«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик, д.х.н., В.К. Иванов

_____

«5» июня 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Координационная химия»
Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «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^-» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период 2011-2017 гг. соискатель Бабешкин Константин Андреевич, 18.09.1994 г., обучался в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

В период подготовки диссертации 2017-2025 гг. соискатель занимал должность старшего лаборанта-исследователя с высшим профессиональным образованием (2017-2019 гг.) и работал в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории магнитных материалов (2019-2025 гг.) и с 2025 года – в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН. В 2017-2021 гг. соискатель обучался в аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.

Научный руководитель – к.х.н. Ефимов Николай Николаевич, в.н.с. Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИОНХ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Бабешкина Константина Андреевича носит фундаментальный характер и посвящена установлению взаимосвязи между

конфигурацией координационного окружения и релаксацией намагниченности для комплексов Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами и анионами Cl^-, CN^- и SCN^- с магнитно изолированными ионами лантанидов.

В настоящее время активно разрабатываются новые устройства хранения информации, в основе которых лежит явление бистабильности. В определенных внешних условиях каждый элемент устройства находится в одном из двух состояний (с магнитным моментом «вверх» или «вниз», что позволяет кодировать «1» или «0» в компьютерной логике и, соответственно, хранить 1 бит информации. Усилия научного сообщества направлены на уменьшение размеров элементов хранения информации для того, чтобы устройство как можно меньшего размера могло содержать в себе большее количество информации. Для решения этой задачи могут быть использованы молекулярные магнетики (англ. single-molecule magnets, SMM), которые сохраняют остаточную намагниченность даже в отсутствие магнитного поля при низких температурах достаточно продолжительное время, что позволяет использовать их для хранения информации. Для SMM достигается минимальный размер бита информации – 1 молекула.

Наиболее пристальное внимание в качестве SMM привлекают к себе координационные соединения (КС) лантанидов. Подавляющее большинство исследований медленной релаксации намагниченности как основного свойства SMM сконцентрированы на КС Dy^{III}. Такая расстановка приоритетов связана с тем, что Dy^{III} является крамерсовым ионом (имеет нечетное число электронов) и обладает бистабильным основным состоянием, что делает перспективным создание на его основе SMM с наибольшими значениями барьеров перемагничивания (Δ_{eff}) и температур блокировки (T_B). Молекулярные магнетики на основе Er^{III} и Yb^{III} также являются перспективными с точки зрения величины их Δ_{eff}, однако они значительно менее исследованы по сравнению с SMM на основе Dy^{III}.

Для проявления медленной магнитной релаксации и улучшения релаксационных характеристик SMM используется модификация координационного окружения иона лантанида, создаваемое лигандами. Геометрия создаваемого лигандами координационного полиэдра (КП) может влиять на магнитную анизотропию иона в частности и медленную релаксацию намагниченности в целом. Однако влияние природы донорных центров и их взаиморасположения в КП не было детально изучено на примере серий комплексов Er^{III} и Yb^{III} в мировой литературе.

Исследование магнитного поведения комплексных соединений лантанидов открывает перспективы для создания устройств хранения и обработки информации на их основе, функционирующих уже при температурах кипения жидкого азота, а не жидкого гелия, который используется на данный момент, что значительно бы удешевило обслуживание подобных устройств.

Таким образом, разработка принципов создания молекулярных магнетиков на основе комплексов лантанидов и выявление закономерностей изменения их магнитных свойств является актуальной и востребованной задачей современной химической науки.

В ходе работы проведен детальный анализ литературных источников по вопросам дизайна молекулярных магнетиков, их магнитных свойств и связи медленной релаксацией намагниченности со структурными особенностями молекулярных магнетиков.

Экспериментальная часть работы включает синтетические методики, а также методики получения и обработки экспериментальных данных порошкового РФА, элементного анализа, спектроскопии ИК-НПВО, а также магнетометрии в постоянном и переменном магнитном поле.

В диссертации 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^-» поставлены и решены актуальные задачи современной физической химии.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы по синтезу, выделению и очистке образцов, пробоподготовке, выполнении и обработке данных магнитных исследований и большей части спектроскопических измерений, а также в участии в постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных и формулировании выводов. Автором выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

По материалам диссертации опубликованы 6 статей в отечественных и зарубежных журналах, соответствующих требованиям ВАК к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных конференций, по результатам чего опубликованы тезисы 9 докладов.

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Научная новизна заключается в определении значений барьеров перемагничивания для полученных комплексов Dy^{III}, Er^{III} и Yb^{III}, которые проявляют медленную релаксацию намагниченности, на основании данных магнетометрии в переменном магнитном поле. Были выведены зависимости между структурными особенностями (геометрией КП и взаиморасположением донорных центров лигандов) и медленной релаксацией намагниченности комплексов, которые позволяют определить наилучшее координационное окружение металлоцентра для молекулярного дизайна и направленного синтеза новых эффективных SMM, содержащих ионы Dy^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты исследования представляют интерес для дальнейшей разработки молекулярных магнетиков на основе Dy^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, которые демонстрируют достаточно высокую термическую и химическую стабильность, что является необходимым требованием для создания устройств хранения информации высокой плотности. В рамках исследования магнитных свойств в переменном магнитном поле была выявлена взаимосвязь между природой N-донорных лигандов: 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина, 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазина и терпиридина в составе образующихся комплексов и барьерами

перемагничивания для комплексов Dy^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, с учетом влияния формы КП и взаиморасположения донорных центров в координационной сфере.

