ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации Бабешкина Константина Андреевича на тему

«Влияние координационного окружения иона металла на медленную релаксацию намагниченности в комплексах Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-», представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

В представленной к защите диссертационной работе Бабешкина К.А. рассматривается важная задача современной химии – разработке принципов создания мономолекулярных магнетиков как материалов новых устройств хранения информации высокой плотности. Один из подходов к решению такой задачи состоит в конструировании (дизайне) комплексов редкоземельных металлов с большим числом электронов на 4f-орбиталях, что обеспечивает высокий магнитный момент. Особенности таких координационных соединений заключается в легком переключении направления спинов и сохранении намагниченности в отсутствие поля, что позволяет рассматривать одну молекулу как один бит информации. Однако помимо широко (хотя и не полно) исследованных молекулярных магнетиков на основе трехзарядного иона диспрозия плохо исследованы соединения других редкоземельных катионов, которые имеют высокий магнитный момент. Тем не менее, ожидается, что и на их основе могут быть разработаны перспективные молекулярные магнетики с низкими барьерами перемагничивания и малыми температурами блокировки. Из этого следует, что тема диссертационной работы Бабешкина К.А. **актуальна**.

В первую очередь, **новизна** диссертационной работы Бабешкина К.А. заключается в исследовании мало изученных и еще до конца не понятых комплексных соединений эрбия и иттербия в качестве

потенциальных молекулярных магнетиков. Кроме того, важной составляющей новизны исследования стало выявление взаимосвязи состава и структуры лигандов и проявляемых комплексами свойств, в частности рассмотрено влияние лигандного состава и геометрии на параметры релаксации намагниченности.

В диссертационной работе Бабешкина К.А. были достигнуты важные результаты. Во-первых, для 80% исследованных комплексов была обнаружена медленная релаксация намагниченности, являющаяся важным условием применимости молекулярных магнетиков, а также установлены механизмы магнитной релаксации и показано, что для разных комплексных соединений релаксация протекает по разным механизмам, в том числе смешанным. Во-вторых, установлено влияние координационного окружения трехзарядного катиона редкоземельного элемента на магнитные свойства комплексов. В частности, установлено, что неподходящая координация приводит к отсутствию медленной релаксации для некоторых комплексов диспрозия и эрбия, в то время как магнитные свойства комплексов (параметры медленной релаксации) существенно зависят от жесткости координационного окружения. Кроме того, для анализа магнитных свойств в работе Бабешкиным К.А. синтезированы 22 новых комплекса с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-, что является самостоятельно значимым достижением. Можно заключить, что в диссертационной работе Бабешкина К.А. решена задача выявления взаимосвязи между природой и геометрией координационного окружения трехзарядных катионов диспрозия, эрбия и иттербия и магнитными характеристиками соответствующих комплексов как молекулярных магнетиков. Дополнительно следует отметить, что получено рекордно высокое значение температуры блокировки для комплексов иттербия.

Диссертация Бабешкина К.А. построена по классическому типу. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части,

результатов и их обсуждения, выводов и сопровождается списком цитируемой литературы (180 наименований), приложением и перечнем принятых обозначений и сокращений. Диссертация изложена на 157 страницах и иллюстрирована 104 рисунками и 14 таблицами и сопровождена двумя разделами приложения. Во введении обоснована актуальность темы исследования, ставится цель работы и решаемые для достижения цели задачи, степень разработанности темы, представляются научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, а также указывается методология работы, методы решения поставленных задач и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору, состоящему из нескольких разделов, в которых приводятся сведения о синтезе комплексов редкоземельных металлов с N-донорными лигандами, представления о молекулярном магнетизме на примере комплексов 4f-элементов и сведения о мономолекулярных магнетиках среди комплексов некоторых редкоземельных металлов.

Во начале второй главы приводятся сведения о процедуре синтеза 25 координационных соединений трехзарядных катионов трех редкоземельных металлов – диспрозия, эрбия и иттербия. Вторая часть этой главы содержит методики получения и обработки данных методами РФА, РСА, ИК-спектроскопии и химического анализа, после чего детально излагается методика магнетохимических измерений и способы обработки данных. Следует отметить, что некоторые сведения, в частности.

