

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Фараонова Максима Алексеевича на тему “Анионные и анион-радикальные соединения фталоцианинов: синтез, структура, свойства”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Органические молекулы и материалы на их основе, обладающие проводящими и магнитными свойствами, а также способные к взаимодействию с электромагнитным излучением видимого, ультрафиолетового и ближнего инфракрасного диапазона, приобретают все большее значение в современной науке о материалах и смежных технологиях, находя применение в качестве светодиодов, транзисторов, органических полупроводников, сенсоров, сенсibilизаторов для устройств преобразования и передачи энергии, фотогальванических элементов и т.д. Особое место среди органических хромофоров занимают представители обширного класса макроциклических молекул, построенных из остатков пиррола и его производных: порфирины, фталоцианины и их многочисленные аналоги и металлокомплексы. Наличие большой π -системы в данных соединениях обуславливает существование значительного количества редокс-активных форм, которые обратимо могут быть получены как химически, так и электрохимически. Ранее было установлено, что окисленные, катион-радикальные формы фталоцианинов, обладают металлической проводимостью и необычными магнитными свойствами. В тоже время восстановленные формы фталоцианинов до сих пор остаются практически неизученными, в связи с отсутствием удобных методов их синтеза и более низкой устойчивостью по сравнению с нейтральными и катионными формами. В связи с этим цель данной работы, заключающаяся в поиске синтетических подходов к получению восстановленных фталоцианинов и их металлокомплексов, получение их в монокристаллическом виде с дальнейшим изучением оптических и магнитных свойств является, безусловно, актуальной. Разработка этого направления в химии фталоцианинов перспективна для создания новых проводящих и магнитных материалов.

Новизна диссертационной работы неоспорима и характеризуется следующими основными моментами:

В работе детально изучены и, как результат, разработаны синтетические подходы к получению новых типов фталоцианинов металлов – анионных, анион-радикальных солей, гетерометаллических смешаннолигандных комплексов металлофталоцианинов. Изменение растворимости восстановленных форм в органических растворителях по сравнению с

нейтральными молекулами позволило выделять целевые соединения в индивидуальном виде. Тщательно подобранные условия выращивания монокристаллов целевых соединений, позволили выделить и охарактеризовать методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа структуры 23-х новых соединений фталоцианинов. Рентгеноструктурные исследования показали, что в восстановленных формах, также как и в окисленных фталоцианинах, фталоцианиновые макроциклы упаковываются в стопки или слои.

Процесс восстановления зависит как от природы металла-комплексообразователя, так и от природы используемого в работе восстановителя. Так, во фталоцианинах железа(II) восстановление протекает исключительно по атому железа, в отличие от свободных оснований и комплексов Cu(II), Ni(II), Sn(II), Pb(II), Ti(IV), V(IV) и Sn(IV), для которых восстановление протекает по макроциклу фталоцианина с образованием солей с анион-радикалами металлофталоцианинов. На примере нафталоцианината титанила было установлено, что расширение π -системы, в анион-радикальной соли приводит к усилению магнитных взаимодействий между анион-радикалами в димерах нафталоцианината. На примере соли гексадекахлорофталоцианина меди(II) установлено, что в соединениях может наблюдаться необычное диспропорционирование зарядов, в результате чего в стопках макроциклов присутствуют одновременно диамагнитные анионы с восстановленным атомом Cu(I) и анион-радикалы с Cu(II) и восстановленным макроциклом.

Впервые для анионных фталоцианинов получены гетерометаллические смешаннолигандные координационные соединения анион-радикала $\text{Sn(II)Pc(3}^-\text{)}^{\bullet-}$ с карбонилами и циклопентадиенилами переходных металлов ($M=\text{Fe, Mo, Ru}$). Для полученных соединений обнаружены сильные магнитные взаимодействия.

