

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И
МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО
ДИССЕРТАЦИИ**

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «17» декабря 2025 г., протокол № 23.

О присуждении Штефанец Валерии Павловне, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние координационного окружения ионов 4f-металлов на процессы медленной магнитной релаксации в солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатах и композитах на их основе» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 13 октября 2025 года (протокол заседания № 19) диссертационным советом 24.1.108.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта <http://www.icp-ras.ru>), диссертационный совет утверждён приказом Минобрнауки РФ о создании от 11.04.2012 г. № 105/НК.

Соискатель Штефанец Валерия Павловна, 15.07.1997 года рождения, в 2021 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ) по специальности «Прикладные математика и физика», в 2025 году окончила аспирантуру МФТИ по специальности 04.06.01 – Химические науки. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории молекулярных магнитных наноматериалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории молекулярных магнитных наноматериалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Санина Наталия Алексеевна, главный научный сотрудник лаборатории молекулярных магнитных наноматериалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Официальные оппоненты:

1) Федин Матвей Владимирович, доктор физико-математических наук, член-корр. РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, директор;

2) Павлов Александр Александрович, доктор химических наук (Приказ №1041/нк от 28.10.2025), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории гидридов металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Биляченко Алексеем Николаевичем и утвержденном доктором химических наук, член-корреспондентом РАН, директором Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Трифоновым Александром Анатольевичем, указала, что «...диссертационная работа Штефанец В.П., представленная на соискание учёной 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 учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями) и паспорту специальности 1.4.4. физическая химия в пп. 1, 5, 12, а её автор Штефанец Валерия Павловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. физическая химия».

Соискатель имеет 13 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 4 статьи (общим объёмом 42 страницы) в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в Scopus, 9 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций. Также имеется 1 заявка на изобретение. Все работы процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shtefanets V.P., Shilov G.V., Korchagin D.V., Yureva E.A., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Aldoshin S.M. Zero-Field Slow Magnetic Relaxation in Binuclear Dy Acetylacetonate Complex with Pyridine-N-Oxide // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9. – № 4. – P. 105. – DOI: 10.3390/magnetochemistry9040105.
2. Штефанец В.П., Санина Н.А., Шилов Г.В., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Алдошин С.М. Соль тетраakis(гексафторацетилацетоната) диспрозия(III) с 1,1'-диметил-4,4'-бипиридином – новый моноионный магнит // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2024. – Т. 73. – № 8. – С. 2228. – DOI: 10.31857/S0002335324080189.
3. Shtefanets V.P., Utenyshev A.N., Lazarenko V.A., Shilov G.V., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Structure features and magnetic properties of rare earth metals (3+) tetrakis (hexafluoroacetylacetonates) with 1,1'-diethyl-4,4'-bipyridinium dication // *Journal of Molecular Structure*. – 2025. – Vol. 1327. – P. 141172. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.141172.
4. Shtefanets V.P., Shilov G.V., Yurieva E.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Mutual influence of photochromic and magnetic sublattices in crystals of erbium (III) tetrakis (hexafluoroacetylacetonate) salt with 1-[(1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]-8-yl)methyl]pyridinium // *Inorganica Chimica Acta*. – 2025. – P. 122755. – DOI: 10.1016/j.ica.2024.122755.

В вышеперечисленных работах представлены экспериментальные данные по получению новых лантаноидных комплексов на основе хелатирующих ацетилацетонатных лигандов; исследовано магнитное поведение полученных комплексов; обсуждается влияние типа координационного полиэдра и природы иона лантаноида на магнитное поведение, величину энергетического барьера перемагничивания и времена релаксации; предлагается подход к комплексу с фотохромным спиропирановым катионом, открывающий перспективы исследования полифункциональных фотомагнитных материалов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные (3 из них содержат вопросы и замечания).