Результаты, полученные в работе, и их обсуждение излагаются в третьей главе. Следуя общей логике работы, глава начинается с описания синтеза и подтверждения химической однородности исследуемых комплексов Dy^{III}, Er^{III} и Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-, после чего обсуждается их строение. Все комплексы классифицированы на основании типов полиэдров, образованных лигандами вокруг иона редкоземельного катиона. Второй

этап обсуждения результатов связан с исследованием поведения комплексов в постоянном магнитном поле, а третий – их поведению в переменном магнитном поле. Глава завершается заключением, в котором обосновано значение полученных результатов и закономерностей для создания новых перспективных мономолекулярных магнетиков. После чего в главе 4 сформулированы выводы, несомненно, следующие из полученных в диссертационной работе результатов.

Полученные в работе Бабешкина К.А. результаты следует признать **достоверными**, а сделанные выводы и обобщения **обоснованными**. Достоверность результатов определяется сочетанием современных методов синтеза, аттестации и исследования новых соединений, а также внутренней согласованностью данных и непротиворечивостью сделанных выводов.

По диссертации Бабешкина К.А. имеются отдельные **замечания**:

1. К сожалению, в завершении литературного обзора отсутствует раздел, суммирующий выводы из литературного обзора и переходящий в постановку задачи.
2. Следует отметить, что в заключении и выводах имело смысл отразить особенности и закономерности кристаллического строения полученных комплексов, в первую очередь, с точки зрения влияния размеров редкоземельных катионов и природы лигандов на координационное окружение катионов, поскольку из работы следует, что это является фактором, влияющим на магнитные свойства.
3. На рисунке 37 диссертации (и на рисунке 11 автореферата) показано, что мостиковый цианид-анион присоединяется к катиону Co^{3+} атомом углерода, а к катиону Ln^{3+} – атомом азота. Есть ли подтверждение этому факту? Учитывая, что оба катиона по Пирсону относятся к жестким, разупорядочение весьма вероятно.
4. В диссертации активно обсуждается корреляция между координационным окружением иона редкоземельного металла и

параметров медленной релаксации комплексов. Однако дополнительный вклад в параметры релаксации может вносить анизотропия электронной плотности ионов, которая различна для Dy^{III}, Er^{III} и Yb^{III}, более того, для первого иона анизотропия плоскостная (сплюснутая форма), а для двух других – осевая (вытянутая форма). К сожалению, этот аспект в диссертации не обсуждается.

5. В Приложении 6.2 имеются терминологические неточности. Во-первых, приводятся англоязычные термины, русскоязычные аналоги которых имеют другие названия, в частности biaugmented trigonal prism это «двухшапочная тригональная призма», Johnson gyrobifastigium это «треугольная гиробипризма» или «треугольный бикупол». Во-вторых, в названии Snub diphenoid следует исправить на Snub disphenoid, или назвать по-русски «сиамский додекаэдр».

Все перечисленные замечания не имеют критического характера и не сказываются на общем положительном впечатлении от диссертационной работы Бабешкина К.А. и не снижают ее общую высокую оценку.

Диссертационная работа Бабешкина К.А. прошла хорошую апробацию. Ее результаты опубликованы в 6 статьях в рекомендованных ВАК журналах, а также представлены в докладах на 12 конференциях различного уровня в России и за рубежом. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации. Не вызывает сомнений соответствие работы паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пп. 3 и 5.

