УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук, член-корр. РАН

_____ М.В. Федин

4 декабря 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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^-», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Дизайн новых функциональных материалов – одно из активно развивающихся направлений современного материаловедения. Магнитноактивные соединения на основе комплексов ионов переходных металлов, демонстрирующие свойства мономолекулярных магнетиков, являются одними из перспективных объектов исследования ввиду возможности создания на их основе устройств для сверхплотного хранения и сверхбыстрой обработки информации, а также рабочих элементов квантовых компьютеров. Координационные соединения лантаноидов иттриевой подгруппы – второй половины семейства – интенсивно исследуются в области молекулярного магнетизма благодаря высоким значениям магнитных моментов и большой анизотропии. Наличие органических лигандов в координационном окружении иона металла открывает широкие возможности использования синтетических методов для вариации заместителей и изучения их влияния на физико-химические характеристики целевых соединений и, тем самым, позволяет выявлять корреляции «строение–свойство», что является актуальной и востребованной задачей современной химической науки.

В диссертационной работе Константина Андреевича Бабешкина получена серия соединений Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-, изучены их магнитные свойства в широком интервале температур. Проведение исследований магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле и последующий анализ полученных зависимостей позволили оценить характерные времена релаксации магнитной восприимчивости и определить вклады различных механизмов релаксации. Проведение систематического исследования для серии комплексов позволило выявить закономерности между структурными особенностями координационного окружения ионов металлов и параметрами релаксационных процессов, в частности – эффективных энергетических барьеров.

Диссертационная работа изложена на 163 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и заключения, результатов и выводов, списка литературы и приложения и списка сокращений. В качестве иллюстраций в диссертации приведены 104 рисунка и 14 таблиц; помимо этого, 10 рисунков и 13 таблиц находятся в Приложении.

Во **Введении** обозначены актуальность выбранной темы, цель работы и задачи, объекты исследования, показана разработанность темы, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, личный вклад автора.

В **Обзоре литературы**, занимающем 45 страниц, рассмотрены основные синтетические подходы для получения комплексов лантаноидов с N-донорными лигандами, методы исследования магнитных свойств соединений, особенности поведения мономолекулярных магнетиков в переменных магнитных полях и механизмы релаксации намагниченности. Показаны возможные области применения мономолекулярных магнетиков и представлены основные достижения в области мономолекулярного магнетизма для моноионных магнетиков на основе комплексов Ln(III).

В **Экспериментальной части** (10 стр.) приведены описания методов получения соединений Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-, их характеристики. Перечислены использованные методы исследования синтезированных соединений (методы РСА, РФА, элементный анализ, ИК-спектроскопия, магнитные измерения). Представлены методики проведения экспериментов в переменных

магнитных полях, обработки и анализа полученных экспериментальных данных.

Раздел **Результаты и их обсуждение** (51 стр.) начинается с описания особенностей получения координационных соединений Dy(III), Er(III) и Yb(III), установления их строения и подтверждения чистоты полученных фаз. Для некоторых кристаллосольватов приводятся данные об устойчивости и структурные изменения, происходящие при потере сольватных молекул. Для всех соединений показаны особенности строения координационного полиэдра.

В разделе 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований магнитных свойств комплексов в постоянном и переменном магнитных полях. Данные о статической магнитной восприимчивости в магнитном поле 5000 Э свидетельствуют о чистоте полученных соединений – высокотемпературные значения χT хорошо согласуются с типичными значениями для соответствующих ионов Ln(III). Отмечается, что характер температурных зависимостей χT для исследованных комплексов определяется преимущественно природой иона Ln(III) и его окружением в кристалле. Так, уменьшение χT в области низких температур связано с уменьшением заселенности расщепленных кристаллическим полем M_J-уровней с разными значениями M_J, тогда как значимые обменные взаимодействия между ионами Ln(III) отсутствуют, вследствие достаточно больших по данным рентгеноструктурных методов расстояний Ln…Ln в комплексах.

