УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики
и медицинской химии
Российской академии наук
д.х.н. Золотухина Е.В.

« 03 » марта 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Диссертация «Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия выполнена в лаборатории перспективных полифункциональных материалов отдела кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В период подготовки диссертации в 2013–2025 гг. соискатель, Фараонов Максим Алексеевич, работал в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в отделе кинетики и катализа в лаборатории перспективных полифункциональных материалов в должностях инженера-исследователя, младшего научного сотрудника, научного сотрудника, старшего научного сотрудника, затем ведущего научного сотрудника. В настоящее время работает там же в должности ведущего научного сотрудника.

Соискатель Фараонов М.А. с отличием окончил факультет фундаментальной физико-химической инженерии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в 2013 г. по специальности «Химия».

Фараонов М.А. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Анионные и анион-радикальные соединения фталоцианинов: синтез, структура, свойства» по специальности 02.00.04 – физическая химия на заседании диссертационного совета Д 002.82.02 на базе ФГБУН «Институт проблем

химической физики РАН» 15 февраля 2017 года (приказ Министерства образования и науки Российской Федерации №627/нк–16 от 22 июня 2017 г.).

Научный консультант:

Конарев Дмитрий Валентинович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, профессор РАН. Д.х.н. Конарев Д.В. утвержден научным консультантом согласно Приказу № 11л от 09.01.2024 г.

По итогам обсуждения диссертации «Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства» на заседании секции №2 Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН **принято следующее заключение:**

Работа Фараонова М.А. посвящена разработке подходов к синтезу комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов как компонентов магнитно-активных материалов с расширенным профилем оптического поглощения.

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

В настоящее время актуальным является поиск подходов к получению и непосредственно получение новых магнитных материалов, которые играют ключевую роль в процессах обработки, хранения и передачи информации. Используемы в настоящее время неорганические материалы – металлы, их оксиды и интерметаллиды – имеют ряд недостатков: высокая плотность, высокая стоимость производства, сложность настройки свойств таких соединений. Кроме того, по мнению большинства исследователей уже в ближайшее время использование неорганических материалов не сможет обеспечить желаемый прогресс в улучшении производительности и энергоэффективности устройств и их дальнейшей миниатюризации. Общепризнанной концепцией, способной обеспечить существенный технологический прогресс, является разработка магнитных материалов на основе координационных соединений. Стратегия заключается в конструировании искомых материалов из молекулярных строительных блоков – ионов металлов и органических лигандов. Ключевое преимущество таких материалов заключается в том, что, основываясь на хорошо разработанных и универсальных методах молекулярной и координационной химии, можно производить тонкую настройку и оптимизацию свойств искомых материалов. Более того, в таких материалах потенциально намагничиваться и сохранять намагниченность может отдельная молекула или ион, а использование органических лигандов позволяет сочетать в одном материале несколько важных практически-значимых свойств. Сейчас в литературе описаны лишь единичные примеры

магнитно-активных соединений с практически-значимыми характеристиками, поэтому важно продолжать поиск новых координационных магнитно-активных соединений.

Перспективными компонетами для создания новых материалов являются координационные соединения аннелированных порфиразинов. Макрогетероциклы имеют стабильную полисопряженную ароматическую π-систему, что обуславливает их интенсивную окраску, а также беспрецедентную химическую и термическую устойчивость. В последние десятилетия порифразины все больше применяют в наукоемких областях. Аннелированные порфиразины способны образовать устойчивые катионные (окисленные) и анионные (восстановленные) формы со свойствами, отличными от свойств исходных электронейтральных форм. В частности, могут быть получены парамагнитные радикальные ионы, представляющие интерес при дизайне соединений с различным характером магнитного взаимодействия. Например, при окислении фталоцианинов получены комплексы с высокой проводимостью и магнетосопротивлением. При этом восстановление макрогетероциклов практически не изучено. В литературе описаны лишь единичные примеры комплексов с восстановленным фталоцианиновым лигандом. Важным преимуществом координационных комплексов с тетрапиррольными лигандами является их интенсивное поглощение в УФ- и видимых диапазонах. В спектрах поглощения восстановленных форм таких комплексов могут также наблюдаться полосы в ближнем ИК-диапазоне. Потому комплексы на основе анионов порфиразинов могут быть рассмотрены как новые оптические ограничители и аттенюаторы, поглотители тепла, а также как компоненты полифункциональных магнитно-активных материалов.

