

Отзыв

официального оппонента Сидорова Алексея Анатольевича
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»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия»

Диссертационная работа Балуды Ю.И. посвящена синтезу и исследованию серии координационных соединений кобальта(II) и никеля(II) с основаниями Шиффа – производными 4-ацилпиразол-5-онов, с точки зрения взаимосвязи структурных особенностей и магнитных характеристик в свете принципов рационального дизайна SMMs.

Актуальность темы диссертации. Синтез новых координационных соединений и анализ даже отдаленных перспектив практического использования, несомненно, относится к актуальным научным задачам. Разнообразные примеры использования координационных соединений практически во всех областях человеческой деятельности безусловно свидетельствуют об этом. Диссертант указывает на актуальность поиска магнитных материалов нового поколения, и с этим нельзя не согласиться. В этом направлении ведутся весьма обширные исследования, и существует вероятность, что кому-то удастся

получить прорывные результаты, которые завершатся получением реальных материалов и устройств на их основе. Поэтому актуальность работы сомнений не вызывает.

Следует отметить очень удачно написанный раздел автореферата **«Степень разработанности темы исследования»**. Такая форма безусловна гораздо содержательнее, чем обычно используемые фразы про то, чему посвящен литературный обзор.

Вместе с разделом «Актуальность темы» он хорошо подводит к формулировке цели задач работы, которые изложены четко и логично.

Научная новизна и практическая значимость работы. Прежде всего следует отметить, что получены координационные соединения с лигандами одной природы. Среди которых надо выделить серию новых псевдокубановых тетраядерных комплексов никеля(II), сшитых мостиковыми анионами различных карбоновых кислот. Получены новые данные для дальнейшего развития представлений о принципах самосборки оксокластерных структур.

Исследованы магнитные свойства полученных соединений, выявлена связь особенностей структуры с магнитным поведением, включая внутримолекулярные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Обнаружена медленная магнитная релаксация всех исследуемых комплексов кобальта(II) с КЧ = 4, установлена корреляция между параметрами расщепления в нулевом поле и степенью искажения координационного полиэдра иона Co(II).

Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями диссертанта и согласованностью данных, полученных с использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования координационных соединений.

Диссертация имеет вполне традиционную структуру, она состоит из введения, 3 глав, заключения, изложена на 145 страницах, содержит 73 рисунка, 11 таблиц и список литературы (98 наименований) и 3 приложения.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, очень хорошо показана, как уже было сказано выше, описана степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, описана методология, обобщены основные результаты.

В главе 1 **«Обзор литературы»** рассмотрены теоретические основы молекулярного магнетизма, методы его исследования, проанализированы данные опубликованных ранее работ, посвященных молекулярному магнетизму комплексов переходных металлов.

Глава 2 **«Экспериментальная часть»** описывает методики синтеза лигандов и координационных соединений никеля(II) и кобальта(II) с азометиновыми производными 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов, описание методов исследования, использованных в работе.

Диссертантом использовано два типа пролигандов, первая группа HL^1 , HL^2 , HL^3 содержит редокс-активный *орто*-аминофенольный фрагмент. Судя по μ_3 -координации депротонированного атома кислорода в кубановом комплексе никеля, окисления этого фрагмента не происходит. В пользу этого говорит и окраска комплексов. С этими же пролигандами реакция соединений кобальта протекает с окислением металла до $Co(III)$, что убедительно подтверждается экспериментальными данными. Однако, возможно, диссертант учел не все аспекты окислительно-восстановительной реакции. Это скорее всего было связано с тем, что он был сосредоточен на анализе таутомерных форм типичных для использованных им азометиновых производных. Редокс-превращения пирокатехина, *о*-фенилендиамина и *о*-аминофенола хорошо известны, однако, рассматриваются, как правило, в качестве «самодостаточных» объектов исследования. С точки зрения задач, поставленных в данной работе, возможно, что редокс-превращения периферийного фрагмента азометинового производного и не столь важны. Но сам по себе этот результат будет очень интересен для исследований в области редокс-активных соединений. К сожалению, в работе не проанализированы изменения длин связей *о*-аминофенольного фрагмента. Велика вероятность, что он при окислении кобальта также окислился и стал пара-иминофенольным. Наблюдения, приведенные диссертантом, позволяют допустить это. Хотя такое предположение не позволяет объяснить заряд лиганда. Вероятно, требуется отдельное исследование редокс-превращений данного азометинового производного, которое благодаря *о*-аминофенольному фрагменту является редокс-активным. Поскольку вся π -система азометинового производного для большинства его возможных таутомерных является полностью сопряженной, то установление точного строения координированной формы может оказаться достаточно непростой задачей. Следует отметить, что реакции $Co(II)$ с ароматическими аминами и фенолами, как правило, сопровождаются их окислениями и разнообразными превращениями органического лиганда. В данном случае диссертанту, безусловно, повезло, что реакция прошла гладко, и он смог выделить и структурно охарактеризовать новые комплексы трехвалентного кобальта. Можно допустить, что сначала происходит окисление аминофенольного фрагмента, который в свою очередь окисляет кобальт. Редокс-превращение, предположенное для соединения кобальта, может быть реализовано и в случае никеля, этому будет способствовать введение сильного основания и, отчасти, избытка пролиганда. В данном случае в качестве сильного основания вводился триэтиламин, но этого оказалось недостаточно. Возможно, причиной является пинцерный тип координации лиганда, препятствующий формированию плоского бис-хелатного фрагмента, образованного двумя *о*-аминофенольными фрагментами двух

