ОТЗЫВ
официального оппонента
по диссертации **Фараонова Максима Алексеевича**
«Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства»,
представленной к защите на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки)

Развитие современного общества в значительной мере связано с развитием химии как базы для создания новых веществ и материалов с заданными свойствами, что делает ее неразрывно связанной с материаловедением и рядом областей физики, в частности, с областью молекулярного магнетизма – одним из самых интенсивно развивающихся междисциплинарных научных направлений. В его задачи входит создание магнитных материалов из отдельно взятых молекул или ионов. Эта проблема может решаться с использованием органической и координационной химии в плане широчайших возможностей варьирования строения исходных компонентов и синтетических условий при получении конечных продуктов (комплексы диа- и парамагнитных ионов металлов, органические парамагнетики, комплексы металлов с ними и пр.).

Порфирины, фталоцианины, порфиразины – класс макрогетероциклических соединений с огромными возможностями их функционализации и, соответственно, направленным изменением физико-химических свойств. Благодаря этому они давно и успешно используются промышленности и остаются перспективными для создания на их основе компонентов новых супрамолекулярных и гибридных материалов. Тем более, что новые возможности в получении магнитноактивных соединений открываются с развитием химии катион-радикальных солей и анионных комплексов металлов на основе данных макрогетероциклов.

Но до получения материалов, необходимо проведение всестороннего систематического исследования для выявления зависимостей между способом получения, строением и свойствами соединений.

В связи с этим, проведенное Максимом Алексеевичем Фараоновым исследование по разработке подходов к синтезу анион-радикальных солей и комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов как компонентов магнитноактивных материалов с расширенным профилем поглощения, систематическое исследование их строения и физико-

химических свойств по выявлению взаимосвязи между ними, *несомненно актуально.*

По направленности исследования и содержанию диссертация М.А. Фараонова полностью *соответствует паспорту специальности* 1.4.1 – Неорганическая химия в части пп. 1-3 и 5-7.

Порядок изложения материала в диссертации классический. Во *Введении* обосновывается актуальность исследования, формулируются основная цель работы и задачи, необходимые для ее достижения.

Далее следует *Литературный обзор* (Глава 1), в котором рассматриваются Литературный обзор (Глава 1) посвящен методам синтеза и свойствам аннелированных порфиразинов. Рассмотрены особенности кристаллических структур и свойств соединений с окисленными и восстановленными формами фталоцианинов, а также гомо- и гетерометаллических комплексов макрогетероциклов.

Отмечается, что анионы металломакрогетероциклов исследовались недостаточно, по-видимому, из-за сложностей их получения и, соответственно, систематического и комплексного исследования анионов аннелированных порфиразинов проведено не было. Это стало основанием для выбора объектов исследования и сформулировать цель работы как разработку подходов к получению анионов порфиразинов, гетероби- и полиметаллических аксиальных и периферийных комплексов металлопорфиразинов как компонентов магнитно-активных материалов, поглощающих в видимой и ближней ИК-области.

Вторая глава посвящена описанию использованных в данном исследовании реактивов, материалов, оборудования и физико-химических методов. Приведены методики синтеза описываемых далее соединений, описаны способы получения их в виде кристаллов, данные РСА (кристаллографические характеристики и детали экспериментов, все про $T < 150$ K) и ИК-спектроскопии; для синтезированных стартовых соединений приводятся также данные элементного анализа и ЭСП. *Необычно то, что в приведенных методиках выход целевого продукта приведен только в процентах.*

Следует отметить, что в связи со сложностью синтетических методик – проведение работ в инертной атмосфере из-за чувствительности соединений к кислороду воздуха и влаге, такой метод как РФА для контроля фазовой чистоты соединений не использовался, а однородность партии кристаллов

проверялась путем определения параметров элементарной ячейки для нескольких представителей из одного образца.

Всего получено 69 новых соединений, которые были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов (РСА, УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопия, магнетохимия, квантово-химические расчеты).

М.А. Фараонов разделил все изученные соединения на три группы и, соответственно, в последующих трех главах по каждой из групп анализируются полученные результаты.

