

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

(ИНЭОС РАН)

Член-корр. РАН А.А. Трифонов



«13 ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Штефанец Валерии Павловны на тему:

«Влияние координационного окружения ионов 4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатах и композитах на их основе»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Актуальность темы диссертационного исследования

В последние годы интенсивно проводятся исследования по созданию молекулярных магнитных объектов с эффектом замедленной релаксации намагниченности. Соединения этого типа позволяют подойти к решению разнообразных научно-технологических задач: развитию спинтроники, созданию устройств с высокой плотностью хранения информации, дизайну квантовых компьютеров. Наиболее перспективным выбором при разработке мономолекулярных и моноионных магнитов в настоящее время считается применение ионов Ln(III). Действительно, кроме активно исследуемых каталитических, сорбционных и фотофизических свойств Ln(III)-содержащих соединений, эти объекты предлагают исключительные возможности для проявления молекулярного магнетизма. К основным факторам, определяющим эти

возможности, относятся высокая магнитная анизотропия, ее восприимчивость к внешним стимулам (например, температуре и давлению), слабое расщепление кристаллического поля, сильное спин-орбитальное взаимодействие. Несмотря на то, что рекордными по температуре блокировки (превышающей температуру жидкого азота) являются металлоценовые комплексы, высокая оксофильность ионов Ln(III) и возможность получения стабильных на воздухе соединений обуславливает широкое применение различных О-лигандов, а частности, ацетилацетонатного ряда. Дополнительную настройку структурных особенностей Ln(III) -комплексов, непосредственно управляющую и магнитным поведением, можно осуществлять за счет привлечения дополнительных пиридин-N-оксидных лигандов, а также создания солевых производных за счет варьирования различных (в том числе фотохромных) противокатионных фрагментов. В частности, исследования фотохромных спиропиранов, проводимых научной школой акад. РАН С.М. Алдошина, хорошо известны научной общественности.

В свою очередь, в контексте перехода к практическому применению мономолекулярных Ln(III) -комплексов, активно дискутируются возможности получения композитных материалов на их основе, в том числе тонких пленок. Таким образом, проведение исследований в области магнитоперспективных ацетилацетонатных Ln(III) комплексов, содержащих дополнительные нейтральные (лигандные) или заряженные (катионные) компоненты, представляет собой актуальную задачу.

Основное содержание диссертации

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста и включает 79 рисунков, 2 схемы и 10 таблиц. Список литературы содержит 198 наименований.

Введение (Глава 1) содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, описывает цель и задачи работы, ее научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (Глава 2) содержит ретроспективное описание истории исследования мономолекулярных магнитов в целом, и редкоземельных производных в частности. Проведен анализ влияния природы координирующих и мостиковых лигандов на структурные и магнитные особенности Ln-SMM . Продемонстрированы перспективы применения лигандов ацетилацетонатного семейства, а также моно- или поликатионных

компонент. Показаны разнообразные методы искусственной организации материалов, позволяющим реализовать перспективные свойства Ln-SMM на практике, при создании высокочастотных устройств хранения информации и квантовых компьютеров. Обсуждены сложности сохранения магнитных свойств SMM при нанесении или формировании тонких пленок. Обобщены результаты по проведенному обзору литературы.

Экспериментальная часть (Глава 3) содержит описание экспериментальных методов и подходов, использованных в работе.

В Обсуждении результатов (Глава 4) соискатель суммирует основные результаты, полученные в ходе исследований, и обсуждает наблюдаемые эффекты и закономерности.

Разработаны синтетические подходы к новым Ln(III)-комплексам на основе хелатирующих ацетилацетонатных лигандов. Несмотря на не самую широкую выборку (в диссертации представлены шесть примеров), соединения в широком диапазоне варьируют особенности состава и строения:

а) природу редкоземельных металлов, в ряду эрбия, гольмия, диспрозия;

б) природу внешнесферных объемных органических компонент, в ряду монокатионного 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридиния и дикатионных 1,1'-диметил-4,4'-бипиридиния и 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиния;

в) природу O,O-лигандов – в ряду ацетилацетонатных и гексафторацетилацетонатных производных.