Таким образом, на основании вышеизложенного следует заключить, что диссертация **Бабешкина Константина Андреевича** на тему **«Влияние координационного окружения иона металла на медленную релаксацию намагниченности в комплексах Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-»**, по своей актуальности, новизне, достоверности, теоретической и

практической значимости, а также важности полученных результатов полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., а её автор, Бабешкин Константин Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Шевельков Андрей Владимирович

10 декабря 2025

Доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), член-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Российская Федерация, **119991**, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет. Тел.: +74959392074, +79161819709, e-mail: shevelkov@inorg.chem.msu.ru

«Подпись Шевелькова А.В. заверяю»,
И.о. декана химического факультета МГУ,
Профессор РАН

С.С. Карлов

Химический факультет
Московского государственного
университета
имени
М.В.Ломоносова
Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва,
119991, ГСП-1
Тел.: + 7 (495) 939-16-71,
+ 7 (495) 939-47-51
Факс: +7 (495) 932-88-46
E-mail: admin@service017.chem.msu.ru

08.10.25 **№** 1493 **/104-03**
На № _____

Ученому секретарю
диссертационного совета
01.4.004.93 к.х.н. Рюмину М.А.

Я, Шевельков Андрей Владимирович, согласен выступить официальным оппонентом по диссертации Бабешкина Константина Андреевича на тему: «Влияние координационного окружения иона металла на медленную релаксацию намагниченности в комплексах Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-» по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) на соискание ученой степени кандидата химических наук. Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.
Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

Фамилия, имя, отчество (последнее - при наличии) официального оппонента	Шевельков Андрей Владимирович
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, **дата** присуждения ученой степени.	Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (17.05.2002) (с 01.03.2002)

Ученое звание, **дата** присвоения ученого звания	Доцент (20.05.1998) (с 18.06.1998)
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» химический факультет
Адрес организации	г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет http://www.chem.msu.ru dekanat@chem.msu.ru
Занимаемая оппонентом в этой организации должность	Заведующий кафедрой неорганической химии
Наименование структурного подразделения	Химический факультет, кафедра неорганической химии
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Tugelbay Saparbek, Shalabayev Zhandos, Khan Natalya, Mukhanbetzhanov Nurislam, Jumagaziyeva Ardak, Sultanov Fail, Kozhakhmetov Samat, Kushugulova Almagul, Shevelkov Andrei V., Mucsi Gabor, Tátykayeva Ugilzhan, Daniyeva Nurgul, Burkitbayev Mukhambetkali, Tatykayev Batukhan; Enhanced photocatalytic antibacterial Ag3PO4/AgCl nanocomposites for water purification from organic and microbial contaminants // JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. - Том 13. - № 5. - № ст. 118753. - 2025.
	2. Shestimerova Tatiana A., Medved'ko Aleksei V., Bykov Mikhail A., Kalinin Mikhail A., Metlin Mikhail T., Taydakov Ilya V., Gontcharenko Victoria E., Wei Zheng, Dikarev Evgeny V., Vatsadze Sergey Z., Shevelkov Andrei V.; A new supramolecular tecton: the crucial impact of the polycation charge and geometry of H-bonds on the structure and properties of halometallates in the solid state // Dalton Transactions. - Том 54.- № 17. - С. 6983-6992. - 2025.
	3. Khalaniya Roman A., Verchenko Valeriy, Mironov Andrey V., Samarin Alexander N., Bogach Alexey, Kulchu Aleksandr, Polevik Alexey O., Zheng Wei, Dikarev Evgeny V., Stern

