ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

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^-», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 -- «Физическая химия»

Диссертационная работа К. А. Бабешкина посвящена детальному исследованию влияния координационного окружения иона металла на проявление медленной релаксации намагниченности (SMM-свойства) в координационных соединениях диспрозия, эрбия и иттербия с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-.

Актуальность темы представленной диссертации определяется острой необходимостью разработки принципов создания молекулярных магнетиков с высокой термической и химической стабильностью для применения в устройствах хранения информации высокой плотности. Автор справедливо отмечает, что молекулярные магнетики на основе Dy^{3+} исследованы достаточно обширно, тогда как для Er^{3+} и Yb^{3+}, несмотря на их высокий потенциал, количество полученных соединений, проявляющих медленную релаксацию намагниченности, остается ограниченным. Актуальность представленной работы также определяется необходимостью выявления закономерностей влияния природы хелатирующих лигандов в комплексах и противоионов на магнитные свойства комплексов, что может быть использовано для направленного синтеза новых эффективных SMM.

Не вызывает сомнений и ***научная новизна*** диссертационной работы К. А. Бабешкина. В ходе исследования автором получены значения эффективных барьеров перемагничивания (Δeff) для серии комплексов Dy^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}, проявляющих медленную релаксацию намагниченности. Были установлены эмпирические закономерности, связывающие структурные особенности координационного полиэдра (геометрию КП и взаиморасположение донорных центров лигандов) с величинами релаксационных параметров. Автором

продемонстрирована возможность использования N-донорных лигандов для создания эффективного окружения магнитного центра, обеспечивающего проявление медленной магнитной релаксации при температурах, близких к кипению жидкого азота.

Важным достоинством представленной диссертационной работы является её ***теоретическая и практическая значимость,*** состоящая в определении оптимального координационного окружения для получения SMM-комплексов с улучшенными релаксационными характеристиками. Полученные соединения демонстрируют высокую термическую стабильность и кристаллическую упорядоченность, что является необходимым требованием для практического применения. Разработанная автором методология выявления корреляций между составом, структурой и магнитными свойствами может быть использована для осознанного и направленного синтеза новых молекулярных магнетиков.

Диссертационная работа К. А. Бабешкина построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

В литературном обзоре автор обсуждает методы синтеза комплексов лантанидов с N-донорными лигандами, основные механизмы релаксации намагниченности, примеры SMM-комплексов различных лантанидов, а также обозначает имеющиеся пробелы в понимании влияния координационного окружения на магнитные свойства. Автором проведен систематический анализ синтеза, структурных особенностей и магнитных свойств комплексов редкоземельных элементов, в особенности диспрозия, эрбия и иттербия Рассмотрены разнообразные стратегии синтеза, включая one-pot реакции, механохимические методы и гидротермальные способы получения комплексов. Основное внимание уделяется использованию различных азотсодержащих лигандов, таких как 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин и другие ароматические N-донорные системы, которые играют ключевую роль в формировании координационного окружения иона лантаноида. Детально обсуждаются параметры нулевого расщепления в отсутствие магнитного поля, характеризуемые параметром D, а также механизмы магнитной релаксации, включая прямой процесс, рамановский механизм, процесс Орбаха и квантовое туннелирование намагниченности. Рассмотрены основные экспериментальные методы исследования: измерения магнитной

восприимчивости в переменном поле, температурные зависимости произведения χT, полевые зависимости намагниченности и кривые термомагнитного гистерезиса. Значительное место в литературном обзоре занимает анализ мономолекулярных магнитов на основе комплексов, содержащих ионы Dy^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}, известные своей способностью проявлять медленную магнитную релаксацию. Обсуждены комплексы Dy с ацетилацетонатными и фенантролиновыми лигандами, демонстрирующие энергетические барьеры в диапазоне 66-83 K, сэндвичевые структуры типа Pc_2Dy с рекордными значениями Ueff/kB, а также более сложные полиядерные комплексы. Особое внимание уделяется влиянию координационной геометрии и симметрии на величину магнитной анизотропии. Обсуждается роль мостиковых лигандов и противоионов в формировании и модуляции магнитных свойств координационных соединений, анализируется влияние различных типов лигандов, включая хлорид, тиоцианат и цианидные мостики, а также исследуется использование цианидных группировок в гетерометаллических комплексах и металлоорганических каркасах. Обзор обосновывает научную значимость исследования магнитных свойств комплексов редкоземельных элементов и подчеркивает перспективность поиска новых координационных соединений с улучшенными характеристиками молекулярных магнитов. Обзор хорошо структурирован и облегчает восприятие основного содержания работы.

Раздел «Обсуждение результатов» посвящен описанию синтеза комплексов Dy^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+} с N-донорными лигандами и анионами SCN^-, Cl^- и NCS^-, проведен анализ их молекулярной и кристаллической структуры, описаны результаты исследования полученных комплексов в постоянном и переменном магнитном поле.