В работе развиты подходы к синтезу комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов как компонентов магнитно-активных материалов с расширенным профилем поглощения. Проведено комплексное исследование состава, строения и физико-химических свойств анионных соединений аннелированных порфиразинов, выявлена связь между строением соединений и их свойствами. Поставленная задача актуальна как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладного использования.

Новизна и практическая значимость и ценность результатов диссертации

Проведено всестороннее экспериментальное и теоретическое исследование широкого ряда комплексов металлов с анионами аннелированных порфиразинов. Все соединения были получены автором впервые, ранее в литературе они описаны не были. Все исследованные соединения выделены в виде кристаллов, установлены их молекулярные и кристаллические структуры, свойства соединений всесторонне

исследованы современными физико-химическими методами. Для ряда комплексов проведены квантово-химические расчёты. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие химии анионов металломакрогетероциклов, принципиально расширяя представление о составе, строении и физико-химических свойствах таких комплексов. Все это позволяет сформулировать новое научное направление, связанное с синтезом, исследованием и поиском областей применения функциональных соединений анионных аннелированных порфиразинов и их металлокомплексов.

Разработаны подходы к синтезу анионных соединений бензо- и гетероаннелированных порфиразинов, а также би- и полиметаллических аксиальных комплексов аннелированных порфиразинов со связью металл-металл и комплексов с координацией *мезо*-атома азота порфиразина на металл. Впервые проведено системное исследование структуры, оптических и магнитных свойств восстановленных форм порфиразинов, выявлена взаимосвязь между природой металлов-комплексообразователей, противокатионов, природой, упаковкой макроциклов и их физико-химическими свойствами.

Впервые продемонстрирована возможность получения комплексов на основе анионов порфиразинов, в которых наблюдается переход между спиновыми состояниями при понижении температуры в результате антиферромагнитного спаривания, а также соединений с расширенным диапазоном поглощения света вплоть до 1700 нм.

Практическая ценность работы заключается в разработке базовых принципов кристаллохимического дизайна функциональных соединений на основе анионов аннелированных порфиразинов. Разработанные методы и подходы универсальны, они дополняют и значительно расширяют возможности модификации физико-химических свойств макрогетероциклов. Потенциально развитые синтетические подходы могут быть перенесены на другие органические и координационные полисопряженные соединения с целью создания на их основе новых функциональных соединений с практически значимыми характеристиками. Показано, что восстановление макрогетероциклов порфиразинового ряда является эффективным способом получения соединений с заданным набором оптических и магнитных свойств. Подобные бистабильные магнитно- и оптически-активные системы могут найти применение в качестве материалов для сенсоров и датчиков. Полученные соединения могут быть использованы как строительные блоки для создания более сложных супрамолекулярных комплексов с разнообразными физико-химическими свойствами.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований.