	Raivo, Shevelkov Andrei V.; Spin reorientation and magnetic frustration in Fe32+δGe35−xSix with a kagome lattice broken by crystallographic intergrowth // Dalton Transactions. - Том 54. - № 20. - С. 8317-8330. - 2025.
	4. Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Bikmukhametova M.R., Likhanov M.S., Shevelkov A.V., Gippius A.A.; Effect of Electron-Deficient Substitution on the Spin Dynamics in FeGa3 // JETP Letters. - Том 120. - № 10. - С. 732-740. - 2024.
	5. Chernoukhov Ivan V., Bogach Alexey V., Cherednichenko Kirill A., Gashigullin Ruslan A., Shevelkov Andrei V., Verchenko Valeriy Yu; Mn2Ga2S5 and Mn2Al2Se5 van der Waals Chalcogenides: A Source of Atomically Thin Nanomaterials // Molecules. - Том 29. - № 9. - С. 2026-2026. - 2024.
	6. Kulchu Aleksandr, Khalaniya Roman A., Mironov Andrey V., Bogach Alexey, Aksenov Sergey, Lyssenko Konstantin, Shevelkov Andrei V.; Interplay of two magnetic sublattices in related compounds Sm2Mn1−xGa6−yGey (x = 0.1–0.3, y = 0.6–1.0) and Sm4MnGa12−yGey (y = 3.0–3.5) with different ordering of empty and filled (Ga,Ge)6 octahedra // Dalton Transactions. - Том 53. - № 4. - С. 1506-1516. - 2024.
	7. Kulchu Aleksandr, Khalaniya Roman A., Mironov Andrei V., Khrykina Olga N., Verchenko Valeriy Yu, Stern Raivo, Shevelkov Andrei V.; Impact of Ge Doping on Structural and Magnetic Ordering in RMnxGa3 and R4Mn1−xGa12Gey (R = Tb, Dy; $x \leq 0.25$, $y \approx 1.0–3.3$) // Inorganic Chemistry. - Том 62. - № 33. - СС. 13348-13361. - 2023.
	8. Polevik Alexey O., Sobolev Alexey V., Glazkova Iana S., Presniakov Igor A., Verchenko Valeriy Yu, Link Joosep, Stern Raivo, Shevelkov Andrei V.; Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites Cu26-xFexV2Sn6S32 // Compounds. - Том 3. - № 2. - С. 348-364. - 2023.

	9.Shestimerova Tatiana A., Bykov Mikhail A., Grigorieva Anastasia V., Wei Zheng, Dikarev Evgeny V., Shevelkov Andrei V.; Synthesis and characterization of amantadinium iodoacetatobismuthate, a hybrid compound with mixed iodide–carboxylate anions // Mendeleev Communications. – Том 32. – № 2. – С. 194-197. – 2022.
	10. Likhanov Maxim S., Verchenko Valeriy Yu, Zhupanov Vladislav O., Wei Zheng, Dikarev Evgeny V., Kuznetsov Alexey N., Shevelkov Andrei V.; Intermetallic Compound Re2Ga9Ge with Re- and Ge-Embedded Gallium Clusters: Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Physical Properties // Inorganic Chemistry. – Том 61. – № 1. – С. 568-578. – 2022.
	11. Zhupanov Vladislav O., Khalaniya Roman A., Bogach Alexey V., Verchenko Valeriy Yu, Likhanov Maxim S., Shevelkov Andrei V.; Ambient Pressure Synthesis of Re-Substituted MnGe and Its Magnetic Properties // Crystals. -´Том 12. - № 9. -С. 1256. - 2022.
	12.Verchenko Valeriy Yu, Shevelkov Andrei V.; Endohedral cluster intermetallic superconductors: at the frontier between chemistry and physics // Dalton Transactions. – Том 50. - № 15. – С. 5109-5114. – 2021.
	13. Khalaniya R.A., Sobolev A.V., Verchenko V.Yu, Tsirlin A.A., Senyshyn A., Damay F., Presniakov I.A., Shevelkov A.V.; Magnetic structures of Fe32+δGe33As2 and Fe32+δ′Ge35−xPx intermetallic compounds: a neutron diffraction and 57Fe Mössbauer spectroscopy study // Dalton Transactions. – Том 50. – С. 2210 -2220. – 2021.
	14. Verchenko Valeriy Yu, Tsirlin Alexander A., Shevelkov Andrei V.; Semiconducting and superconducting Mo–Ga frameworks: total energy and chemical bonding // INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS. – Том 8. – С. 1702-1709. – 2021.

	15. Hausmann Jan Niklas, Khalaniya Roman A., Das Chittaranjan, Remy-Speckmann Ina, Berendts Stefan, Shevelkov Andrei V., Driess Matthias, Menezes Prashanth W.; Intermetallic Fe6Ge5 formation and decay of a core–shell structure during the oxygen evolution reaction // Chemical Communications. – Том 57. – № 17. – С. 2184-2187. – 2021.

Зав.кафедрой

неорганической химии

член-корр. РАН _____ А. В. Шевельков

Личную подпись Шевелькова А. В. заверяю

И. О. декана химического факультета МГУ,
профессор Карлов С.С.