К числу наиболее существенных научных результатов, полученных в работе можно отнести следующие:

- Синтез, установление строения и характеристика обширной серии комплексов Dy^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+} с хелатирующими N-донорными лигандами (2,2′-бипиридин, 2,2′:6′,2″-терпиридин, 1,10-фенантролин, 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин, 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазин) и различными неорганическими лигандами.
- Установление корреляций между типом лиганда, природой противоиона, геометрией координационного полиэдра и величинами барьеров перемагничивания для комплексов

Dy^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}. Выявление влияния взаиморасположения донорных центров лигандов и природы магнитного иона на релаксационные характеристики.

- Сравнение комплексов различных лантанидов в одинаковых координационных окружениях, что позволило проанализировать роль характера основного состояния иона лантанида в проявлении медленной магнитной релаксации, так , было показано, что даже при близком наборе донорных атомов и одинаковой формальной координации смена лиганда (bpy/phen/Me4phen/terpy) и конфигурации координационного полиэдра приводит к существенным изменениям барьера Ueff и температур блокировки.
- Исследование цианокобальтатов Dy^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+} и демонстрация возможности создания многофункциональных материалов на основе комплексов лантанидов.

В целом следует отметить, что К. А. Бабешкиным проведено тщательное и систематичное фундаментальное исследование. **Достоверность** полученных автором результатов не вызывает сомнений. В работе использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования: рентгеноструктурный анализ (как основной метод доказательства строения синтезируемых комплексов), инфракрасная спектроскопия (ИК-НПВО), элементный анализ, а также измерения магнитной восприимчивости в постоянном и переменном магнитных полях. Проведения измерений в разнообразных условиях (при различных температурах, магнитных полях и частотах) позволило получить надежные и воспроизводимые результаты.

Рекомендации и выводы диссертационной работы имеют научную и практическую значимость. Положения. Выносимые на защиту вполне обоснованы.

Представленная работа не вызывает замечаний принципиального характера, однако, имеется ***ряд замечаний***, связанных, главным образом с представлением результатов:

1. В разделе диссертации 3.3, где сравнивается связь координационного окружения и медленной релаксации намагниченности для разных типов комплексов, хотелось бы увидеть более общие корреляции между структурой и магнитными свойствами. Не только в рамках однотипных соединений, но сравнение, например, комплексов с разными координационными полиэдрами в более или менее широком ряду.

2. Крайне неудачный способ нумерации бипиридильных комплексов, так, к типу **Ln2** в результате относятся 3 разных структурных типа, что затрудняет восприятие текста.
3. Странная литературная ссылка на стр. 62: «Такой состав реагентов является оптимальным, что было установлено при синтезе аналогичных комплексов Y, Eu и Tb [156 Статья [48]».
4. Разделы 3.1.1. – 3.1.6. имеют стереотипные названия: «Синтез и подтверждение чистоты комплексов …», однако речь в них идет о синтезе и строении соединений, при этом вопросы чистоты соединений, закономерно, обсуждаются в экспериментальной части.
5. Двукратное перечисление названий конференций, где принял участие автор (стр. 7-8 диссертации) мне кажется излишним.
6. Встречающиеся по тексту слэнговые названия лигандов (стр. 58. «Координация тридентатного терпильного лиганда…»; стр. 62. «Ионные комплексы с Phen…»:)
7. Стр. 60 Неудачное выражение: «Ожидаемый состав соединений соответствует данным элементного анализа.»
8. Стр. 66 «Такое поведение может быть обусловлено как расселением подуровней MJ … »
9. Тест содержит некоторое (весьма небольшое) число опечаток.

Наличие указанных замечаний не умаляет значимости диссертационного исследования, результаты которого представляют несомненный интерес для исследователей, занятых поиском новых координационных соединений РЗЭ, проявляющих свойства молекулярных магнетиков.

Работа прошла апробацию, результаты представлялись на профильных Российских и международных конференциях и опубликованы в 6 статьях в отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Диссертация Бабешкина Константина Андреевича «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 научной новизне, объему и качеству проведенных исследований, теоретической и практической значимости полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от

24.09.2013 г. №842 и 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» от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а автор диссертационной работы Бабешкин Константин Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Доцент базовой кафедры органической химии
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Факультета химии НИУ ВШЭ
кандидат химических наук, доцент
Специальность 02.00.08 Химия элементоорганических соединений

/ Дмитрий Михайлович Ройтерштейн /

Почтовый адрес: Покровский бульвар, д.11,
Москва, Россия, 109028
Телефон: +7 (495) 531-00-00 доб. 22823
Адрес электронной почты: drojtershtejn@hse.ru

Подпись заверяю
СПЕЦИАЛИСТ ПО ПЕРСОНАЛУ

10 декабря 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе 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^-», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 -- «Физическая химия» (химические науки)