При исследовании динамической магнитной восприимчивости в отсутствии и при приложении постоянного внешнего магнитного поля (H_{dc}) были определены оптимальные значения H_{dc} и исследованы частотные зависимости магнитной восприимчивости при этих полях. Анализ зависимостей син-фазной (действительной – χ') и противофазной (мнимой – χ'') компонент магнитной восприимчивости от частоты (ν) переменного магнитного поля с использованием обобщенной модели Дебая позволил получить значения характерных времен релаксации (τ) и их зависимость от температуры. Для всех комплексов был проведен анализ зависимости времени релаксации намагниченности τ от температуры с учетом различных возможных механизмов релаксации (Орбах, прямой, Раман и квантовое туннелирование) и получены релаксационные параметры. Показана связь между особенностями динамической магнитной восприимчивости и координационным окружением иона лантаноида. Установлено, что

геометрия, а также качественный и количественный состав полиэдра, решающим образом влияют на наличие медленной магнитной релаксации. Так для комплексов Er(III) преимущественно наблюдается уменьшение величины энергетического барьера с ростом неоднородности координационного окружения.

В разделе **Результаты и выводы** подведены общие итоги работы, изложены основные результаты и сформулированы выводы, которые соответствуют поставленным задачам.

Диссертационная работа Бабешкина К.А. представляет собой цельное, логически выстроенное исследование, которое вносит значимый вклад в химию координационных соединений лантаноидов и магнетохимию молекулярных магнетиков на основе комплексов Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^-. Помимо синтетической работы и интерпретации магнитных данных, значительное внимание уделено анализу механизмов медленной релаксации, влиянию координационного окружения на характеристики релаксационных процессов и выявление корреляций «структура–свойство» в ряду исследованных систем.

Достоверность полученных результатов подтверждается согласованностью данных широкого круга физико-химических методов анализа, в частности методов рентгеноструктурного анализа, магнетохимических исследований в широком температурном интервале, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Результаты представлены на российских конференциях и опубликованы в виде 6 статей в рецензируемых российских (Координационная химия) и зарубежных (European Journal of Inorganic Chemistry, Dalton Transactions, Magnetochemistry) изданиях, рекомендованных ВАК.

Полученные результаты будут в дальнейшем полезны как в теоретическом, так и в практическом плане как при обучении студентов химических факультетов университетов РФ (МГУ им. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, НГУ, ННГУ им. Лобачевского, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и др.), так и в научной работе ряда организаций, например, ИОХ РАН, ИНХ СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН и др.

Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертации, в нем содержится общая характеристика работы, положения, выдвигаемые на защиту, личный вклад автора, основное содержание работы, выводы и список публикаций по теме диссертации, содержащий 6 статей и 12 тезисов докладов.

К диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В обзоре литературы описание методов синтеза комплексов следовало бы сопроводить схемой, отражающей строение органических лигандов, для некоторых из которых приведены только аббревиатуры или тривиальные названия.
2. В экспериментальной части данные элементного анализа следовало расположить после описания синтетических методик или, как это обычно принято, при описании методик без объединения в таблицу. То же самое относится и к данным ИК-спектроскопии (Результаты ИК-НПВО).
3. При обсуждении геометрии координационного окружения ионов Ln(III) (Таблица 1 в экспериментальной части, обсуждение результатов) помимо названия полиэдров следовало бы привести значения параметров, отражающих степень соответствия / степень искажения, например, параметры из программы SHAPE, как это было сделано для $\{[Ln(H_2O)_2Co(CN)_6]\cdot 2H_2O\}$ (Таблица П13). Также, для части комплексов при описании структур следовало указать основные расстояния между ионом Ln(III) и донорными атомами, образующими координационную сферу.
4. В диссертационной работе, а также в автореферате диссертации, содержится некоторое количество ошибок и опечаток, местами используются разговорные лексические конструкции. Некоторые фрагменты рисунков дублируются, что связано, по-видимому, с особенностями изложения материала, когда сначала представлены данные о строении соединений (Раздел 3.1), а затем проводится анализ связи координационного окружения и медленной релаксации намагниченности (Раздел 3.3).
5. В ряде случаев не совсем очевиден способ определения зарядов для определения ориентации оси легкого намагничивания в программе MAGELLAN. Например, на рисунках 101 и 103 предложены различные схемы зарядов как для цианидных лигандов, так и для координированных молекул воды. Проводилась ли оценка, насколько изменится направление

оси легкого намагничивания, если использовать расчетные значения зарядов, например, по Малликену или Лёвдину?

6. В списке публикаций по теме диссертации для изданий на русском языке желательно приводить ссылки на русскоязычные версии статей.

Сделанные замечания связаны преимущественно с оформлением работы и не влияют на общую положительную её оценку.

