

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор – проректор по
научной деятельности ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский)
федеральный университет»



Д.А. Таюрский

«...» января 2026 г

Отзыв ведущей организации

на диссертацию 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

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Балуды Ю.И. посвящена одному из наиболее активно развивающихся в настоящее время направлений координационной химии – синтезу и исследованию комплексных соединений, проявляющих свойства молекулярных магнитов. Данный класс магнитно-бистабильных систем представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. В частности, реализация замедленной релаксации намагниченности в масштабах одной молекулы вещества открывает широкие перспективы для разработки устройств памяти нового поколения, обладающих недостижимой на текущем уровне развития технологий ёмкостью, а также может найти свое применение в области квантовых вычислений. Вместе с тем, наиболее успешные к настоящему времени разработки в этой области - такие как металлоцены на основе диспрозия и других лантаноидов, - имеют ряд принципиальных недостатков: низкая химическая стабильность данных соединений, сложность синтеза, высокая стоимость редкоземельных металлов. В свою очередь, исследования альтернативных - простых и устойчивых, - систем на основе переходных металлов и классических органических лигандов, таких как азометины, в большинстве случаев не охватывают достаточный объем

данных для анализа связей «состав-структура-свойство», что является принципиально необходимым для целенаправленного поиска новых молекулярных магнитов. В этом контексте актуальность темы диссертационной работы Балуды Ю.И. представляется обоснованной. Подтверждением этого также является финансовая поддержка тематики исследования Советом по грантам Президента РФ (проект №МД-1765.2019.3).

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Балуды Ю.И. составлена по традиционному плану. Она изложена на 148 страницах, состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 71 рисунок, 12 таблиц и список литературы (98 наименований), 3 приложения.

Во введении кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре проанализировано современное состояние теории молекулярного магнетизма и экспериментальных методов его исследования. Показаны яркие примеры металл-органических комплексов кобальта(II) и никеля(II), обладающих свойствами молекулярных магнетиков. Приведённые в обзоре данные четко обосновывают актуальность исследования и определяют выбор объектов для изучения.

Глава 2 посвящена описанию методик синтеза органических лигандов, координационных соединений на их основе. Детально описаны использованные физико-химические методы, которые позволили однозначно идентифицировать новые соединения и установить их свойства.

В Главе 3 автор анализирует полученные результаты, приводит результаты установления строения координационных соединений, установленное спектральными и дифракционными методами. Детально исследованы магнитные свойства комплексов и предложена их теоретическая интерпретация. Проанализированы закономерности изменения структуры комплексов вследствие модификации лиганда. Изучена теоретически и

экспериментально связь магнитных свойств со структурными особенностями соединений.

Личный вклад соискателя состоял в анализе и систематизации литературных источников, выполнении экспериментальной работы - синтезе всех соединений и их исследовании некоторыми физико-химическими методами, в интерпретации и обобщении результатов.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным исследованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат составлен по материалам диссертации и в полной мере отражает ее содержание.

Научная новизна. В рамках представленной диссертационной работы были получены следующие оригинальные результаты:

1) Синтезирована серия новых псевдокубановых тетраядерных комплексов никеля(II), сшитых мостиковыми анионами различных карбоновых кислот, и исследована связь магнитного обмена с данной особенностью структуры;

2) Установлено, что использование более стерически затрудненного лиганда ведет к образованию моноядерных комплексных частиц, формирующих водородно-связанные димеры; описано обменное взаимодействие ионов Ni^{2+} через водородные связи;

3) Синтезировано 2 серии новых тетракоординированных комплексов кобальта(II), описаны закономерности искажения тетраэдрической геометрии и показана возможность её целенаправленной модификации;

4) Обнаружена замедленная магнитная релаксация всех исследуемых комплексов кобальта с КЧ 4 (в т.ч. для некоторых - в нулевом поле), характеризующаяся значениями U_{eff} до 85 К;

5) Изучена корреляция параметров расщепления в нулевом поле и степени искажения координационного полиэдра иона Co^{2+} .