Фамилия Имя Отчество	Ройтерштейн Дмитрий Михайлович
Учёная степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация, дата присуждения ученой степени	Кандидат химических наук, 02.00.08 (Химия элементоорганических соединений), Кн № 008458 21 июня 1994 года
Учёное звание, дата присвоенияученого звания	Доцент по кафедре органической химии дц № 038305, 20 июля 2005
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
Занимаемая должность	Доцент базовой кафедры органической химии, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Факультета химии НИУ ВШЭ
Почтовый индекс, адрес	Дом 107061 г. Мосува 2-я Пугачевская ул. д.8 к.5. кв.202 Раб. 109028 г. Москва, Покровский бульвар, д.11
Телефон	Дом. +7 916 373 3507 Раб. : +7 (495) 531-00-00 доб. 22823
Адрес электронной почты	drojtershtejn@hse.ru

Список основных публикаций по проблематике оппонируемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Puntus, L. N. Efficiency of the energy transfer through 5d state of the Ln^{3+} ion in complexes with diarylcyclopentadienyl ligands / L. N. Puntus, E. A. Varaksina, D. A. Bardonov, M. E. Minyaev, K. A. Lyssenko, T. A. Chernenkiy, I. V. Taydakov, I. E. Nifant'ev, **D. M. Roitershtein** // Opt. Mater. – 2025. – Vol. 160. – P. 116734.
2. Лысенко, К. А. Особенности электронного строения $(\eta^5\text{-}C_5H_5)LuCl_2(THF)_3$ / К. А. Лысенко, **Д. М. Ройтерштейн**, Д. А. Бардонов, М. Е. Миняев // Докл. РАН. Химия, науки о материалах – 2024. – Т. 516. – №. 1 – С. 52-58.
3. Puntus, L. N. The interplay between structural features and the efficiency of the energy transfer process in terbium complexes with triarylcyclopentadienyl ligands / L. N. Putnus, D. A. Bardonov, E. A. Varaksina, K. A. Lyssenko, M. E. Minyaev, I. V. Taydakov, I. E. Nifant'ev, **D. M. Roitershtein** // Opt. Mater. – 2024. – Vol. 157. – P. 116216.

4. Puntus, L. N. Phenyl substitution as an effective way to control the luminescent properties of polyphenylcyclopentadienyl lanthanide complexes / L. N. Puntus, D. A. Bardonov, E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, **D. M. Roitershtein**, I. E. Nifant'ev, K. A. Lyssenko // Mendeleev Commun. – 2024. – Vol. 34. – №. 3 – P. 325-328.
5. Degtyareva, S. S. Tridentate Nitrogen Ligand as a Tool for the Construction of Well-Defined Rare Earth Trichloride Complexes / S. S. Degtyareva, D. A. Bardonov, A. V. Afanaseva, L. N. Puntus, K. A. Lyssenko, K. P. Birin, M. E. Minyaev, J. V. Burykina, I. V. Taydakov, E. A. Varaksina, I. E. Nifant'ev, **D. M. Roitershtein** // Inorg. Chem. – 2024. – Vol. 63. – No. 4. – P. 1867-1878.
6. **Ройтерштейн, Д. М.** Циклопентадиенильный комплекс лютеция с дианионом 2,6-ди-*трет*-бутилантрацена / **Д. М. Ройтерштейн**, К. А. Лысенко, И. Э. Нифантьев, М. Е. Миняев // Коорд. Хим. – 2023 – Т. 49. – №. 6. – С. 367-374.
7. Пунтус, Л. Н. $4f^n$–$4f^{n-1}$d–переходы в оптических спектрах трис(1,2,4-трифенилциклопентадиенильных)-комплексов трехвалентных лантанидов / Л. Н. Пунтус, Е. А. Вараксина, К. А. Лысенко, **Д. М. Ройтерштейн** // Опт. Спектр. – 2024. – Т. 131. – № 4. – С. 529-533.
8. Дегтярева, С. С. 1,2,4-Трифенилциклопентадиенильные комплексы празеодима и эрбия / С. С. Дегтярева, Д. А. Бардонов, К. А. Лысенко, М. Е. Миняев, И. Э. Нифантьев, **Д. М. Ройтерштейн** // Коорд. Хим. – 2023. – Т. 49. – № 8. – С. 504-512.
9. Sadrtdinova, G. I. (Cyclopentadienyl)neodymium borohydrides with auxiliary N_3-heterocyclic ligands / G. I. Sadrtdinova, D. A. Bardonov, K. A. Lyssenko, M. E. Minyaev, I. E. Nifant'ev, **D. M. Roitershtein** // Mendeleev Commun. – 2023. – Vol. 33. – № 3. – P. 357-359.
10. Bardonov, D. A. Structural studies of mononuclear yttrium and lutetium complexes bearing anthracenide and polyphenyl-substituted cyclopentadienyl ligands / D. A. Bardonov, D. I. Nasyrova, **D. M. Roitershtein**, K. A. Lyssenko, M. E. Minyaev // Struct. Chem. – 2024. – Vol. 35. – P. 739-752.

/ Д.М.Ройтерштейн /

Подпись заверяю

СПЕЦИАЛИСТ ПО ПЕРСОНАЛУ

ШОСТАК И.С.