В отзыве первого проректора ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», и.о. директора НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» доктора химических наук Метелицы Анатолия Викторовича имеется замечание: «В нейтральном биядерном комплексе диспрозия выявлена медленная магнитная релаксация в нулевом внешнем поле,

подтвержденная посредством экспериментальных исследований и *ab initio* расчетов, результаты которых было бы уместно привести в автореферате»

В отзыве профессора кафедры органической и медицинской химии Казанского (Приволжского) федерального университета, доктора химических наук, член-корреспондента РАН Антипина Игоря Сергеевича есть 5 вопросов и замечаний: «1. Ошибка в написании шифра специальности: 1.4.4. – Физическая химия. Должно быть 1.4.4. Физическая химия (см. <https://eas-ras.ru/Dissertation/Pasporta.php>). 2. Не имеет смысла в разделе «Научная новизна» начинать все предложения со слова «Впервые». При этом иногда добавляется слово «новые», видимо, для усиления новизны. 3. Реакция получения солей 4–8 (схема 1, стр. 10) справедлива только для монокатионов. Для дикатионов должно быть: $Q^{2+}X_2 + 2 Na^+ [Ln(CH(COCF_3)_2)_4]^- = Q^{2+} \{ [Ln(CH(COCF_3)_2)_4]^- \}_2 + 2 NaX$. 4. Хотелось бы видеть объяснение выбора диаммонийных катионов в качестве объектов исследования и их сравнение со структурой и свойствами комплексов с монопиридиНИЕвыми катионами. 5. Близкие по структуре (Ho/Dy) соединения **6** и **7** кристаллизуются по-разному: **6** — в хиральной пространственной группе $P2_12_12_1$ (неординарный факт!), а **7** — в центросимметричной $P2_1/c$. Есть ли объяснение такому поведению?».

В отзыве ведущего научного сотрудника лаборатории гетероциклических соединений им. академика А. Е. Чичибабина, ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, доктора химических наук Шириняна Валерика Зармиковича есть 1 замечание: «...касается фотохромного поведения комплекса **8**. Диссертантом фотохимические свойства изучены при комнатной температуре (образование мероцианиновой формы наблюдалось при выдержке в темноте в течение 45 дней при комнатной температуре). Было бы резонно изучить данную изомеризацию при различных температурах, чтобы выяснить, не обладает ли комплекс **8** термохромными свойствами.»

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Штефанец В.П. дала полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их квалификацией и достижениями в физической химии. Основной областью научных интересов оппонента Павлова Александра Александровича, д.х.н. (Приказ №1041/нк от 28.10.2025), является исследование парамагнитных комплексов с пиридиновыми производными в качестве лигандов. Оппонент Федин Матвей Владимирович, д.х.н., член-корр. РАН является высококвалифицированным специалистом в

области молекулярного и фотомagnetизма. Выбор Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова в качестве ведущей организации обоснован значительными достижениями его сотрудников в области синтеза металлоорганических, элементоорганических и координационных соединений с целью создания новых молекулярных магнитных материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- получена серия новых комплексных солей: гексафторацетилацетонатов лантаноидов $[Ln(hfac)_4]^-$, где $Ln = Er, Dy, Ho$ с объемными органическими катионами ряда 4,4'-дипиридиния и фотохромного 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридиния;
- установлено, что для соли $Dy(3+)$ с 1,1'-диметил-4,4'-дипиридином реализуются два координационных полиэдра $[DyO_8]$: один обладает геометрией искаженной двунаправленной тригональной призмы (C_{2v}), другой – треугольного додекаэдра (D_{2d}). Для солей с $Ln = Er, Dy, Ho$ и 1,1'-диэтил-4,4'-дипиридином координационные полиэдры для обоих ионов $Er(3+)$ имеют геометрию квадратной антипризмы, для ионов $Ho(3+)$ – геометрию квадратной антипризмы и додекаэдра, а для ионов $Dy(3+)$ – геометрию додекаэдра. В солях $Er(3+)$, как и для соли $Dy(3+)$ 1,1'-диметил-4,4'-дипиридином наблюдается медленная релаксация намагниченности, индуцированная магнитным полем, которая описывается механизмом Орбаха. В солях $Ho(3+)$ и $Dy(3+)$ характерные частоты индуцируемой магнитным полем медленной релаксации лежат за окном доступных частот (до 10 kHz);
- показано, что для синтезированных комплексных солей гексафторацетилацетонатов $Ln(3+)$ происходит увеличение длин координационных связей $Ln-O$ с ростом размера органического катиона, которое коррелирует с уменьшением значений энергетических барьеров релаксации и увеличением значений предэкспоненциальных множителей τ_0 в температурной зависимости времен релаксации намагниченности;
- установлено, что в соли эрбия ($3+$) с фотохромным катионом возникает искажение координационного полиэдра $[ErO_8]$, что является причиной подавления моноионного магнетизма. В этой системе обнаружено редко встречающееся для солей спиропиранов явление твердотельного фотохромизма;
- установлено, что в первом нейтральном биядерном ацетилацетонатном (асас) комплексе Dy с мостиковым – пиридин-N-оксидом ($PyNO$)