Достоверность результатов обеспечивается привлечением целого ряда современных физико-химических методов и подтверждается воспроизводимостью данных. Результаты работы подвергались многократной независимой положительной экспертизе и опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI, относящихся к журналам К1и К2 в классификации ВАК Минобрнауки РФ; основные результаты диссертации неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях: XII, XIII и XV Международных конференциях «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (IPCP-12, 13, 15) (Иваново, 2016 г., 2019 г., 2024 г.), III Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». (Черноголовка, 2016 г.), 6-й Европейской конференции по азот-содержащим лигандам (Бон, Франция, 2015 г.), 5-й Европейской конференции по молекулярному магнетизму (Сарагоса, Испания, 2015 г.), X и XIII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2015 г., 2021 г.), 12-м международном симпозиуме по кристаллическим органическим металлам, сверхпроводникам и магнитам (ISCOM2017) (Зао, Япония, 2018 г.), Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2018 г.), Международных молодежных научных форумах «ЛОМОНОСОВ-2017, 2018» (Москва, 2017 г., 2018 г.), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019, 2020, 2023, 2024» (Москва, 2019 г., 2020 г., 2023 г., 2024 г.), XXI и XXII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Санкт- Петербург, 2019 г.; Сириус, 2024 г.), 59 Научной международной студенческой конференции (МНСК-2021) (Новосибирск, 2021 г.), Всероссийском Конгресс «KOST-2021» (Сочи, 2021 г.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ольгинка, 2021 г.), Международной научной конференции «Химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021 г.), IX Всероссийской научной молодежной школе-конференции "Химия, физика, биология: пути интеграции" (Москва, 2022 г.), XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 г.), Всероссийской молодежной научной школе-конференции Актуальные проблемы органической химии АПОХ-2022 (Шерегеш, 2022 г.), XXXIV Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2022 г.), X конференции имени академика В.В. Воеводского «Физика и химия элементарных химических процессов» (Новосибирск, 2022 г.), Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (ICPP-12) (Мадрид, Испания, 2022 г.), XX Молодежной научной конференции ИХС РАН (Санкт-

Петербург, 2022 г.), X международной конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики" (MolMag-2023) (Новосибирск, 2023 г.), 18-й Международной конференции по молекулярному магнетизму (ICMM2023) (Нанкин, Китай, 2023 г.), Всероссийских конференциях им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (Москва, 2023 г., Новосибирск, 2024 г.), 3-й Азиатской конференции по молекулярному (ACMM2024) (Пусан, Республика Корея, 2024 г.), Курчатовском форуме «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» (Москва, 2024 г.), XIX Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2025» (Москва, 2025 г.).

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены при финансовой поддержке гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития по теме «Разработка перспективных систем генерации и хранения энергии для применения в космосе» (соглашение № 075-15-2024-532 от «24» апреля 2024 г.), а также в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номера гос. регистрации АААА-А19-119092390079-8, 124013100858-3). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№16-33-00588), Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант МК-460.2020.3) и Российского научного фонда (№17-73-10199, 17-13-01215, 19-73-00287, 21-73-10207).

Полнота изложения результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени

Всего по материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 25 статей в журналах, рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук, и более 40 тезисов докладов на конференциях разного уровня.

<u>Статьи по результатам работы</u>

1. Konarev D.V. Crystalline salts of metal phthalocyanine radical anions $[M(Pc^{\bullet 3-})]^{\bullet -}$ (M = Cu^{II}, Pb^{II}, $V^{IV}O$, $Sn^{IV}Cl_2$) with cryptand(Na^+) cations: structure, optical and magnetic properties / D. V. Konarev, **M. A. Faraonov**, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, Y. Nakano, S. I. Norko, M. S. Batov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // New J. Chem. – 2017. – Т. 41 – № 14 – 6866–6874с. DOI: 10.1039/C7NJ00530J
2. Konarev D.V. Synthesis, structures, and properties of crystalline salts with radical anions of metal-containing and metal-free phthalocyanines / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, **M. A.**

Faraonov, M. Ishikawa, S. S. Khasanov, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // Chemistry A European J – 2015. – T. 21 – № 3 – 1014–1028c. DOI: 10.1002/chem.201404925

