ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации **Фараонова Максима Алексеевича** на тему

«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.

Диссертационная работа М.А. Фараонова посвящена разработке методов синтеза и исследованию строения и некоторых свойств комплексов металлов с аннелированными порфиразинами. Такие соединения плохо изучены, однако они вызывают интерес как потенциальные молекулярные магнетики. Такие соединения востребованы, поскольку ожидается их применение в качестве мономолекулярных ячеек памяти в разрабатываемых квантовых компьютерах, в миниатюрных магнитных рефрижераторах и некоторых других магнитных системах. Этим определяется **актуальность темы диссертационного исследования** М.А. Фараонова.

В диссертационной работе М.А. Фараонова впервые разработаны эффективные методики синтеза комплексов металлов с анионами аннелированных пиразинов, включая гетеробиметаллические и полиметаллические производные, установлены их молекулярные и кристаллические структуры, исследованы магнитные и оптические свойства и выявлены взаимосвязи между составом, строением и свойством, что составляет **новизну** полученных результатов.

В результате проведенного исследования автором не только показаны синтетические подходы, приводящие к получению искомых комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов, но и показаны их основные особенности. Во-первых, в работе продемонстрировано, что в исследованных комплексах в результате увеличения числа электронов с 18 до 19 или 20 возможны различные сочетания спиновых систем порфиразировнных анионов и металлов, что приводит к набору различных свойств. Во-вторых, установлено, что варьированием состава комплекса можно направленно

изменять его магнитные свойства. Кроме того, показана возможность управления супрамолекулярным строением комплексов, что в свою очередь также управляет его магнитным поведением ввиду реализации системы слабых взаимодействий. Наконец, синтезированы комплексы, демонстрирующие интенсивное поглощение в видимой и ближней ИК-области, что имеет существенное значение для разработки телекоммуникационных систем. Указанные достижения свидетельствуют о большой **научной и практическая значимости** результатов, полученных в работе М.А. Фараонова.

Диссертация М.А. Фараонова построена по классическому типу. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав, посвященных результатам и их обсуждению, завершается заключением и выводами и сопровождается списком цитируемой литературы. Диссертация изложена на 308 страницах и иллюстрирована 139 рисунками, 12 схемами и 30 таблицами. Во введении обоснована актуальность темы исследования, показана степень ее разработанности и определены цели и задачи исследования, а также приведены новизна, положения, выносимые на защиту, и другие технические данные. Литературный обзор представлен в первой главе диссертации. Он представляет собой экскурс в химию порфиразиновых комплексов, в том числе, методам их восстановления с получением порфиразиновых анионов. В главе 2 изложены экспериментальные методы, методики синтеза исходных соединений и искомых анионных комплексов, а также приведены результаты проведенных аналитических исследований – ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Главы с 3-й по 5-ю отведены результатам исследования и их обсуждению. В третьей главе обсуждаются разработанные автором методы синтеза анион-радикальных солей порфиразинов и показано, что все полученные соединения является одноэлектронно-восстановленными, то есть содержат 19 электронов, что искажает исходную ароматическую систему порфиразина. Показано, что в зависимости от состава исходного соединения и особенностей реакции восстановления получаются как обычные анионы, так и анионы-радикалы, что и определяет магнитные и оптические свойства полученных соединений. Также

установлено, что в зависимости от состава анионов-радикалов реализуется как ферромагнитное, так и антиферромагнитное локальное упорядочение.

Четвертая глава посвящена соединениям, полученным в результате более глубокого восстановления порфиразинов. Показано, что в зависимости от глубины протекания восстановления образуются парамагнитные анион-радикалы или диамагнитные анионы, причем в каждом случае велика степень искажения порфиразиновой системы с чередованием длинных и коротких связей между атомами углерода и мостикового азота как следствие увеличения числа электронов. Интересной особенностью новых соединений с сильным стекинговым взаимодействием между макроциклами является сдвиг максимума поглощения в ближнюю ИК-область, вплоть до 1700 нм.