$[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{PyNO})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ оба координационных полиэдра $[\text{DyO}_8]$ представляют собой треугольные додекаэдры. Установлено, что в процесс релаксации намагниченности вносят как рамановский механизм релаксации, так и механизм Орбаха. Понижение локальной симметрии координационного окружения ионов Dy проявляется в увеличении предэкспоненциального множителя τ_0 в температурной зависимости времени релаксации и уменьшении значения энергетического барьера релаксации;

- впервые разработана методика получения композита нейтрального биядерного ацетилацетонатного комплекса Dy с пиридин-N-оксидом с поливинилпирролидоном в мольном соотношении 1:100 на одно звено полимера, который демонстрирует характерное для моноионных магнитов поведение и увеличение значения предэкспоненциального множителя τ_0 в температурной зависимости времени релаксации и уменьшении значения энергетического барьера релаксации в сравнении с таковыми для кристаллического комплекса.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что:

- показано, что объемные органические катионы ряда 4,4'-дипиридиния могут использоваться для настройки координационной геометрии и магнитной динамики в комплексных солях гексафторацетилацетонатов 4f металлов;
- обнаружено взаимное влияние фотохромной и магнитной подрешеток в монокристаллах соли гексафторацетилацетоната Er (3+) со спироциклическим катионом и обнаружено появление фотохромных свойств этой комплексной соли в кристаллическом состоянии;
- обнаружено увеличение вклада QTM в релаксационные процессы для нейтрального биядерного комплекса ацетилацетоната Dy (3+) с мостиковым лигандом пиридин-N-оксидом;
- разработан новый подход к созданию полимерных пленок на основе нейтральных биядерных комплексов ацетилацетонатов редкоземельных металлов (3+) с пиридин-N-оксидом, демонстрирующих свойства медленной магнитной релаксации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- сформировано понимание влияния совокупности факторов (координационная геометрия полиэдра и природа иона лантаноида, электростатические эффекты) в серии новых солей гексафторацетилацетонатов 4f металлов с объемными органическими катионами, а также нейтральном комплексе

ацетилацетоната Dy (3+) с мостиковым лигандом – пиридин-N-оксидом, на анизотропию распределения 4f-электронной плотности ионов Ln (3+), и как следствие, их магнитное поведение и величины энергетического барьера перемагничивания, времена и механизмы релаксации. Эти результаты могут быть полезны научным группам, работающим в области дизайна новых редкоземельных SMM и материалов на их основе;

- получено первое соединение демонстрирующее фотохромные свойства в кристаллическом состоянии - соль гексафторацетилацетоната Er (3+) с анионом $[Ln(C_5H_2F_6O_2)_4]^-$ и 1-[(1',3',3'-триметилспиро[2H- 1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридином, что определяет подход к получению фотоманитных материалов;

- предложен способ получения композиционных полимерных материалов как новых магнитных сред, перспективных для создания магнитных устройств для различного применения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность полученных результатов обеспечена широким рядом проведённых физико-химических исследований веществ и материалов, анализом полученных результатов с привлечением надежных литературных данных.

Сделанные выводы четко сформулированы и обоснованы, полностью соответствуют результатам проведенных экспериментов.

Личный вклад соискателя заключается в синтезе солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатов в виде монокристаллических однофазных образцов и исследовании строения и магнитного поведения новых комплексов, выявление наличия медленной магнитной релаксации (свойств характерных для SMMs) синтезированными комплексами, разработка метода синтеза полимерных композитов, содержащих синтезированные SMMs, экспериментальное исследование свойств полимерных композитов, включая исследование их магнитного поведения, интерпретации полученных результатов, анализе литературных данных по теме исследования.

В ходе защиты было высказано критическое замечание, что из данных измерения намагниченности некоторых комплексов следует наличие магнитной анизотропии, которое не было подтверждено изучением гистерезиса намагниченности для этих комплексов. Соискатель Штефанец В. П. согласилась с замечанием и пояснила, это измерение не было приоритетной задачей и является предметом дальнейшего исследования.

На заседании 17 декабря 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Штефанец Валерии Павловне учёную степень кандидата химических наук за решение научной задачи в области физической химии, направленной на изучение влияния координационного окружения ионов 4f-металлов солевых и нейтральных редкоземельных β -дикетонатов и композитов на их основе на процессы их медленной магнитной релаксации.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. – физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 18, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

17.12.2025

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.



 /А.Ф. Шестаков/

 /Г.И. Джардималиева/