лигандов. Сложно объяснить эти результаты диссертанта при отсутствии нужных данных. Но химия трех первых азометиновых производных выходит за рамки задач данной работы и имеет, скорее всего перспективы исследования по методологии, используемой для редокс-активных комплексов с производными ароматических *орто*-диаминов, и иминофенолов. Возможно, в данном случае диссертант не обратил внимание на интересные новые результаты, которые правда не имеют прямого отношения к теме работы. Все высказанные предположения являются очень дискуссионными и показывают, что результаты, полученные диссертантом интересны и для других проблем координационной химии.

Исследования комплексов с азометиновыми производными чаще всего связано с получением мооядерных или биядерных комплексов. Образование кубановых комплексов очень интересный результат, показывающий способ увеличить структурное разнообразие этого типа соединений.

Магнетохимические исследования проведены диссертантом совместно с известными специалистами и опубликованы, что говорит об их признании. Современному уровню работы отвечает и обсуждение квантовохимических расчетов высокого уровня.

Выводы отражают основные достижения автора.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Последовательность описания экспериментальных результатов сложно признать удачной. Сначала диссертант приводит данные совокупности методов исследования, на основании, которых делается совершенно правильный вывод о строении координационного соединения. Затем сообщается, что данные РСА подтвердили строение. Возникает вопрос зачем тогда вообще данные РСА? Может в данном случае он и не нужен? Вероятно, правильнее писать о том, что строение было установлено методом РСА, а затем интерпретировать данные других методов. Справедливости ради стоит отметить, что этот архаичный стиль описания экспериментальных результатов все еще достаточно часто встречается в работах.

2. Для мооядерных комплексов кобальта(III) с L^1 , L^2 и L^3 необходимо было проанализировать изменение длин связей о-аминофенольного фрагмента. Существует вероятность, что прошло окисление этого фрагмента.

3. Следовало бы привести таблицы с основными длинами связей и валентными углами. Хотя эти данные получены специалистами в области РСА. При обсуждении и рецензировании результатов они были бы полезны. Тем более, что этически нормы автором соблюдены, он указал специалистов, которые проводили рентгеноструктурное исследование. Современные программы позволяют получать

проекции молекулы, на которых длины связей уже сразу приведены, что очень удобно и наглядно.

4. В работе не обсуждены изменения параметра ромбичности расщепления термов ионов в нулевом поле в парамагнитных комплексах кобальта(II), который меняется в зависимости от координационного окружения и меняет знак на отрицательный для иона металла в комплексе Co^{15} .

5. В таблице 3 показано, что параметры межмолекулярных обменных взаимодействий J_z от комплекса к комплексу имеют положительный знак, т.е. ферромагнитные, или отсутствуют (не учтены при аппроксимации). Характер межмолекулярных взаимодействий в кристаллах комплексов, исходя из описанного материала, представляет собой ван-дер-ваальсовый. Исходя из этого и с большой вероятностью, можно предположить причину взаимодействий парамагнитных центров в кристаллической решетке дипольным вкладом, который в редких случаях является ферромагнитным, или же это следовало пояснить.

6. Следовало бы указать ошибки определения значения параметров РНП и магнитной релаксации в таблицах 3-5 и рисунках 11 и 12.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа является законченным научным исследованием, обладает несомненной значительной научной новизной, а её результаты обладают очевидным потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Результаты работы могут быть использованы в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции

координированных лигандов.

Таким образом, диссертационная работа 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» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Балуда Юрий Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия»

Официальный оппонент: главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук.

доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)

Телефон: 8(495)952-07-87

E-mail: sidorov@igic.ras.ru

Сидоров Алексей Анатольевич

«30» января 2026 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Почтовый адрес: 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31

Телефон организации: 8(495)952-07-87

Адрес электронной почты организации: info@igic.ras.ru