Так в *Главе 3* рассмотрены данные по анион-радикальным солям бензоаннелированных порфиразинов (более 20 соединений). Автором разработан универсальный подход к получению таких соединений путем одноэлектронного восстановления исходного металл-содержащего макроцикла в присутствии органических катионов или краун-эфиров. Изучение строения полученных соединений показало, что в образующихся анион-радикалах и дианионах наблюдается изменение длин связей в окружении N_{meso} атомов азота $\{C–N_{meso}–C\}$: одна их связей удлиняется, а другая – укорачивается. Отмечено, что эта разница в длинах связей в двукратно-восстановленных макроциклах почти на порядок выше, чем в анион-радикалах.

Продемонстрирована связь размера иона металла со степенью искажения макроцикла, а также при введении по периферии макроцикла объемных заместителей.

Кроме того, учитывая, что расстояния между атомами N в полости макроцикла немного меньше 4 Å, то размещение иона металла в полости без нарушения плоскостности макроцикла должно реализоваться при длине связи M–N менее 2 Å и отсутствии аксиально координированных лигандов, что мы наблюдаем для Cu(II) и Ni(II). В остальных случаях ион металла выходит из плоскости макроцикла и может искажаться. Причем дополнительно координированный ион Cl^- "вытягивает" из плоскости цикла даже небольшой ион Ga(III), оставляя сам макроцикл плоским.

Отмечено, что в случае плоских (металло)макроциклов и плоских катионов в структурах наблюдается чередование анионных и катионных слоев, тогда как в случае объемных катионов анионы формируют каналы, в которых и располагаются катионы.

Увеличение размера иона металла и/или наличие 5-координированных ионов $\{M^{IV}(O)\}$ способствует образованию в структурах димеров с π-π-

взаимодействиям между параллельно расположенными макроциклами. В случае 6-координированных ионов металла стэкинг-взаимодействия реализуются только между периферическими фрагментами макроциклов.

Такие особенности укладки анион-радикалов и наличие в ряде соединений парамагнитных ионов металла определяет их магнитные свойства и параметры спектров ЭПР, в том числе и их температурную зависимость.

Показано, что по сравнению с исходным макроциклом образование его анион-радикалов сопровождается сдвигом полос в ИК-спектрах в сторону меньших волновых чисел и появлением новой интенсивной полосы в ближней ИК-области; в УФ-спектрах положение Q-линии смещается в коротковолновую область. Причем в зависимости от металла-комплексообразователя смещение может достигать 60 нм.

Продемонстрирована возможность варьирования параметров обменных взаимодействий и интервала поглощения света при смене катионов и модификации макроцикла.

Соединения, рассмотренные в *Главе 4* (Анионные соединения замещенных фталоцианинов и гетероаннелированных порфиразинов), близки к описанным в Главе 3.

Как показал автор, дальнейшее восстановление фталоцианина и нафталоцианина – получение 4-зарядных анионов оказалось возможным только для макроциклов с акцепторными заместителями.

На примере комплексов Cu(II) с анион-радикалом фталоцианина, содержащим на периферии различное число атомов фтора показано, что повышение акцепторных свойств макроцикла сопровождается увеличением степени переноса электронной плотности с ядра макроцикла на периферию и ослаблением внутримолекулярного взаимодействия металл-радикал.

Расширение π-системы макроцикла за счет аннелирования дополнительных циклов по периферии и, соответственно, увеличения его размеров способствует усилению π-π-взаимодействия между макроциклами. В случае акцепторных заместителей (атомов F или Cl) это приводит к формированию в структурах стопок из анион-радикалов макроциклов, в которых они немного сдвинуты друг относительно друга, что характерно для плоских радикальных систем.

При изучении восстановления тетрапиразинопорфиразинов также показана возможность получения макроциклов как в виде анион-радикалов, так и дианионов.

В результате магнетохимических исследований удалось показать, что при восстановлении комплексов порфиразинов с парамагнитными ионами металлов образуется бирадикал, содержащий неспаренные электроны и на лиганде, и на металле. Поскольку магнитные взаимодействия между макроциклами обуславливаются взаимодействием их π-систем, то, как было показано М.А. Фараоновым, варьирование катионов позволяет управлять как упаковкой макроциклов, так и типом магнитного взаимодействия между ними.

Как уже отмечалось, восстановление макроциклического лиганда существенно модифицирует его электронный спектр поглощения (ЭСП) макроцикла. Так, восстановление фталоцианина и тетрапиразинопорфиразина сопровождается сдвигом Q-полосы в спектре по сравнению с исходным макроциклом в коротковолновую область, этот сдвиг зависит от металла-комплексообразователя, что позволяет управлять поглощением интервале более 100 нм. Продемонстрировано, что комплексы анионных порфиразинов за счет модификации макроцикла и варьирования катионной части обеспечивают поглощают практически во всем видимом диапазоне, а также в ближней области ИК спектра вплоть до 1700 нм.