Также описана возможность получения нейтрального гетеролигандного соединения, на примере Dy(III)-комплекса с со-лигандом – пиридин-N-оксидом.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено необычное структурирование этих соединений. Во всех случаях наблюдается индивидуальный тип полиэдра лантанидных центров. В Er(III)-комплексе с 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридиниевым катионом геометрия координационного полиэдра $[ErO_8]$ представляет собой треугольный додекаэдр. Соль Dy(III) с 1,1'-диметил-4,4'-дипиридинием включает два типа координационных полиэдров $[DyO_8]$ - искаженную тригональную призму и треугольный додекаэдр. Примечательно, что в случае солей Er, Dy, Ho с 1,1'-диэтил-4,4'-дипиридинием ситуация не идентична - координационные полиэдры для обоих ионов Er(III) реализуют геометрию квадратной антипризмы, для

ионов Ho(III) – геометрию квадратной антипризмы и додекаэдра, а для ионов Dy(III) – геометрию додекаэдров. В нейтральном комплексе Dy(III) с пиридин-N-оксидом оба координационных полиэдра $[\text{DyO}_8]$ также представляют собой треугольные додекаэдры.

Различия в геометрии комплексов закономерно отражаются на их магнитном поведении. Наиболее интересные результаты были получены для нейтрального комплекса Dy(III) с пиридин-N-оксидом и двух солевых комплексов – соединения Dy(III) с 1,1'-диметил-4,4'-дипиридином и соединения Er(III) с 1,1'-диэтил-4,4'-дипиридином, которые демонстрируют замедленную релаксацию намагниченности. Примечательно, что в первом случае эти эффекты наблюдаются и в нулевом магнитном поле (при температурах 10 - 21 K).

Исследование фотофизических свойств Er(III) -комплекса с 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридиниевым катионом выявил редкий для солей спиропиранов эффект фотохромизма в кристаллическом состоянии.

Разработан способ получения полимерного композита комплекса Dy(III) с пиридин-N-оксидом с поливинилпирролидоном, демонстрирующий высокую однородность распределения SMM в полимерной матрице. Композитный материал сохраняет замедленную релаксацию намагниченности в нулевом поле, проявляемую исходным комплексом. В переменном магнитном поле свойства SMM и композита заметно различаются: эффективный барьер перемангничивания композита заметно снижается до значений 169 – 198 K (у исходного комплекса барьер составляет 287 – 338 K). Результаты этого раздела сформулированы в заявке на изобретение.

Выводы (Глава 5) суммируют результаты диссертационного исследования

Научная новизна результатов исследования

В работе предложены фундаментально научные результаты, описывающие синтетические подходы, особенности структуры и магнитное поведение ряда гексафторацетилацетонатов 4f металлов с объемными органическими катионами, а также нейтрального комплекса ацетилацетоната Dy(III) с со-лигандом – пиридин-N-оксидом.

Проведена оценка суммарного влияния ряда факторов (типа координационного полиэдра и природы иона Ln(III) , электростатических эффектов) магнитное поведение и величины энергетического барьера перемангничивания, времена релаксации. Отмечена реализация различных механизмов релаксации.

Предложен подход к ацетилацетонатному комплексу Ln(III) с фотохромным спиранным катионом, открывающий перспективы исследования полифункциональных (фотомагнитных) материалов.

Практическая значимость результатов исследования

Предложен способ получения композита поливинилпироллидона с нейтральным соединением ацетилацетоната Dy(III) с пиридин-N-оксидом, сохраняющий замедленную магнитную релаксацию исходного SMM. Направление открывает перспективные подходы к получению полимерных магнитных материалов и высокотехнологичных устройств на их основе

Достоверность и научная обоснованность результатов исследования

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается экспериментальными результатами, полученными с использованием широкого ряда современных физико-химических методов (магнитометрии, рентгеноструктурных исследований монокристаллов, рентгеновской порошковой дифракции, малоугловой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопия, элементного анализа, спектрофотометрии).

Личный вклад диссертанта

Соискателем лично проведен синтез всех соединений и материалов, представленных в диссертационном исследовании, изучены их физико-химические свойства, подготовлены к печати публикации и выступления на конференциях, написан текст диссертации, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы. Цели и задачи диссертационного исследования были определены соискателем совместно с научным руководителем.