Одним из наиболее важных и интересных направлений в физической химии является создание многофункциональных молекулярных магнетиков, совмещающих два и более типов свойств: магнитные, люминесцентные, электрические и оптические. К данному моменту по Dy^{III}-содержащим SMM в мировой научной литературе накоплен огромный объем материала. В то же время, для комплексов Er^{III} и Yb^{III}, обладающих высоким потенциалом совмещения магнитных и люминесцентных свойств, опубликовано существенно меньше результатов исследований, затрагивающих молекулярный магнетизм. Исследования, проведенные в рамках данной диссертационной работы, закладывают основу для получения прототипов молекулярных материалов с несколькими типами функциональных свойств.

Ценность научных работ соискателя состоит в изучении магнитных свойств в постоянном и переменном магнитном поле для молекулярных магнетиков на основе ионов Dy^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} и N-донорных лигандов: 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролина, 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазина и терпиридина, исследовании влияния N-донорных лигандов на медленную релаксацию намагниченности полученных координационных соединений, а также обнаружении корреляций «структура-медленная релаксация намагниченности».

Научная специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Бабешкина Константина Андреевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – Физическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

П1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

П5. 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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные научные результаты диссертации представлены в 6 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, соответствующих требованиям ВАК к ведущим рецензируемым научным журналам, а также тезисах 9 докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня:

Статьи:

1. Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Бабешкин К.А., Белова Е.В., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н. / Комплексы тиоцианата диспрозия с s-триазином // **Координационная химия**. 2019. Т.45. №8. С. 504-512. 10.1134/S0132344X19080061
2. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Efimov N.N. / Towards comparative investigation of Er-and Yb-based SMMs: The effect of the coordination environment configuration on the magnetic relaxation in the series of heteroleptic thiocyanate complexes // **Dalton Transactions**. 2019. V.48. №33. P. 12644–12655. 10.1039/C9DT02260K

3. Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Efimov N.N. / Unexpected Supremacy of Non-Dysprosium Single-Ion Magnets within a Series of Isomorphic Lanthanide Cyanocobaltate(III) Complexes // **European Journal of Inorganic Chemistry.** 2020. №46. P. 4380–4390. 10.1002/ejic.202000798
4. Петросянц С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. / Молекулярные магнетики на основе моноядерных аква- и аквахлоридных комплексов лантанидов (Tb, Dy, Er, Yb) с бипиридином // **Координационная химия**. 2021. Т.47. №3. С. 137-146. 10.31857/S0132344X2104006X
5. Петросянц С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Ефимов Н.Н. / Комплексы тиоцианатов лантанидов (Dy, Er, Yb) с тетраметилфенантролином. Синтез, термолиз и smm свойства // **Координационная химия**. 2021. Т.47. №4. С. 208-217. 10.31857/S0132344X21030038
6. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Ilyukhin A.B., Koroteev P.S., Efimov N.N. / Something You Need Might Be under Your Feet: Molecular Magnetism of Heavy Kramers Lanthanide Hydrated Chlorides and Their Complexes with Polydentate Terpy Ligand. // **Magnetochemistry**. 2023. V.9. №1. Article ID 31. 10.3390/magnetochemistry9010031

Тезисы:

1. **- IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 9–12 апреля 2019. Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н. «Молекулярные магнетики на основе комплексов тиоцианата диспрозия с s-триазином». Тезисы докладов, С. 26-27.
2. **XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»**, Туапсе, 16–21 сентября 2019. Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н. «Молекулярные магнетики на основе комплексов тиоцианата диспрозия с s-триазином». Тезисы докладов, С. 144.
3. **XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» секция «Химия»**, Москва, 8–12 апреля 2019. Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н. «Молекулярные магнетики на основе комплексов тиоцианата диспрозия с s-триазином». Материалы конференции. Электронное издание, С. 447.
4. **The 13th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices**, Avadzi, Japan, 10-13 November 2019. Babeshkin K.A., Petrosyants S.P., Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B.,Belova E.V., Efimov N.N. «Towards comparative investigation of non-dysprosium lanthanide SMMs: magnetic relaxation in the series of heteroleptic Er and Yb thiocyanates». Book of abstracts, P. 14
5. **XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»**, Краснодар, 10–13 сентября 2020 г. Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Ефимов Н.Н. «Медленная магнитная релаксация тиоцианатов эрбия и иттербия». Сборник научных трудов, С. 164.
6. **X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 6-10 апреля 2020. Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Ефимов Н.Н. «Медленная магнитная релаксация гетеролептических тиоцианатов эрбия и иттербия». Тезисы докладов, С.172-173.
7. **XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, Туапсе, 3-8 октября 2021. Бабешкин К.А., Гавриков А.В., Петросянц

С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Ефимов Н.Н. «Медленная магнитная релаксация цианокобальтатов тербия и иттербия». Сборник тезисов, С. 154.