В *Главе 5* на примере взаимодействия фталоцианина и нафталоцианина олова(II) с различными диенильными комплексами переходных металлов продемонстрирована возможность получения гетерометаллических комплексов со связью металл-металл и комплексов с координацией металлом мезо-атома азота порфиразина. Несмотря на явную возможность влиять на электронную структуру порфиразина и менять тем самым его свойства при введении в молекулу комплекса дополнительных атомов металлов, имеющиеся в литературе данные по подобным соединениям крайне ограничены. Разработанные подходы к синтезу существенно расширяют возможности получения координационных соединений на основе порфиразинов.

Во всех описанных соединениях расстояние Sn–M варьируется в пределах 2.50–2.76 Å. При этом длина связи Sn–N сокращается и уменьшается расстояние от атома Sn до плоскости макроцикла уменьшается, т.е. комплексы становятся более устойчивыми. Особенностью этих соединений служит образование в кристаллических структурах (при

отсутствии объемных катионов) димеров с достаточно короткими расстояниями между плоскостями макроциклических анион-радикалов и, соответственно, сильными обменными взаимодействиями между ними. Это также отражается и в оптических свойствах. Особый интерес представляют магнитноактивные комплексы, содержащие 2 и более парамагнитных центра.

Оценивая работу в целом, следует отметить ее несомненную *научную новизну*, заключающуюся в разработке и реализации оригинальных синтетических подходов к получению анионных форм аннелированных порфиразинов, которые ранее практически не были исследованы. Полученные данные стали основой для последующей разработки способов получения комплексов с восстановленным порфиразиновым лигандом, гетероби- и полиметаллических аксиальных комплексов металлопорфиразинов со связью металл-металл и комплексов с координацией мезо-атома азота порфиразина ионом металла. Для всех соединений найдены условия выделения образующихся комплексов в виде кристаллов, что позволило однозначно установить их строение, обосновать различия в магнитных и оптических свойствах и выявить закономерности их изменений.

Научная и практическая значимость и ценность полученных соискателем результатов определяется уникальностью и систематичностью исследования представительной группы оптически- и магнитноактивных комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов, которое позволило выявить корреляции между составом, строением и физико-химическими свойствами этих соединений. Результаты проведенного исследования *можно квалифицировать как научное достижение и существенный вклад в развитие* неорганической и координационной химии макроциклов, а также как получение новых соединений, перспективных для области создания на их основе материалов, сочетающих магнитную активность с интенсивным поглощением в широком спектральном диапазоне.

Существенных замечаний по работе нет. Но хотелось бы получить ответ на ряд вопросов.

1) В приведенных методиках выход целевого продукта приведен только в процентах – сколько это будет в миллиграммах?

2) Какова причина сокращения длин связей Sn^{II}–N при образовании гетерометаллических комплексов (2.13–2.21 Å) по сравнению с монометаллическими (2.25–2.28 Å);

3) Каковы особенности химических процессов при образовании гетерометаллических комплексов Fe(II) (соединения 57-59, 61) с использованием карбонила Fe(I) – $[CpFe(CO)_2]_2$?

4) Все соединения получали в инертной атмосфере – каковы реальные перспективы их практического использования?

В целом, диссертация М.А. Фараонова является научно-квалификационной работой, в которой сформировано *новое научное направление* – создание магнитноактивных комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов с выраженным поглощением в ближней ИК-области как основы для создания полифункциональных материалов с настраиваемыми свойствами.

Нельзя не отметить, что в целом текст диссертации и, соответственно, автореферата *относительно* хорошо выверен, прекрасно иллюстрирован (139 рисунков, 12 схем и 30 таблиц). Сложность при прочтении представляет огромное и очень подробное изложение всех физико-химических свойств исследованных соединений. Содержание автореферата полностью соответствует тексту диссертации.

Обоснованность научных положений, выводов, сформулированных в диссертации, и их достоверность обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов и согласованностью полученных данных.

Основные результаты исследования были представлены и обсуждались на многочисленных престижных российских и международных конференциях. Они вошли в 25 статей, опубликованных в ведущих высокорейтинговых рецензируемых изданиях, что свидетельствует о признании их научным сообществом.