Подробно исследованы оптические и магнитные свойства большой серии анионных и анион-радикальных солей фталоцианинов, а также смешаннолигандных гетерометаллических фталоцианинатов олова(II) в твердом виде.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанные синтетические подходы расширяют возможности получения сложных фталоцианиновых систем, в частности, систем с частичным переносом заряда на макроцикл. Дальнейшее развитие этого направления исследований может привести к получению соединений и полифункциональных материалов, которые будут одновременно обладать уникальными проводящими, магнитными и оптическими свойствами.

Диссертационная работа Фараонова М.А. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и заключения, списка цитируемой. Во введении кратко рассматриваются актуальность темы, формулируется проблематика исследования. В обзоре литературы проведен детальный анализ известных на настоящий момент методов синтеза фталоцианинов, их различных редокс форм, включая их строение, оптические и магнитные свойства. Обзор представляет собой систематически и критически проанализированный массив литературных данных (174 ссылки), большинство которых относятся к последнему десятилетию.

Экспериментальная часть содержит достаточно подробное описание методов и методик синтезов проведенных в данном исследовании, а также условия выращивания монокристаллов. Также приводятся данные ИК- спектров синтезированных соединений и кристаллографические данные. В выводах четко сформулированы полученные Фараоновым М.А. результаты.

Стоит отметить последовательный и систематичный подход автора к решению поставленных задач, критический анализ выдвигаемых автором предположений. Достоверность результатов проведенных исследований не вызывает сомнений. Все новые соединения, полученные в работе, охарактеризованы широким набором современных физико-химических методов анализа, главным из которых является рентгеноструктурный анализ. В работе выращены монокристаллы и определены структуры 23-х новых соединений. В некоторых случаях автору приходится выполнять «ювелирную» работу, так, например, кристаллы соединений **1** и **3** разделяли под микроскопом, отличая их только по виду – маленькие тонкие черные пластинки (**3**) и большие черные объемистые кристаллы (**1**).

Необходимо особо отметить, что все описанные в работе соединения экстремально чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому вся работа выполнялась в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, что достаточно усложняло проведение не только синтетических экспериментов, но и дальнейшую характеристику целевых соединений.

Таким образом, автору удалось выполнить основную поставленную задачу и разработать препаративный метод синтеза нового типа восстановленных фталоцианинатов металлов. Важно отметить, что указанные перспективные соединения до настоящего времени были препаративно недоступны, и разработка метода их синтеза – безусловно, вносит существенный вклад в химию тетрапиррольных соединений.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы, пожелания и неточности, встречающиеся в работе.

- Остается до конца неясным, каким образом доказывается индивидуальность полученных соединений. Дело в том, что в основном, выходы целевых соединений составляют порядка 50-70%. То есть в реакционной массе остается либо исходный фталоцианин, либо продукты его деструкции. Очистка реакционной массы основана на различной растворимости исходных и конечных продуктов и состоит в обычном фильтровании реакционной массы. Но у исходных фталоцианинов есть, хоть и небольшая, но растворимость в ДХБ. Может быть, этим и объясняются примеси, которые авторы видят в ЭПР спектрах некоторых образцов?

- На стр. 46 автор утверждает, что на настоящий момент известно только одно соединение на основе фталоцианина со связью металл-металл, но это не так. Известна целая серия работ группы проф. Эрколани, посвященная синтезу и свойствам фталоцианинам со связью Ru-Ru и Os-Os (*Inorg. Chem.*, 1994, 33, 4635; *Inorg. Chem.* 1998, 4210; *Inorg. Chem.* 1999, 38, 3027; *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1928) и работы групп Хомборга и Чена посвященные фталоцианинам со связью Rh-Rh (*Organometallics*, 1994, 4875; *JPP*, 1997, 367; *Inorg. Chem.* 1998, 5786).