8. **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 6-9 апреля 2021. Бабешкин К.А., Гавриков А.В., Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Ефимов Н.Н. «Медленная магнитная релаксация цианокобальтатов(III) тербия и иттербия». Тезисы докладов, С. 7.
9. **XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 8-11 апреля 2025. Бабешкин К.А., Петросянц С.П., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. «Влияние координационного окружения иона металла на медленную релаксацию намагниченности в комплексах Dy^{III}, Er^{III}, Yb^{III} с хелатирующими N-донорными лигандами». Тезисы докладов, С. 148.

Таким образом, диссертация Бабешкина Константина Андреевича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для физической химии – анализ влияния совокупности факторов (природы донорных атомов лигандов и их взаимного расположения в координационном окружении металлоцентра, однородности координационного окружения) на реализацию медленной релаксации намагниченности комплексов лантанидов, участвующие релаксационные механизмы, на значения барьеров перемагничивания (Δ_{eff}) и времена релаксации намагниченности.

Диссертационная работа 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^-» **полностью соответствует** требованиям 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 (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

По докладу Бабешкина Константина Андреевича были заданы следующие вопросы и высказаны комментарии:

д.х.н. Луценко И.А.

На 17 слайде в таблице барьеров перемагничивания каковы величины погрешностей?

Какое среднее значение погрешности в процентах?

Какова практическая значимость полученных результатов проделанной работы?

д.х.н. Приходченко П.В.

На 14 слайде есть ли разупорядочение по атому кислорода?

Как сольватные молекулы могут влиять на магнитные свойства?

акад. Еременко И.Л.:

Стояла ли задача изучить влияние сольватных молекул на медленную релаксацию намагниченности?

к.х.н. Павлов А.А.

Замечание: значение HiT для комплексов отличается от HiT для свободного иона не из-за спин-орбитального взаимодействия. Для лантанидов обычно используется концепция полного углового момента, где включено спин-орбитальное взаимодействие. Более правильно говорить, что лиганды влияют на оператор полного углового момента и меняют значение HiT.

Нужно придать координационному полиэдру некий числовой параметр, чтобы можно было проследить корреляцию между барьером перемагничивания и координационным полиэдром, например из SHAPE.

Пытались ли HiT аппроксимировать спин-гамильтонианом?

к.х.н. Никифорова М.Е.

Известны ли из литературных данных комплексы Yb с кислородным окружением, проявляющие медленную релаксацию намагниченности?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Третьяков Е.В.

Существуют ли тенденции изменения барьеров перемагничивания при переходе от нейтральных комплексов к анионным?

Замечание: в выводах есть ряд опечаток. Также важно найти связки между частями доклада, отражающими различные главы диссертационной работы.

к.х.н. Николаевский С.А.:

На слайде, содержащем данные по программе Magellan: как была получена красная «геометрическая» ось?

Каково максимальное значение барьера перемагничивания для соединения Yb известное на данный момент из литературных данных?

Комментарий по поводу влияния сольватной оболочки на магнитные свойства. Всё, что приводит к изменению параметров ячейки неизбежно отражается на магнитных свойствах.

д.х.н. Кискин М.А.:

Возможно ли представить корреляцию между структурными параметрами и магнитными свойствами в виде отдельного слайда, более схематично и наглядно?

На все вопросы соискателем были даны развернутые ответы.

По результатам заседания секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Координационная химия» по диссертации 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^-» на соискание ученой степени кандидата химических наук.
2. Рекомендовать диссертацию ««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^-» к защите по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.004.93.
3. Назначить в качестве научного руководителя к.х.н, в.н.с. Ефимова Николая Николаевича (ИОНХ РАН) с его письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:
- чл.-корр. РАН, д.х.н. в.н.с. лаборатории Новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН Мартынова Александра Германовича
- чл.-корр. РАН, д.х.н, зав. кафедрой неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова Шевелькова Андрея Владимировича

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Заключение принято на заседании секции «Координационная химия» учёного совета ИОНХ РАН от 4 июня 2025 г. (протокол № 5). Присутствовало на заседании 33 человека, в том числе: членов секции «Координационная химия» - 12 (из 24 чел), докторов наук – 11, кандидатов химических наук – 15.

Результаты голосования: «**за**» - **12** человек, «**против**» - **0** (нет) человек, «**воздержалось**» - **0** (нет) человек.

Решение принято единогласно.

Председатель секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, академик РАН

Еременко И.Л.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Учёного совет ИОНХ РАН, кандидат химических наук

Николаевский С.А.