Заключение

Диссертация *Максима Алексеевича Фараонова «Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства»* по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, а также по важности полученных результатов соответствует требованиям, изложенным в пп. 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., а её автор, *Максим Алексеевич*

Фараонов, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Романенко Галина Владиславовна

10.11.2025

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), главный научный сотрудник, лаборатория многоспиновых координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а.

Контактный телефон: 8(383)3331945 (раб.), +7-9139188190 (моб.)
e-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Подпись Романенко Г.В. заверяю
заведующий отделом кадров МТЦ СО РАН Е.Е. Позднякова
10.11.2025

ОТДЕЛ КАДРОВ

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации **Фараонова Максима Алексеевича «Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства»,** представленной к защите на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки)

Фамилия, имя, отчество	Романенко Галина Владиславовна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)
Ученое звание	-
Должность, структурное подразделение	Главный научный сотрудник, лаборатория многоспиновых координационных соединений
Полное наименование Организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МТЦ СО РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а
Веб-сайт	https://www.tomo.nsc.ru/
Телефон	+(383)3331945; +79139188190
Адрес электронной почты оппонента	romanenko@tomo.nsc.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях за последние пять лет по тематике диссертации (не более 15 публикаций)	1. Zayakin, I. A., Romanenko, G. V., Korlyukov, A. A., Tretyakov, E. V. "Silver Instead of Gold in Nitronyl Nitroxide Chemistry". *Organometallics*, **2025**, V. 44, № 7, P. 892–898. DOI: 10.1021/acs.organomet.5c00042. 2. Tolstikov, S. E., Kolesnikov, A. E., Smirnova, K. A., Letyagin, G. A., Bogomyakov, A. S., Romanenko, G. V., Ovcharenko, V. I. "Heterospin Molecular Complexes of $Cu(hfac)_2$ with Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxides: Peculiarities of Structure and Magnetic Properties". *New J. Chem.*, **2025**, V. 49, № 18, P. 7655–7660. DOI: 10.1039/D5NJ00967G. 3. Letyagin, G. A., Chernavin, P. A., Maryunina, K. Yu., Tolstikov, S. E., Tretyakov, E. V., Romanenko, G. V., Bogomyakov, A. S. "Specific Features of the Spin Density Distribution and Magnetic Properties in a Series of Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxides: A Magnetochemical and Quantum Chemical Study". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2025**, V. 27, № 23, P. 12274–12283. DOI: 10.1039/D5CP01102G. 4. Kudryavtseva, E. N., Tretyakov, E. V., Gomila, R. M., Frontera, A., Dmitriev, A. A., Gritsan, N. P., Xia, D., Efimov, N. N., Petunin, P. V., Postnikov, P. S.,