Апробация результатов исследования и публикации

Результаты диссертационного исследования изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 российских и международных конференциях.

К диссертационной работе Штефанец В.П. не имеется принципиальных замечаний, затрагивающих существо исследования или сделанных выводов. Однако при прочтении диссертации возникает ряд мелких замечаний и вопросов.

1. Соискатель описывает кристаллическую упаковку **5-7** как слоистую, этот термин читатель может воспринимать как формирование 2D координационного полимера. Учитывая существенные дистанции между комплексами **5-7** в кристалле, точнее характеризовать наблюдаемую упаковку как островную (0D).
2. Термин «трехмерная анионная сетка» требует пояснения
3. Автор, при сравнении полиэдров иона лантаноида в исходном соединении **1** (квадратная антипризма) и продукте **8** (додекаэдр с треугольными гранями), ожидает потерю у соединения **8** свойств замедленной релаксации намагниченности. Это подтверждается магнитными исследованиями, в том числе и для содержащих додекаэдрические узлы соединений **6** и **7**. Однако соединение **10**, несмотря на додекаэдрическое строение, всё же проявляет медленную релаксацию. Было бы интересно обсудить это явление более детально.
4. Есть ли возможность прокомментировать, почему из изученных соединений только комплекс **10** проявляет медленную релаксацию в нулевом поле?
5. В автореферате диссертации при обсуждении фотохимической активности комплекса **8** указывается, что «эти результаты демонстрируют редкое взаимозависимое действие магнитной и фотохромной подрешетки в кристалле. При этом, речь идет о том, что компонент $[Er(hfac)_4]$ также дает вклад в оптический спектр комплекса. Однако, совершенно неочевидно, что для поглощения в УФ диапазоне важно, что этот компонент именно магнитный. Вероятно, лучше говорить, что речь идет о суперпозиции двух поглощающих компонент (ербийсодержащего и спиранового) в наблюдаемом спектре.
6. При приготовлении полимерного композита не указана молекулярная масса используемого поливинилпирролидона. Указанное мольное соотношение 1:100 – речь идет о соотношении моль комплекса на 100 моль структурного звена полимера или нет? Можно ли повысить содержание магнитной компоненты в композите при сохранении однородности распределения SMM? Есть ли предположение, почему (при близких характеристиках поведения исходного

SMM и его композита в постоянном магнитном поле) при переходе в переменное поле различия становятся гораздо заметнее?

7. Текст диссертации содержит опечатки, например, «спктроскопии», «максимм», «поливинилпирролидон», $[(\text{Dy}(\text{hfac})_3)_2(\text{PyNO})_2]$ (вместо $[(\text{Dy}(\text{hfac})_3)_2(\text{PyNO})_3]$). Заголовок главы «4.3. Фотохимическая активность комплекса 10» далее переходит к обсуждению соединения 8. Можно отметить и ряд неудачных выражений, например, «полученных раскруткой раствора», «сокращенные контакты», либо использование термина «каркасы» по отношению к циклопентадиенилу или циклооктатетраенилу. В экспериментальной части упомянут КОН, который далее в работе не отмечен.

Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, ИОФХ им А.Е. Арбузова РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, МИРЭА - Российском технологическом университете, Южном Федеральном университете и др.

Таким образом, диссертационная работа Штефанец В.П., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия, является цельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Диссертация полностью соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ 24 сентября 2013 г. № 842 от (со всеми последующими изменениями) и паспорту специальности 1.4.4. – физическая химия в пп. 1, 5, 12, а ее автор Штефанец Валерия Павловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу В.П. Штефанец заслушан и утвержден на заседании секции элементоорганических соединений ученого совета ИНЭОС РАН 06.11.2025 (протокол № 6).

Отзыв составил:

Ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

доктор химических наук (02.00.01 Неорганическая химия)



Биляченко Алексей Николаевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Сайт организации <https://ineos.ac.ru/>

Электронная почта larina@ineos.ac.ru

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Телефон: (499) 135-92-02

Подпись А.Н. Биляченко заверяю

Ученый секретарь ФГБУН ИНЭОС РАН



Гулакова Елена Николаевна