3. **Faraonov M.A.** Structure and properties of radical anion and dianion salts of organic dye *trans* -perinone and its mixed salt with gallium(III) phthalocyanine / **M. A. Faraonov**, N. R. Romanenko, M. V. Mikhailenko, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, D. V. Konarev // New J. Chem. – 2021. – T. 45 – № 30 – 13599–13607c. DOI: 10.1039/D1NJ01636A
4. **Faraonov M.A.** Salts of vanadyl phthalocyanine $\{V^{IV}O(Pc^{\bullet 3-})\}^{-}$ anions with decamethylmetallocenium cations ($Cp^{*}_{2}M^{+}$, M = Cr^{III} and Co^{III}). Ferromagnetic coupling in the $[(Cp^{*}_{2}Cr^{+})\{V^{IV}O(Pc^{\bullet 3-})\}^{-}]_2$ assemblies / **M. A. Faraonov**, M. V. Mikhailenko, N. R. Romanenko, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, E. I. Yudanova, D. V. Konarev // Dyes and Pigments – 2022. – T. 201 – 110183c. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110183
5. **Faraonov M.A.** Molecular structure, optical and magnetic properties of iron tetra(2,3-quinoxalino)porphyrazine $[(N\text{-MeIm})_2Fe^{I}\{T(2,3\text{-}Q)Pz\}^{\bullet 3-}]\}^{\bullet 2-}$ radical dianions / **M. A. Faraonov**, N. R. Romanenko, A. V. Kuzmin, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya // Macroheterocycles – 2019. – T. 12 – № 2 – 202–208c. DOI: 10.6060/mhc190451f
6. Romanenko N.R. Interaction of $In^{III}ClPc$ and $Tl^{III}ClPc$ phthalocyanines with deprotonated porphyrin $HTPP^{-}$ anions. Metal-centred reduction of $Tl^{III}ClPc$ / N. R. Romanenko, **M. A. Faraonov**, S. S. Khasanov, E. I. Yudanova, D. V. Konarev // J. Porphyrins Phthalocyanines – 2022. – T. 26 – № 02 – 162–170c. DOI: 10.1142/s1088424621501200
7. Konarev D.V. Molecular structure, optical and magnetic properties of the $\{Sn^{IV}Pc(3-)Cl_2\}^{\bullet -}$ radical anions containing negatively charged Pc ligands / D. V. Konarev, S. I. Troyanov, **M. A. Faraonov**, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // J. Porphyrins Phthalocyanines – 2014. – T. 18 – № 12 – 1157–1163c. DOI: 10.1142/S1088424614501077
8. Flakina A.M. Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and dibenzotetrathiafulvalene salts with dicyanoiron(III) phthalocyanine anions / A. M. Flakina, S. A. Torunova, **M.A. Faraonov**, D. I. Nazarov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // Inorganica Chimica Acta – 2024. – T. 563 – 121933c. DOI: 10.1016/j.ica.2024.121933
9. **Faraonov M.A**. Single-molecule magnets based on heteroleptic terbium(III) trisphthalocyaninate in solvent-free and solvent-containing forms / **M. A. Faraonov**, A. G. Martynov, M. A. Polovkova, S. S. Khasanov, Y. G. Gorbunova, A. Yu. Tsivadze, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // Magnetochemistry – 2023. – T. 9 – № 2 – 36c. DOI: 10.3390/magnetochemistry9020036
10. Konarev D.V. Layered salts with iron hexadecachlorophthalocyanine anions – the formation of $[\{FeCl_{16}Pc\}_2]^{3-}$ dimers containing $[Fe^{I}Cl_{16}Pc(2-)]^{-}$ and diamagnetic $[Fe^{0}Cl_{16}Pc(2-)]^{2-}$ / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. Ishikawa, Y. Nakano, **M. A.**

Faraonov, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // Eur J Inorg Chem – 2014. – T. 2014 – № 24 – 3863–3870c. DOI: 10.1002/ejic.201400126