В пятой главе рассмотрены новые соединения, образованные путем присоединения порфиразиновых анионов к металлорганическим комплексам с образованием связи металл-металл, а также координацией мостикового атома азота порфиразинового макроцикла на металл. В работе разработаны методы синтеза таких соединений. По сути, в пятой главе развиты представления о химии би- и полиметаллических комплексов на основе анионов порфиразинового ряда и показаны особенности зарядового и спинового состояния таких систем.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна. Полученные результаты следует признать новыми и достоверными, а сделанные выводы и обобщения в целом обоснованными. Достоверность результатов определяется сочетанием современных методов синтеза и исследования новых соединений, внутренней согласованностью данных и их соответствием общим тенденциям неорганической и координационной химии, а **обоснованность обобщений и выводов** следует из внутренней логики и непротиворечивости сделанных выводов.

Обобщая полученные в работе результаты и выводы можно заключить, что в диссертационной работе Максима Алексеевича Фараонова **создано новое направление** неорганической, координационной и супрамолекулярной химии,

которое может быть названо «Химия магнитно-активных комплексов металлов с порфиразиновыми анионами».

Тем не менее, по диссертации М.А. Фараонова имеется несколько **вопросов и замечаний**:

1. Судя по методикам синтеза и исследования новых комплексов, все новые соединения не устойчивы во влажном воздухе. В связи с этим возникает вопрос к диссертанту, насколько велики перспективы применения этих соединений в качестве магнитно-активных материалов?
2. В тексте диссертации, а также в автореферате многие рисунки, иллюстрирующие кристаллическое и(или) молекулярное строение новых комплексов недостаточно информативны, поскольку атомы не подписаны, из-за чего осмысление рисунков требует неоправданно большого времени.
3. Вызывает сомнение достоверность решения кристаллических структур соединений **27, 28, 38, 42, 48** и **62,** поскольку высоки факторы недостоверности, причем взвешенные R-факторы превышают 30%.
4. Описание магнитного обмена в новых комплексах грешит небрежностью. В особенности вызывает нарекание использование различных единиц для описания обменной энергии, которая выражается в части случаях в Кельвинах, а в другой части – в обратных сантиметрах. Это существенно затрудняет сравнение свойств различных комплексов.
5. Интерпретация магнитных свойств новых соединений не всегда убедительна, поскольку приведенные первичные данные выборочны, а рисунки даны в таких масштабах, что детали рассмотреть практически невозможно. Например, из рисунка 46 скорее следует, что соединение 15 претерпевает два перехода – в ферромагнитно (ФМ) упорядоченное состояние при более высокой температуре и в антиферромагнитно упорядоченное состояние при более низкой. Но автор утверждает, что имеет место только ФМ упорядочение. К сожалению, при построении рисунка использованы линейные координаты вместо полулогарифмических, из-за чего интересующая область кривой плохо различима, следовательно, окончательный вывод невозможно сделать из представленных данных.

6. В тексте диссертации и в автореферате немало опечаток, некоторые из которых искажают смысл написанного. Например, что означает в описании структуры соединения **65** фраза «координация металлофталоцианина на атом родия олова», тем более что согласно таблице 6 комплекс **65** содержит кобальт и индий?
7. Первый вывод по своей сути является не выводом, а констатацией фактов.

Указанные вопросы и замечания имеют либо дискуссионный, либо технический характер, а потому могут рассматриваться как пожелания для дальнейших научных исследований и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы М.А. Фараонова.

Диссертация М.А. Фараонова хорошо опубликована, все основные результаты и обобщения представлены в 25 статьях, опубликованных в международных рецензируемых журналах, входящих в основные наукометрические базы данных. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации. Не вызывает сомнений соответствие работы паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в пп. 1-3 и 5-7.

Диссертация Фараонова Максима Алексеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены такие важные научные проблемы современной неорганической и координационной химии, как определение ключевых закономерностей между природой металлов-комплексообразователей, противокатионов, природой, упаковкой макроциклов и их физико-химическими свойствами комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов. Это вносит значительный вклад в развитие вышеупомянутых областей науки.

Таким образом, на основании вышеизложенного следует заключить, что диссертация **Фараонова Максима Алексеевича** на тему **«Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства»** по своей актуальности, новизне, достоверности, теоретической и практической значимости, а также ценности полученных результатов полностью соответствует требованиям 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 марта 2024 г., а её автор, Фараонов Максим Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 - неорганическая химия.