-ИК спектры изученных фталоцианинов зарегистрированы в таблетках KBr. Корректнее было бы их регистрировать с использованием приставки НПВО или, в крайнем случае, в суспензиях с вазелиновым или фторированным маслом, так как при прессовании таблеток KBr развиваются локально высокие температуры и давления, что может приводить к структурной модификации изучаемых фталоцианинов. Кроме того непонятно как во многих ИК-спектрах «вычленили» колебания групп в катионах и растворителях, например тетрабутиламмонийный катион или дихлорбензол? Все эти колебания будут накладываться с аналогичными во фталоцианине.

- Полученный в работе 2,3-нафталоцианин дихлорида титана(IV), судя по всему, является неопианным ранее соединением и поэтому требует более подробной идентификации (данные ЯМР, масс-спектрометрии и тд).

-Для большинства полученных монокристаллов достоверность рентгеноструктурных данных очень высока (R=3-7). Однако в случае соединения **5** – нового типа анионного димера фталоцианина железа (стр. 65) R=14,6. Насколько правомерно обсуждать при этом особенности упаковки и тд?

- При описании синтеза соединения **4** побочный продукт **1** описан как прозрачные черные пластинки, а в оригинальной методике как большие черные объемные кристаллы.

- Рис. 20 (рис. 4 в автореферате) оформлен неудачно – надо было показать отдельно две области спектра (400-900 нм и 1500-2000 нм), иначе полосы в ближней ИК практически не видны. Кроме того на рис.20 и в таблице 10 отсутствует спектр соединения 4, хотя в тексте он обсуждается. Кроме того, на стр. 93 (предпоследний абзац) пишется, что полос в ближней ИК для солей 1-5 не наблюдается...Но это не так, просто они менее интенсивные, чем в случае анион-радикалов.

- На стр. 113 автор утверждает, что согласно ИК-спектрам в смешаннолигандных гетерометаллических комплексах происходит частичное восстановление атомов металлов при координации на фталоцианинат олова? Чем они восстанавливаются? Избытком натриевой соли кетила флуоренона? При этом на стр. 114 утверждается, что в комплексе **22** согласно РСА одновременно присутствует как нейтральный фталоцианин, так и его анион радикал, но подробности не обсуждаются.

- На стр. 17 литобзора речь идет о получении нафтаलोцианинового лиганда и его магниевого комплекса, а дальше пишется про примесь динафталоцианинового комплекса (ссылка 56). В оригинальной статье описывается синтез сэндвичевых комплексов лантанидов.

- Неудачно выбран термин «координационные комплексы фталоцианинов» в названии главы 1.4 и далее по тексту, применяемый для описания гетерометаллических гетеролигандных комплексов фталоцианинов. По сути все описанные в работе соединения являются координационными комплексами фталоцианинов.

- В работе иногда встречаются опечатки и технические ошибки, но их количество незначительно. В работе встречаются неудачные выражения, например, «безметалльный фталоцианин» - корректно называть его просто фталоцианин или свободный фталоцианиновый лиганд. Ссылки на русскоязычные научные издания иногда приведены в английской версии, например, ссылки 48,56. На стр. 44, предпоследний абзац – вместо Ir должен быть In (3 раза). Стр. 77, последняя строчка – вместо рис. 16а, должен быть 17а. Подпись к рисунку 44 ошибочна, номера соединений 21-23, а не 23-25.


Замечания носят частный характер и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе, которая является законченным исследованием и отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном уровне, с использованием самых современных физико-химических методов исследования. Работа заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные положения диссертации, изложенные в 4-х статьях в

высокорейтинговых международных химических журналах и 7-ми тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

По тематике, методам и объектам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Фараонова Максима Алексеевича на тему “Анионные и анион-радикальные соединения фталоцианинов: синтез, структура, свойства” соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.04 - физическая химия - в части «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ».

По своей актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует требованиям п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Фараонов Максим Алексеевич – достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории
координационной химии щелочных и
редких металлов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор

 Горбунова Юлия Германовна

119991, Москва, Ленинский проспект 31,
E-mail: yulia@igic.ras.ru
Тел. +74959554874

30 января 2016 г.

