

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Балуды Юрия Игоревича

«Координационные соединения Ni(II) и Co(II) с азометиновыми производными 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов: структурные особенности и магнетизм», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Исследования молекулярного магнетизма координационных соединений находятся на переднем крае современной науки о материалах, открывая путь к созданию принципиально новых устройств для хранения и обработки информации. В отличие от традиционных магнитных материалов на основе металлов и оксидов, молекулярные системы позволяют конструировать магнитные свойства «снизу вверх» — на уровне отдельных молекул. Использование арсенала экспериментальных и теоретических методов неорганической химии обеспечивает целенаправленный подбор металлических центров и органических лигандов, что позволяет точно контролировать структуру, состав и симметрию координационной сферы и программировать ключевые характеристики материала, такие как магнитная анизотропия, барьер перемагничивания и температура магнитного упорядочения (температура блокировки). Молекулярные магнетики рассматриваются в качестве перспективных кандидатов для создания высокоплотных энергонезависимых запоминающих устройств, сверхчувствительных сенсоров и элементов квантовых компьютеров — кубитов, где в качестве носителя квантовой информации выступает спин молекулы. Развитие этой области требует как расширения библиотеки соединений, обладающих свойствами молекулярных магнетиков, так и установления новых корреляций «структура–свойство» для улучшения функциональных характеристик данного класса материалов.

В свете вышесказанного поставленная в работе цель — исследование серии координационных соединений Co(II) и Ni(II) с основаниями Шиффа на основе производных 4-ацилпиразол-5-онов с точки зрения взаимосвязи структурных особенностей и магнитных характеристик в контексте рационального дизайна одно- и многомолекулярных магнитов — является

весьма **актуальной**. Дополнительным подтверждением актуальности работы служит её поддержка грантом Президента РФ для молодых учёных № МД-1765.2019.3.

Научная новизна исследования заключается в выявлении взаимосвязи особенности структуры с магнитным поведением, включая внутримолекулярные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, для впервые синтезированных систематических рядов псевдокубановых смешаннолигандных тетраядерных комплексов никеля(II), а также в выявлении закономерностей влияния искажения геометрии координационного полиэдра на параметры расщепления в нулевом поле для систематических серий новых комплексов тетракоординированного кобальта(II). Для одного тетраядерного комплекса никеля(II) и для всех комплексов кобальта(II) с КЧ = 4 (в т.ч. для некоторых - в нулевом поле), установлена медленная магнитная релаксация, характеризующаяся значениями барьера перемагничивания до 85 К. Все соединения получены и исследованы впервые.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования координационных соединений. В рамках работы прямыми методами рентгеновской монокристаллической дифракции установлено молекулярное и кристаллическое строение 21 координационного соединения. Для интерпретации экспериментальных данных привлекались результаты высокоуровневого квантово-химического моделирования. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными и результатами модельных расчетов.

Теоретическая и практическая значимость работы. В рамках работы получены новые данные для дальнейшего развития представлений о принципах самосборки оксокластерных структур. Последовательно изучено влияние стерических факторов на геометрию псевдотетраэдрических комплексов кобальта и характеристики расщепления в нулевом поле в контексте рационального дизайна молекулярных магнетиков. Испытаны синтетические подходы для направленной модификации молекул-магнитов данного класса. Материалы диссертации внедрены в учебный процесс на кафедре общей химии ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского» в рамках

курсов «Координационная химия», «Синтез координационных соединений» и «Магнетохимия координационных соединений» (акт о внедрении прилагается).

Апробация работы. Основные результаты диссертации изложены в трёх статьях в журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus, одной статье в издании категории КЗ (РИНЦ), а также представлены в четырёх тезисах докладов на конференциях международного и национального уровня. Опубликованные работы адекватно и полно отражают содержание диссертации и выносимые на защиту положения.

Соответствие специальности 1.4.1. «Неорганическая химия»

Диссертационная работа Ю. И. Балуды полностью соответствует требованиям паспорта специальности 1.4.1. «Неорганическая химия», в частности:

- **пункт 2:** дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- **пункт 3:** химическая связь и строение неорганических соединений;
- **пункт 5:** взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, содержит 73 рисунка, 11 таблиц и список цитируемой литературы из 98 наименований, три приложения.

Аннотация диссертации полно и точно отражает основное содержание работы и ее выводы.

Во введении корректно обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, описана методология, отмечены личный вклад автора, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, обобщены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В главе 1 «**Явление молекулярного магнетизма и последние разработки в данной области**» представлен квалифицированный обзор современных теоретических представлений о молекулярном магнетизме комплексов d- и f-элементов, экспериментальных методов его исследования, природы механизмов релаксации намагниченности. Так же описаны экспериментальные методы статической и динамической магнитометрии для

изучения явления и нахождения параметров взаимодействия веществ с магнитным полем. В отдельном разделе проанализированы опубликованные данные о полученных молекулярных магнетиках на основе соединений Ni(II) и Co(II) и наработанные магнето-структурные корреляции.

Глава 2 «**Экспериментальная часть**» содержит описание методики синтеза лигандов и координационных соединений никеля(II) и кобальта(II) с азометиновыми производными 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов, описание исследований синтезированных соединений методами элементного анализа, инфракрасной и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрии, рентгеноструктурного анализа, статической и динамической магнитометрии.