11. Konarev D.V. Molecular structures, and optical and magnetic properties of free-base tetrapyrazinoporphyrazine in various reduction states / D. V. Konarev, **M.A. Faraonov**, A. V. Kuzmin, N. G. Osipov, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya // New J. Chem. – 2019. – T. 43 – № 48 – 19214–19222c. DOI: 10.1039/C9NJ04775A
12. Konarev D.V. Molecular structure, optical and magnetic properties of dianionic free-base tetrapyrazinoporphyrazine macrocycle / D. V. Konarev, **M.A. Faraonov**, A. V. Kuzmin, A. M. Fatalov, N. G. Osipov, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, R. N. Lyubovskaya // ChemistrySelect – 2018. – T. 3 – № 16 – 4339–4343c. DOI: 10.1002/slct.201800739
13. **Faraonov M.A.** Crystalline salts of anionic free-base tetrapyrazinoporphyrazines with alkyl-substituents or an extended π-electron system / **M. A. Faraonov**, N. G. Osipov, N. R. Romanenko, A. V. Kuzmin, A. B. Kornev, P. A. Stuzhin, S. S. Khasanov, D. V. Konarev // New J. Chem. – 2022. – T. 46 – № 46 – 22195–22202c. DOI: 10.1039/D2NJ04578H
14. **Faraonov M.A.** Synthesis, X-ray structures, and optical and magnetic properties of Cu (II) octafluoro-octakisperfluoro(isopropyl)phthalocyanine: the effects of electron addition and fluorine accretion / **M. A. Faraonov**, I. A. Yakushev, E. I. Yudanova, M. Pelmus, S. M. Gorun, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // Inorg. Chem. – 2023. – T. 62 – № 29 – 11390–11401c. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00887
15. Konarev D.V. The salts of copper octafluoro- and hexadecafluorophthalocyanines containing $[Cu^{II}(F_8Pc)^{4-}]^{2-}$ dianions and $[CuF_{16}Pc]^-$ monoanions / D. V. Konarev, S. I. Troyanov, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, M. Ishikawa, **M. A. Faraonov**, S. S. Khasanov, A. L. Litvinov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // Inorg. Chem. – 2017. – T. 56 – № 4 – 1804–1813c. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01932
16. Konarev D.V. Effect of reduction on the molecular structure and optical and magnetic properties of fluorinated copper (II) phthalocyanines / D. V. Konarev, **M.A. Faraonov**, M. S. Batov, M. G. Andronov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya // Dalton Trans. – 2020. – T. 49 – № 46 – 16821–16829c. DOI: 10.1039/D0DT02635B
17. **Faraonov M.A.** Radical anion and dianion salts of titanyl macrocycles with acceptor substituents or an extended π-system / **M. A. Faraonov**, D. V. Konarev, A. M. Fatalov, S. S. Khasanov, S. I. Troyanov, R. N. Lyubovskaya // Dalton Trans. – 2017. – T. 46 – № 11 – 3547–3555c. DOI: 10.1039/C6DT04896J
18. Finogenov D.N. Perchlorinated vanadyl tetrapyrazinoporphyrazine: spectral, redox and magnetic properties / D. N. Finogenov, **M. A. Faraonov**, A. S. Kopylova, T. E. Ivanov, N. R. Romanenko, I. A. Yakushev, D. V. Konarev, P. A. Stuzhin // New J. Chem. – 2024. – T. 48 – № 22 – 10067–10073c. DOI: 10.1039/D4NJ01145G
19. **Faraonov M.A.** Crystalline salts of the ring-reduced tin (IV) dichloride hexadecachlorophthalocyanine and octachloro- and octacyanotetrapyrazinoporphyrazine

macrocycles with strong electron-withdrawing ability / **M. A. Faraonov**, N. R. Romanenko, A. V. Kuzmin, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, R. N. Lyubovskaya // Dyes and Pigments – 2020. – T. 180 – 108429c. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108429

20. **Faraonov M.A.** Synthesis, structure and properties of coordination complexes of tin(II) phthalocyanine and naphthalocyanine with transition metal fragments / **M. A. Faraonov**, E. I. Yudanova, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, S. I. Troyanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // CrystEngComm – 2023. – T. 25 – № 33 – 4620–4637c. DOI: 10.1039/D3CE00564J
21. **Faraonov M.A.** Bimetallic neutral and anionic complexes of transition metal (Co, Mn) carbonyls with indium (III) phthalocyanine / **M. A. Faraonov**, E. I. Yudanova, A. V. Kuzmin, I. A. Yakushev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // Dalton Trans. – 2023. – T. 52 – № 34 – 12049–12056c. DOI: 10.1039/D3DT01498C
22. Konarev D.V. Coordination complexes of transition metals (M = Mo, Fe, Rh, and Ru) with tin (II) phthalocyanine in neutral, monoanionic, and dianionic states / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, **M. A. Faraonov**, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya // Inorg. Chem. – 2016. – T. 55 – № 4 – 1390–1402c. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01906
23. **Faraonov M.A.** Crystalline rhodium-tin complexes with radical trianion and tetraanion phthalocyanine ligands: observation of N_{imine} (Pc)–Rh coordination bond / **M. A. Faraonov**, A. V. Kuzmin, I. A. Yakushev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // Eur J Inorg Chem – 2023. – T. 26 – № 29 – e202300407c. DOI: 10.1002/ejic.202300407
24. **Faraonov M.A.** Salt of ring-reduced iron (II) octaethyltetrapyrazinoporphyrazine containing trimetallic dianions with peripherally coordinated $ZnCl_2$ units: $\{Fe^{II}(TPyzPzEt_8)^{4-}(ZnCl_2)_2\}^{2-}$ / **M. A. Faraonov**, N. R. Romanenko, A. V. Kuzmin, D. V. Konarev, A. F. Shestakov, P. A. Stuzhin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya // Eur J Inorg Chem – 2019. – T. 2019 – № 24 – 2918–2923c. DOI: 10.1002/ejic.201900511
25. Romanenko N.R. Heterotrimetallic paramagnetic complex of ring reduced tin(II) hexadecachlorophthalocyanine / N. R. Romanenko, **M. A. Faraonov**, N. G. Osipov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. V. Konarev // New J. Chem. – 2023. – T. 47 – № 14 – 6924–6931c. DOI: 10.1039/D3NJ00506B