Шевельков Андрей Владимирович

20.11.2025

Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), член-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,

Российская Федерация, **119991**, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет. Тел.: +74959392074, +79161819709, e-mail: shevelkov@inorg.chem.msu.ru

«Подпись Шевелькова А.В. заверяю»,

И.о. декана химического факультета МГУ

Профессор РАН С.С. Карлов

СВЕДЕНИЯ
об официальном оппоненте
по диссертации **Фараонова Максима Алексеевича** на тему
«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.

Фамилия, имя, отчество	Шевельков Андрей Владимирович
Гражданство	РФ
Ученая степень, отрасль наук, научная специальность, по которой защищена диссертация	доктор химических наук, 02.00.01 — неорганическая химия
Ученое звание	профессор, член-корреспондент РАН
Занимаемая должность, структурное подразделение	заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета
Полное наименование организации- места работы в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ имени М.В. Ломоносова
Ведомственная принадлежность организации	Правительство Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1
Веб-сайт	https://msu.ru/
Телефон оппонента	+74959392074, +79161819709
Адрес электронной почты оппонента	shevelkov@inorg.chem.msu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по тематике диссертации (не более 15 публикаций)	1. Shestimerova, T. A., Medved'ko, A. V., Bykov, M. A., Kalinin, M. A., Metlin, M. T., Taydakov, I. V., Gontcharenko, V. E., Wei, Z., Dikarev, E. V., Vatsadze, S. Z., Shevelkov, A. V. "A New Supramolecular Tecton: The Crucial Impact of the Polycation Charge and Geometry of H-Bonds on the Structure and Properties of Halometallates in the Solid State". *Dalton Trans.*, **2025**, V. 54, № 17, P. 6983–6992. DOI: 10.1039/D5DT00318K. 2. Polevik, A. O., Efimova, A. S., Sobolev, A. V., Soboleva, I. S., Presniakov, I. A., Verchenko, V. Yu., Lyssenko, K. A., Teterin, Y. A., Teterin, A. Yu., Maslakov, K. I., Shevelkov, A. V. "Atomic Distribution, Electron Transfer, and Charge Compensation in Artificial Iron-Bearing Colusites $Cu_{26-x}Fe_xTa_{2-\gamma}Sn_6S_{32}$". *Journal of Alloys and Compounds*, **2024**, V. 976, P. 173280. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.173280. 3. Stepanova, A. V., Mironov, A. V., Bogach, A. V., Azarevich, A. N., Presniakov, I. A., Sobolev, A. V.,

	Pankratov, D. A., Zayakhanov, V. A., Starchikov, S. S., Verchenko, V. Yu., Shevelkov, A. V. "Bulk Ferromagnetism in Cleavable van Der Waals Telluride $NbFeTe_2$". *Chem. Commun.*, **2024**, V. 60, № 42, P. 5518–5521. DOI: 10.1039/D4CC01160K. 4. Verchenko, V. Yu., Stepanova, A. V., Bogach, A. V., Kirsanova, M. A., Shevelkov, A. V. "Cleavable Crystals, Crystal Structure, and Magnetic Properties of the $NbFe_{1+x}Te_3$ Layered van Der Waals Telluride". *Dalton Trans.*, **2023**, V. 52, № 17, P. 5534–5544. DOI: 10.1039/D3DT00588G. 5. Khalaniya, R. A., Verchenko, V. Yu., Zonov, E. M., Stern, R., Shevelkov, A. V. "Crystal Structure, Chemical Bonding, and Magnetism of α-Fe_6Ga_5: How Local Interactions Shape the Structure and Properties of Intermetallic Compounds". *Inorg. Chem.*, **2024**, V. 63, № 44, P. 21099–21109. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03247. 6. Khalaniya, R. A., Mironov, A. V., Kulchu, A., Khrykina, O., Shevelkov, A. V. "Disorder- and Magnetism-Driven Structural Changes in $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$". *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, **2025**, V. 81, № 2, P. 235–243. DOI: 10.1107/S2052520625000630. 7. Plokhikh, I. V., Tsirlin, A. A., Khalyavin, D. D., Fischer, H. E., Shevelkov, A. V., Pfitzner, A. "Effect of Antifluorite Layer on the Magnetic Order in Eu-Based 1111 Compounds, EuTAsF (T = Zn, Mn, and Fe)". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, V. 25, № 6, P. 4862–4871. DOI: 10.1039/D2CP04863A. 8. Kulchu, A., Khalaniya, R. A., Mironov, A. V., Khrykina, O. N., Verchenko, V. Yu., Stern, R., Shevelkov, A. V. "Impact of Ge Doping on Structural and Magnetic Ordering in RMn_xGa_3 and $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$(R = Tb, Dy, $x \leq 0.25$, $y \approx 1.0$–3.3). *Inorg. Chem.*, **2023**, V. 62, № 33, P. 13348–13361. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c01671. 9. Gippius, A. A., Gunbin, A. V., Tkachev, A. V., Zhurenko, S. V., Fazlizhanova, D. I., Kuzmichev, S. A., Kuzmicheva, T. E., Verchenko, V. Y., Shevelkov, A. V. "Inherent Surface Superconducting Phase in the Mo_8Ga_{41} Single-Gap Bulk Superconductor as Seen by Nuclear Resonance and Tunneling Spectroscopy". *Intermetallics*, **2023**, V. 163, P. 108063. DOI: 10.1016/j.intermet.2023.108063. 10. Kulchu, A., Khalaniya, R. A., Mironov, A. V., Bogach, A. V., Aksenov, S. M., Lyssenko, K. A., Shevelkov, A. V. "Interplay of Two Magnetic Sublattices in Related Compounds $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$ (x = 0.1–0.3, y = 0.6–1.0) and $Sm_4MnGa_{12-y}Ge_y$ (y = 3.0–3.5) with Different Ordering of Empty and Filled $(Ga,Ge)_6$ Octahedra". *Dalton Trans.*, **2024**, V. 53, № 4, P. 1506–