Заключение

Диссертационная работа Константина Андреевича Бабешкина «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^-», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия, является законченным исследованием, которое вносит значительный вклад в развитие физической химии и химии координационных соединений.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» в части разделов: 1) Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 5) Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях; 10) Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства; 12) Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертационная работа Бабешкина К. А. по поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и практической значимости, по количеству и уровню публикаций соответствует пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а также

пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук, а её автор Бабешкин Константин Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Диссертационная работа К.А. Бабешкина была заслушана на общеинститутском семинаре МТЦ СО РАН 20 ноября 2025 года, отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 8 от 04.12.2025 г.).

Отзыв составлен к.х.н. с.н.с. лаборатории Многоспиновых координационных соединений Богомяковым Артемом Степановичем (шифр специальности 02.00.04 – Физическая химия).

Богомяков Артем Степанович

04.12.2025 г.

Контактная информация:

ФБГУН институт «Международный Томографический центр» СО РАН
Почтовый адрес: 630090, г.Новосибирск, ул. Институтская, 3а.
Телефон: +7-383-330-8114; e-mail: itc@tomo.nsc.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»: https://www.tomo.nsc.ru

Контакты к.х.н., с.н.с. Богомякова А.С.: bus@tomo.nsc.ru, тел. 8(383)333-1222.

Подпись Богомякова А.С. заверяю:

ученый секретарь МТЦ СО РАН

кандидат химических наук Л.В. Яньшоле

Ученый секретарь

Сведения о ведущей организации

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^-» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	МТЦ СО РАН
Полное наименование лаборатории	Лаборатория многоспиновых координационных соединений
Почтовый индекс, адрес организации	630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а
Веб-сайт	https://www.tomo.nsc.ru/
Телефон	+7 (383) 333-14-48
Адрес электронной почты	itc@tomo.nsc.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

1.	Veber S.L. , Tumanov S.V. , Fokin S.V. , Tolstikov S.E. , Sobenina L.N., Romanenko G.V. , Bogomyakov A.S. , Morozov V.A. , Trofimov B.A., Ovcharenko V.I. , Fedin M.V. Five-Spin Copper(II) Nitroxide Complex with Apparently Compressed Octahedral Geometry: Design, Synthesis, and Magnetostructural Studies // Crystal Growth and Design. 2023. V.23. N2. P.1057-1065. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01201
2.	Tumanov S.V. , Ponomaryov A.N., Maryunina K.Y. , Bogomyakov A.S. , Ovcharenko V.I. , Zvyagin S.A., Fedin M.V. , Veber S.L. High-field EPR of copper(ii)–nitroxide compound exhibiting three-step phase transition: structural insights from the field-induced sample orientation // Dalton Transactions. 2023. V.52. N27. P.9337-9345. DOI: 10.1039/d3dt01297b
3.	Kuznetsova O. , Saifulina D., Romanenko G. , Letyagin G. , Bogomyakov A. Self-assembly of the 4-nuclear fragment $\{Cu_4(hfac)_2(L^{HF})_x(L^F)_{2-x}\}$ with deprotonated trihydroxyoxanes and heterospin complexes with nitroxides // Polyhedron. 2023. V.229. 116209. DOI: 10.1016/j.poly.2022.116209
4.	Maryunina K. , Yamaguchi K., Inoue K., Samsonenko A. , Veber S. , Smirnova K. , Bogomyakov A. , Letyagin G. , Romanenko G. , Morozov V. Magnetic superexchange switching by transformation of trigonal bipyramid into square pyramid in Cu(II)-nitroxide complex // Dalton