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с п. 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений. Результаты, описанные в диссертации, являются

оригинальными, заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах довольно полно изложены основные результаты работы. В работах [1–10] рассматривается разработка подходов к синтезу и исследование анион-радикальных солей бензоаннелированных порфиразинов – фталоцианина и нафталоцианина (Глава 3). Выявлено влияние металла-комплексообразователя и лиганда на молекулярную структуру макроцикла и упаковку радикалов в соединениях. Установлено влияние лиганда и супрамолекулярной организации анионов в кристалле на оптические и магнитные свойства соединений. В работах [11–13] рассматриваются соединения свободных тетрапиразинопорфиразинов (Глава 4, раздел 4.1). Выявлено, как гетероаннелирование порифразинового лиганда влияет на молекулярную структуру и профиль оптического поглощения аниона. Работы [14–19] посвящены исследованию анионных соединений более акцепторных макрогетероциклов: фталоцианинов и тетрапиразинопорфиразинов с акцепторными заместителями. Обнаружено, что двухэлектронное восстановление приводит к более сильному искажению лиганда, чем одноэлектронное. Выявлено влияние введения второго электрона на лиганд на спектральные характеристики анионных соединений. Установлено влияние восстановления лиганда на магнитные свойства соединений. Продемонстрирована возможность получения соединений, в которых наблюдается переход между спиновыми состояниями при понижении температуры, и соединений с расширенным диапазоном поглощения света. Работы [20–25] посвящены разработке подходов к синтезу и исследованию координационных би- и полиметаллических аксиальных и периферийных соединений металлопорфиразинов с переходными металлами (Глава 5). Показана возможность управления физико-химическими свойствами таких соединений. Продемонстрировано, что восстановление существенно расширяет возможности для получения координационных соединений на основе порфиразинов. Продемонстрирована возможность получения соединений, в которых наблюдается переход между спиновыми состояниями при понижении температуры, и соединений с расширенным диапазоном поглощения света. Все эти работы включают общую информацию об исходных реагентах, описание методов синтеза и методика получения кристаллических образцов искомых соединений, которые описаны в Главе 2 диссертации. Также в этих статьях описаны применявшиеся в работе физико-химические методы исследования, изложенные в Главе 2 диссертации.

Ценность научных работ соискателя для неорганической и координационной химии обусловлена тем, что в работе создано новое научное направление – магнитно-активные

комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов с выраженным поглощением в ближней ИК-области. Проведено комплексное исследование состава, строения и физико-химических свойств соединений на основе анионов порфиразинов, выявлены важные закономерности между строением соединений и их свойствами.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Выбор тематики исследования, постановка задач, обобщение полученных результатов и формулировка научных выводов принадлежат автору работы. Диссертантом выполнен основной объем экспериментальной работы, обработка и анализ полученных данных. Проведены исследования оптических свойств методами ИК-спектроскопии и спектроскопии в УФ-видимой-БИК областях. Проведены исследования магнитных свойств соединений с использованием ЭПР-спектроскопии при температурах 4–300 К и измерения магнитной восприимчивости в интервале 1.9–300 К.

