.А. Кинжалова, Н.А. Бокач
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №2
И.И. Константинова
13.11.2025