	1516. DOI: 10.1039/D3DT03505K. 11. Khalaniya, R. A., Verchenko, V. Yu., Bogach, A. V., Likhanov, M., Shevelkov, A. V. "Itinerant Ferromagnet $Re_{4-x}Mn_xGe_{7-\delta}$ (x = 0.9–1.5, δ = 0.42–0.44) with Incommensurate Chimney-Ladder Structure Stabilised at Ambient Pressure". *Dalton Trans.*, **2023**, V. 52, № 31, P. 10657–10661. DOI: 10.1039/D3DT01919E. 12. Verchenko, V. Yu., Kanibolotskiy, A. V., Chernoukhov, I. V., Cherednichenko, K. A., Bogach, A. V., Znamenkov, K. O., Sobolev, A. V., Glazkova, I. S., Presniakov, I. A., Shevelkov, A. V. "Layered van Der Waals Chalcogenides $FeAl_2Se_4$, $MnAl_2S_4$, and $MnAl_2Se_4$: Atomically Thin Triangular Arrangement of Transition-Metal Atoms". *Inorg. Chem.*, **2023**, V. 62, № 19, P. 7557–7565. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00912. 13. Bykov, A. V., Shestimerova, T. A., Bykov, M. A., Gontcharenko, V. E., Lyssenko, K. A., Metlin, M. T., Taydakov, I. V., Grigorieva, A. V., Shevelkov, A. V."Photoluminescent Chain-of-Dimer Anion in a Novel Hybrid Halometallate $(C_5H_{14}N_2)_3$ $\{Sb_2Br_9\}_2$: Atypical Behavior in One-Dimensional Anionic Systems". *Dalton Trans.*, **2025**, V. 54, № 4, P. 1541–1551. DOI: 10.1039/D4DT02751E. 14. Khalaniya, R. A., Verchenko, V. Yu., Mironov, A. V., Samarin, A. N., Bogach, A. V., Kulchu, A. N., Polevik, A. O., Wei, Z., Dikarev, E. V., Stern, R., Shevelkov, A. V. "Spin Reorientation and Magnetic Frustration in $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ with a Kagome Lattice Broken by Crystallographic Intergrowth". *Dalton Trans.*, **2025**, V. 54, № 20, P. 8317–8330. DOI: 10.1039/D5DT00654F. 15. Kulchu, A., Khalaniya, R. A., Kozlyakova, E. S., Aksenov, S. M., Shevelkov, A. V. "Structural Order and Disorder within Novel Antiferromagnetic $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$ and $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ Intermetallic Compounds (R = Tb, Dy)". *Journal of Alloys and Compounds*, **2025**, V. 1010, P. 177109. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177109.

Шевельков А.В.

«Подпись Шевелькова А.В. заверяю»

И,О. декана химического факультета МГУ

Профессор РАН

27.10.2025 г.

Карлов С.С.