	Romanenko, G. V., Kukushkin, V. Yu. "Halogen Bonding Promotes Ferromagnetic Exchange in Nitronyl Nitroxide Radicals: A Quantitative Analysis". *Materials Chemistry and Physics*, **2025**, V. 332, Art. ID: 130252. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.130252. 5. Efanov, D. E., Tolstikov, S. E., Romanenko, G. V., Letyagin, G. A., Smirnova, K. A., Chernavin, P. A., Veber, S. L., Romashev, N. F., Osik, N. A., Bogomyakov, A. S. "Stable Anion Radicals Based on a Triazole-Fused Furazano[3,4- b]Pyrazine Scaffold". *New J. Chem.*, **2025**, V. 49, № 10, P. 3869–3876. DOI: 10.1039/D4NJ05188B. 6. Cherkasova, A. V., Romanenko, G. V., Cherkasov, A. V., Fukin, G. K., Bogomyakov, A. S., Martyanov, K. A., Bubnov, M. P., Kuropatov, V. A. "Tellurium and Nickel Homobinuclear Metallamacrocycles Based on the Redox-Active Dioxolene Ligands". *Polyhedron*, **2025**, V. 268, Art. ID: 117385. DOI: 10.1016/j.poly.2024.117385. 7. Smirnova, K. A., Golomolzina, I. V., Romanenko, G. V., Fokin, S. V., Tolstikov, S. E., Letyagin, G. A., Chernavin, P. A., Bogomyakov, A. S. "Solvent-Controlled Solid-State Phase Transitions of a Heterospin Cu(II) Complex with Imidazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide". *Dalton Trans.*, **2024**, V. 53, № 31, P. 13119–13128. DOI: 10.1039/D4DT01861C. 8. Petunin, P. V., Tretyakov, E. V., Shurikov, M. K., Votkina, D. E., Romanenko, G. V., Dmitriev, A. A., Gritsan, N. P., Ivanov, D. M., Gomila, R. M., Frontera, A., Resnati, G., Kukushkin, V. Yu., Postnikov, P. S. "Halogen Bonding as a Supramolecular Modulator of Crystal Packing and Exchange Interactions in Nitronyl Nitroxides". *Crystal Growth & Design*, **2024**, V. 24, № 5, P. 2104–2116. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c01442. 9. Maryunina, K., Nigomedyanova, D., Morozov, V., Smirnova, K., Letyagin, G., Romanenko, G., Efimov, N., Bogomyakov, A., Ovcharenko, V. "Ferrocenyl-Substituted Nitronyl Nitroxide in the Design of One-Dimensional Magnets". *Dalton Trans.*, **2024**, V. 53, № 4, P. 1714–1721. DOI: 10.1039/D3DT03858K. 10. Makarov, A. Yu., Buravlev, A. A., Romanenko, G. V., Bogomyakov, A. S., Zakharov, B. A., Morozov, V. A., Sukhikh, A. S., Shundrina, I. K., Shundrin, L. A., Irtegova, I. G., Cherepanova, S. V., Bagryanskaya, I. Yu., Nikulshin, P. V., Zibarev, A. V. "Hysteretic Room-Temperature Magnetic Bistability of the Crystalline 4,7-Difluoro-1,3,2-Benzodithiazolyl Radical". *ChemPlusChem*, **2024**, V. 89, № 6, Art. ID: e202300736. DOI: 10.1002/cplu.202300736. 11. Gulyaev, D., Serykh, A., Gorbunov, D., Gritsan, N., Akyeva, A., Syroeshkin, M., Romanenko, G., Tretyakov, E. "Polyfluorophenyl-Substituted Blatter Radicals: Synthesis and Structure–Property Correlations". *Crystal*

	Growth & Design, **2024**, V. 24, № 13, P. 5764–5774. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00537. 12. Golomolzina, I. V., Tolstikov, S. E., Smirnova, K. A., Fokin, S. V., Letyagin, G. A., Romanenko, G. V., Bogomyakov, A. S. "N-Alkylimidazol-5-yl-substituted Nitronyl Nitroxides and Their Mononuclear Cu(II) Complexes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties". *Chemistry A European J*, **2024**, V. 30, № 13, Art. ID: e202303499. DOI: 10.1002/chem.202303499. 13. Fokin, S. V., Tolstikov, S. E., Morozov, V. A., Smirnova, K. A., Bogomyakov, A. S., Romanenko, G. V. "Heteroradical Salts Based on Paramagnetic Derivatives of Difurazanopyrazine and N -Alkylpyridinium Nitronyl Nitroxides". *Crystal Growth & Design*, **2024**, V. 24, № 22, P. 9682–9691. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c01167. 14. Chernavin, P. A., Letyagin, G. A., Tolstikov, S. E., Kolesnikov, A. E., Romanenko, G. V., Smirnova, K. A., Borodulina, A. V., Ovcharenko, V. I., Bogomyakov, A. S. "Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxides: Comprehensive Magnetochemical and Quantum Chemical Study". *Chemistry A European J*, **2024**, V. 30, № 46, Art. ID: e202400873. DOI: 10.1002/chem.202400873. 15. Ovcharenko, V., Fursova, E., Letyagin, G., Morozov, V., Bogomyakov, A., Romanenko, G. Alternating $[ML_2(MeOH)_2]$ and $[ML_2(EtOH)_2]$ Layers in Low-Temperature Ferromagnets $[ML_2(MeOH)_2][ML_2(EtOH)_2]$ (M = Co^{II}, Ni^{II} or $Co^{II}_{0.5}Ni^{II}_{0.5}$). *CrystEngComm*, **2023**, V. 25, № 44, P. 6194–6203. DOI: 10.1039/D3CE00912B.

«Сведения верны»

Подпись /Романенко Г.В./

Дата 20.10.2025 г.

Подпись Г.В. Романенко заверяю

заведующий отделом кадров МТЦ СО РАН Е.Е. Позднякова

20.10.2025

ОТДЕЛ КАДРОВ