Получено 15 лигандов, 23 новых координационных соединения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Соискателем системно исследовано влияние стерических факторов на геометрию псевдотетраэдрических комплексов кобальта(II) и характеристики расщепления в нулевом поле в контексте рационального дизайна SMMs. Испытаны синтетические подходы для направленной модификации молекул магнитов данного класса. Получены новые данные для дальнейшего развития представлений о принципах самосборки оксокластерных структур.

Основные итоги тщательно проведённой диссертационной работы сводятся к реализации системного подхода в исследовании структурных факторов, определяющих параметры молекулярного магнетизма к координационных соединениях Co(II) и Ni(II) на основе азометиновых производных 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов. Проанализированы и систематизированы данные о структурных особенностях синтезированных соединений и их физико-химических свойствах. Представленные материалы могут служить научной основой целенаправленного синтеза молекулярных магнитов с высокими показателями эффективности.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе:

- 1) В Главе 1 (Литературный обзор) для обозначения различных сольватных форм комплексов Ni(II) указан несуществующий термин «сольвоморф». Корректнее было бы использование термина «сольватоморф».
- 2) К сожалению, авторами проведён анализ имеющихся литературных данных по молекулярным магнетикам на основе моно- и полиядерных (до 4 атомов металла в структуре комплекса) комплексов Ni(II) только на момент октября 2022г. В связи с этим в Главе 1 (Литературный обзор) отсутствует определённое количество важных ссылок за последние 3 года на работы, посвящённые получению молекулярных магнетиков на основе металлокластеров ионов Ni(II) с высоким содержанием ионов металлов в кластерном ядре (к примеру $\{Ni_{18}\}$ - ссылка <https://doi.org/10.1002/chem.202403462>). Не указан важный с точки зрения понимания молекулярного магнетизма 3d-молекулярных магнетиков обзор <https://doi.org/10.1039/C5SC03224E>, а также отсутствует

упоминание о подходе, основанном на получении гетероядерных $3d-4f$ -металлокластеров, также широко используемым в дизайне молекулярных магнетиков с высокими значениями U_{eff} .

- 3) В Главе 2 при описании длин связей C8-C9 и C7-N1 (1.450 и 1.326 Å) в структуре лиганда H_2L^1 не приведён литературный источник, по которому судится о кратности данных связей. Согласно таблицам стандартных длин связей органических соединений <https://doi.org/10.1039/P298700000S1>, корректнее было бы их причислить к одинарным связям нежели промежуточным (между одинарными и двойными).
- 4) Стр.89 – Фраза «Комплекс кристаллизуется в молекулярной форме $[Ni(H_2O)_2L^{5_2}]$ » построена некорректно. Все полученные комплексы имеют молекулярную форму.
- 5) Для более строгой оценки типа таутомерной формы лиганда в структуре комплекса **Ni7**, помимо приведённых данных ИК-спектроскопии, целесообразно было бы привести значения длин связей C-O и C-N координирующего фрагмента, согласно данным РСА.
- 6) Также в работе встречается ряд опечаток, в частности, стр. 72 - для комплекса **Ni4** указана неверная пространственная группа P1 вместо P-1; Стр. 74 - «Положения катионов и некоторых молекул растворителя возможно определить по разностным картам...» не указано о каких разностных картах идёт речь. Расщепление в нулевом поле обозначено то как РНП, то как ZFS.

Заключение

Сделанные замечания не снижают общей оценки рецензируемой диссертации Ю.И. Балуды. По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа «Координационные соединения Ni(II) и Co(II) с азометиновыми производными 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-онов: структурные особенности и магнетизм» соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Балуда Юрий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу обсужден и утвержден на заседании кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

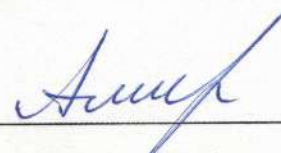
25 декабря 2025 г., протокол № 6.

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
профессор кафедры органической и медицинской химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»



Антипин Игорь Сергеевич

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»



Амиров Рустэм Рафаэльевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, корп.1 +7 (843) 233-74-00; public.mail@kpfu.ru; https://kpfu.ru