	Transactions. 2025. V.54. N40. P.15176-15187. DOI: 10.1039/d5dt01274k
5.	Smirnova K. , Golomolzina I. , Fokin S. , Tolstikov S. , Chernavin P. , Letyagin G. , Romanenko G. , Zaitsev K. , Melnikov A. , Veber S. , Fedin M. , Bogomyakov A. Thermomagnetic Bistability, Colossal Negative Thermal Expansion, and THz-Heat-Induced Switching in Cu-Nitroxide Complex // Angewandte Chemie - International Edition. 2025.e202514043:1-12. DOI: 10.1002/anie.202514043
6.	Tolstikov S.E. , Kolesnikov A.E., Smirnova K.A. , Letyagin G.A. , Bogomyakov A.S. , Romanenko G.V. , Ovcharenko V.I. Heterospin molecular complexes of Cu(hfac)2 with pyridyl-substituted nitronyl nitroxides: peculiarities of structure and magnetic properties // New Journal of Chemistry. 2025. V.49. N18. P.7655-7660. DOI: 10.1039/d5nj00967g
7.	Klementyeva S.V., Gamer M.T., Schulze M., Suryadevara N., Bogomyakov A.S. , Abramov P.A., Konchenko S.N., Ruben M., Wernsdorfer W., Moreno-Pineda E. Dinuclear Rare-Earth β-Diketiminates with Bridging 3,5-Ditert-butyl-catecholates: Synthesis, Structure, and Single-Molecule Magnet Properties // Inorganic Chemistry. 2025. V.64. N1. P.701-715. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03278
8.	Strelnikova I.V., Iova A.A., Ovsyannikov A.S., Islamov D.R., Litvonov I.A., Lazarenko V.A., Kulikova E.S., Bogomyakov A.S. , Lin M., Kiiamov A.G., Solovieva S.E., Antipin I.S. New mononuclear Dy(III) complex based on calix[4]arene ligand with two appended salicylideneamine groups decorated by azophenyl fragments: synthesis, crystalline assembly and slow magnetic relaxation behavior // Dalton Transactions. 2025. V.54. P.9584-9593. DOI: 10.1039/d5dt00936g
9.	Fokin S.V. , Chubakova E.T. , Tolstikov S.E. , Romanenko G.V. , Smirnova K.A. , Bogomyakov A.S. , Ovcharenko V.I. Diversity of Structural Motifs in Cu(hfac)2 Complexes with Spin-Labeled Polyalkylpyrazoles // Journal of Structural Chemistry. 2024. V.65. N2. P.230-242. DOI: 10.1134/s0022476624020021
10.	Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Rumyantcev R.V., Bogomyakov A.S. , Ovcharenko V.I. , Smirnova N.N., Markin A.V., Fedushkin I.L. One-dimensional europium coordination polymer with redox-active ligands // Russian Chemical Bulletin. 2023. V.72. N2. P.507-517. DOI: 10.1007/s11172-023-3814-5
11.	Smirnova K.A. , Edilova Y.O., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S. , Kudyakova Y.S., Valova M.S., Romanenko G.V. , Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Bazhin D.N. Perfluoroalkyl Chain Length Effect on Crystal Packing and [LnO8] Coordination Geometry in Lanthanide-Lithium β-Diketonates: Luminescence and Single-Ion Magnet Behavior // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V.24. N11. 9778. DOI: 10.3390/ijms24119778
12.	Nehrkorn, J.; Valuev, I. A.; Kiskin, M. A.; Bogomyakov, A. S.; Suturina, E. A.; Sheveleva, A. M.; Ovcharenko, V. I.; Holldack, K.; Herrmann, C.; Fedin, M. V.; Schnegg, A.; Veber, S. L. Easy-Plane to Easy-Axis Anisotropy Switching in a Co(II) Single-Ion Magnet Triggered by the Diamagnetic Lattice. // *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (30), 9446–9452. https://doi.org/10.1039/D1TC01105G
13.	Bryleva, Y. A.; Artem'ev, A. V.; Glinskaya, L. A.; Komarov, V. Yu.; Bogomyakov, A. S.; Rakhmanova, M. I.; Larionov, S. V. A Series of Bis(2-Phenethyl)Dithiophosphinate-Based Ln(III) Complexes: Synthesis, Magnetic and Photoluminescent Properties. Inorganica Chimica Acta 2021,

	516, 120097. https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120097.
14.	Osipov N.G., Faraonov M.A., Yakushev I.A., Veber S.L. , Fedin M.V. , Denisov N.N., Shestakov A.F., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D.V. Complex of copper(II) hexafluoroacetylacetonate with photochromic spiropyran in the merocyanine form: Field-induced slow magnetic relaxation and quantum coherence for Cu(II) (S = 1/2) and photoswitching of spiropyran ligand // Dalton Transactions. 2025. V.54. N32. P.12180-12188. DOI: 10.1039/d5dt01129a
15.	Tolstikov, S.; Golomolzina, I.; Fokin, S.; Bogomyakov, A.; Morozov, V.; Tumanov, S.; Minakova, O.; Veber, S.; Fedin, M.; Gromilov, S. A.; Romanenko, G.; Ovcharenko, V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase. Cryst. Growth Des. 2021, 21 (1), 260–269. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01067.

Учёный секретарь МТЦ СО РАН, к.х.н. Л.В. Яньшоле

17 октября 2025 г.

Ученый секретарь