

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Андреевой Александры Юрьевны «Исследование косвенных обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов ( $\text{Ln(III)} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$ )» представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа А.Ю. Андреевой посвящена в настоящее время весьма актуальной задаче – изучению электронного строения и магнитных свойств многоядерных комплексов, в которых в которых два или более парамагнитных центров демонстрируют обменные взаимодействия. Цель работы – выяснение механизмов обменных взаимодействий лантаноидов в новых биядерных комплексах  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Tb, Ho}$  и  $\text{Er}$ ) и четырех-, пятиядерных комплексах  $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Dy, Yb}$ ). Соответственно сформулировано 3 пункта основных задач исследования, выполнение которых позволило автору выдвинуть 5 пунктов основных положений, выносимых на защиту и отметить 5 пунктов научной новизны работы.

Достоинством диссертационной работы А.Ю. Андреевой является предложение и апробирование нового экспериментальный подхода, сочетающего магнетохимический эксперимент и его трактовку с помощью анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа. Такой подход позволил интерпретировать полученные результаты констант обменного взаимодействия, связать изменение типа обменного взаимодействия с изменениями структурных данных и со степенью ионности связи лантаноид-лиганд. На основании этого подхода были сформулированы выводы как теоретической, так и практической значимости: изменение характера обменного взаимодействия в четырехядерных комплексах лантаноидов с органическими лигандами связано с увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей  $\text{Ln-O}$  в серии  $\text{Yb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Dy}$ . Другими словами, чем больше ионность связи  $\text{Ln-O}$ , тем больше вероятность ферромагнитного взаимодействия.

В работе А.Ю. Андреевой помимо вышеуказанных методов использовался метод спектроскопии рентгеновского поглощения XANES для анализа параметров структуры, применение которого было вызвано целью проверить, является ли локальная геометрия сольватированных и десольватированных комплексов  $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Yb}$ ) близкой. Была изучена атомная и электронная структура соединений с помощью XANES-спектроскопии за  $L_3$  краями редкоземельных металлов и проведен анализ экспериментальных данных методом DFT-моделирования. Локальное сходство атомной структуры между сольватированными и десольватированными синтезированными образцами  $\text{Ln}$ -комплексов. Изменения в экспериментальных XANES-спектрах, полученных для  $\text{Ln}$ -комплексов с различным соотношением лигандов  $(\text{dbm}):(\text{O-btd})$  было объяснено разным содержанием удлиненных  $\text{Ln-N}$  и  $\text{Ln-O}$  связей, что привело к делокализации d-незанятых состояний, это отражено в моделируемых спектрах.

Автореферат диссертации четко структурирован, написан хорошим языком и легко читается. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Результаты работы опубликованы в 4