В главе 3 «**Обсуждение результатов**» описаны результаты синтеза, исследования структуры и свойств целевых соединений. К несомненным достоинствам работы можно отнести использование представительных систематических серий координационных соединений никеля и кобальта на основе шиффовых производных 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов, с варьируемым межлигандным стерическим взаимодействием, что позволило автору получить интересные корреляции геометрического строения и характеристик магнитных свойств соединений, установить влияние структуры органического лиганда на ядерность образующихся координационных соединений. Автором проведена значительная экспериментальная работа по получению монокристаллических образцов соединений, пригодных для рентгеноструктурного исследования, что исключительно важно для надежной интерпретации данных магнитометрии.

В приложении приведены кристаллографические характеристики рентгеноструктурного исследования, экспериментальные данные элементного анализа и спектральные свойства синтезированных координационных соединений.

Работа характеризуется логичностью изложения, четкостью формулировок, написана хорошим научным языком, текст проиллюстрирован рисунками, что облегчает анализ полученных результатов. Однако, по рецензируемой работе имеется несколько вопросов:

1. Утверждается, что при синтезе комплексов CoI-Co3 происходит окисление центрального атома кислородом воздуха. Проводился ли синтез в инертной атмосфере для проверки этого предположения?
2. При квантовохимическом моделировании большое (во многом определяющее успех работы и достоверность полученных результатов) значение имеет выбор расчетного метода (приближение, базисный набор, в случае DFT – применяемый функционал) и приближения, используемого для расчета целевого свойства. В тексте диссертации недостаточно подробно описаны методики квантово-химического моделирования. В связи с этим, какое приближение использовалось для расчета параметров обмена в полиядерных комплексах Ni(II) ? Какое приближение использовалось для расчета параметров расщепления в нулевом поле и матричных элементов, характеризующих вероятность процессов релаксации намагниченности в комплексах Co(II) ? Какое использовалось программное обеспечение?
3. Для характеристики структурных искажений координационной сферы иона Co(II) с $\text{KЧ}=4$ в работе использован тау-параметр Аддисона. ПРассматривалась ли возможность применения непрерывной меры формы (CShM – coninuous shape measure), с помощью которой ранее были получены количественные корреляции для аксиального параметра магнитной анизотропии D в комплексах гексакоординированного Co(II) ?

Так же имеется ряд замечаний:

1. В тексте обсуждения используются множественные альтернативные наименования идентичных изомерных форм производных пиразолонов, такие как, «енаминная кетонная», «кетонная енаминная», «кето-енаминная», аминоновая, предпочтительней использовать единую терминологию.
2. Распределение спиновой плотности, представленное на рисунке 50, очевидно, соответствует состоянию с $S = 0$, а не основному состоянию комплекса Ni3 , которое по данным магнетометрии характеризуется $S = 4$.
3. Соединения Ni1-Ni5 названы изоструктурными, хотя они кристаллизуются в разных пространственных группах. Вероятно, речь идет о схожести молекулярного строения координационных соединений.

4. Использование списка сокращений было бы значительно более удобным в случае его алфавитного упорядочивания.
5. В литературном обзоре графики зависимости типа $\chi''(\chi')$ обозначены как диаграммы Аргана, хотя в приложении к магнитным свойствам в переменном поле чаще используется термин «диаграммы Коула-Коула», тем более что в разделе обсуждения результатов используется именно этот термин.
6. В таблица 9 не приведены характеристики точности аппроксимации, что особенно неудобно в случае сопоставления применимости различных уравнений для описания одной зависимости, например, в случае соединений Co7, Co8, Co11, Co13, Co14.
7. В тексте встречаются отдельные неточности («релаксация спина», «гексакоординированный комплекс», «фенильный радикал» вместо «фенильный заместитель», «сложность изотропных обменных взаимодействий... оценена при помощи метода DFT») и опечатки, которые не снижают общий уровень работы, но требуют исправления.

Заключение

Приведенные выше замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, так как автором решены все поставленные в работе задачи, сделаны интересные теоретические обобщения и получены ценные практические результаты, которые могут быть использованы для проведения дальнейших исследований в области молекулярного магнетизма координационных соединений Ni(II) и Co(II) в профильных научных организациях. Диссертация представляет собой **законченную научно-квалификационную работу**, выполнена на высоком профессиональном уровне вклад диссертанта в работу является определяющим.

Диссертационная работа на тему «Координационные соединения Ni(II) и Co(II) с азометиновыми производными 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов: структурные особенности и магнетизм» по актуальности решаемых задач, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения, научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, отвечает требованиям и. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в

действующей редакции), а ее автор Юрий Игоревич Балуда заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора Виктора Александровича Когана федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

Сайт: <http://chimfak.sfedu.ru>

тел: 8(863)218-40-00, доб. 11405

e-mail: shcherbakov@sfedu.ru

Щербаков Игорь Николаевич



27 января 2026 г.

Подпись Щербакова Игоря Николаевича удостоверяю

Декан химического факультета



Е. А. Распопова