Рентгеноструктурные эксперименты проведены к.ф.-м. н. С.С. Хасановым (ИФТТ РАН), к.ф.-м. н. А.В. Кузьминым (ИФТТ РАН), к. х. н. Д.В. Корчагиным (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), к. х. н. Г.В. Шиловым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), к. х. н. И.А. Якушевым (ИОНХ РАН), проф. С.И. Трояновым (МГУ им. М.В. Ломоносова). Квантово-химические расчёты выполнены проф. А.Ф. Шестаковым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и PhD Y. Nakano (Киотский университет, Япония). Интегралы перекрывания граничных орбиталей рассчитаны PhD M. Ishikawa (Киотский университет, Япония). Свободный октаметилтетрапиразинопорфиразин, октаэтилтетрапиразинопорфиразин железа (II) и октахлоротетрапиразинопорфиразин ванадила предоставлены Д.Н. Финогеновым и проф. П.А. Стужиным (ИГХТУ). Октафторооктакисперфторо(изопропил)фталоцианин меди (II) предоставлен PhD M. Pelmus и проф. S. M. Gorun (Университет Сетон-Холл, США).

Публикации по материалам, изложенным в диссертации, выполнены в соавторстве. В работах [1], [2], [7], [9], [10], [15] и [22] соискателем проведен синтез искомых соединений, выделены монокристаллы искомых соединений, сняты и изучены ИК-спектры и электронные спектры поглощения искомых соединений, проанализированы данные ЭПР спектроскопии и данные измерений магнитной восприимчивости. Написаны первичные версии статей и выполнено их редактирование. В работах [5], [13], [17], [19], [24] соискателем проведен синтез и характеризация исходных нейтральных аннелированных порфиразинов, проведен синтез искомых соединений, выделены монокристаллы, сняты и изучены ИК-спектры и электронные спектры поглощения комплексов, получены данные ЭПР спектроскопии и данные измерений магнитной

восприимчивости образцов, проведен анализ этих данных. Написаны и отредактированы статьи. В работах [3], [4], [11], [14], [16], [18], [20], [21], [23] соискателем проведен синтез искомых соединений, выделены монокристаллы, сняты и изучены ИК-спектры и электронные спектры поглощения соединений, получены и проанализированы данные ЭПР спектроскопии и данные измерений магнитной восприимчивости образцов. Написаны и отредактированы указанные публикации. В работах [6], [12] и [25] под руководством соискателя проведен синтез искомых соединений, выделены монокристаллы искомых соединений, сняты и изучены ИК-спектры и электронные спектры поглощения искомых соединений, соискателем получены данные ЭПР спектроскопии и данные измерений магнитной восприимчивости соединений, анализ этих данных проведен под руководством соискателя. В работе [8] соискателем получены и проанализированы данные ЭПР спектроскопии и данные измерений магнитной восприимчивости соединений. Написана и отредактирована соответствующая глава в публикации.

Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки

Диссертация Фараонова М.А. на соискание ученой степени доктора наук на тему «Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных исследований создано новое научное направление – магнитно-активные комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов с выраженным поглощением в ближней ИК-области. Совокупность полученных результатов можно квалифицировать как научное достижение.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия, химические науки, в п. 1 (Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.), п. 2 (Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.), п. 3 (Химическая связь и строение неорганических соединений.)., п. 5 (Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.), п. 6. (Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные), п. 7 (Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.).

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Фараонова Максима Алексеевича «Комплексы металлов с анионами аннелированных порфиразинов: строение и физико-химические свойства» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г. с учетом всех последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Заключение принято на заседании секции №2 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол №2 от 19 февраля 2025 г.). Присутствовало на заседании 11 членов совета из 15. Результаты голосования: «за» – 11, «против» – нет, «воздержались» – нет.

Председатель секции №2
Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук А.Ф. Шестаков

Секретарь секции №2
Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук Л.В. Авдеева