ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Светогоровой Анны Константиновны
«Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот»
по специальности 1.4.4. – физическая химия

Диссертационная работа А.К. Светогоровой посвящена актуальной и интенсивно развивающейся проблеме молекулярного магнетизма – направленному управлению медленной магнитной релаксацией в координационных соединениях кобальта(II). Интерес к таким системам обусловлен крамерсовой природой иона Co^{2+}, значительной магнитной анизотропией и возможностью получать на их основе мономолекулярные магниты, перспективные для спинтроники, квантовых вычислений и высокоплотного хранения информации. В этом контексте работа, в которой систематически исследуется влияние заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты и диамагнитного катиона на строение, электронную структуру и релаксационную динамику комплексов Co(II), является своевременной, **актуальной** и научно значимой.

Работа отличается выраженной комплексностью: синтезирована серия новых гомо- и гетерометаллических соединений кобальта(II), установлены их кристаллические структуры, выполнены квантово-химические расчеты (CASSCF/NEVPT2, BS-DFT), проведены статические и динамические магнитные измерения. Автором использованы современные методы: монокристальная и порошковая рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, элементный анализ, АЭС-ИСП, магнетохимия в полях до 5000 Э и частотах 10–10000 Гц. **Достоверность** результатов и выводов подтверждается согласованностью экспериментальных данных с расчетными, а также публикациями в рецензируемых журналах и апробацией на международных и всероссийских конференциях.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Разработаны методики синтеза новых замещенных малонатов кобальта(II), устойчивых к кислороду и влаге воздуха. Впервые охарактеризованы соединения с тригонально-антипризматической формой полиэдров Co(II). Показана возможность управления вкладом квантового туннелирования намагниченности (КТН) за счет диамагнитного разбавления ионами Zn^{2+}. Установлена связь между плотностью кристаллической решетки,

размерностью полимера и релаксационными характеристиками. Предложены стратегии подавления нежелательных релаксационных каналов за счет формирования жестких хелатных циклов и использования гетерометаллических катионов.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные соединения сочетают простоту синтеза, стабильность на воздухе и способность проявлять полевые индуцированные свойства SMM. Это делает их перспективными кандидатами для создания функциональных элементов молекулярной электроники и квантовых устройств. **Теоретическая значимость** связана с углублением понимания связи «структура–анизотропия–релаксация» в полиядерных и полимерных системах Co(II).

Диссертация хорошо структурирована, изложена логично, содержит обширный экспериментальный и расчетный материал, корректные выводы и приложения. Автореферат и публикации отражают основное содержание работы. В целом работа производит благоприятное впечатление и заслуживает положительной оценки.

По материалам диссертации соискателем **опубликовано** 4 статьи в международных и российских научных журналах из списка ВАК, и рекомендованных для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и 19 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Публикации отражают содержание диссертации.

Диссертация полностью соответствует паспорту специальности «Физическая химия» в пп. 1, 5, 11.

Вместе с тем при знакомстве с текстом возникли следующие замечания и вопросы дискуссионного характера:

1. Квантово-химические расчеты проводились на основе геометрии, полученной из данных РСА. Представляется важным уточнить, выполнялась ли предварительная оптимизация геометрии всех атомов, только атомов водорода, или же расчеты проводились непосредственно на экспериментальной геометрии без оптимизации.

2. При фиксации части параметров по результатам квантово-химических расчетов возникает закономерный вопрос о степени обоснованности такой процедуры, особенно если оптимальные значения некоторых параметров, полученные при описании экспериментальной зависимости, заметно отличаются от расчетных. Как в работе

оценивалась надежность фиксируемых величин? Например, для комплекса **1.2** параметр спин-орбитального взаимодействия λ фиксировался по данным квантово-химических расчетов, тогда как для комплексов **2.2** и **4.2** он оптимизировался. Чем обусловлен такой различный подход? Хотелось бы понять логику выбора в каждом случае.

3. Как вычислялись доверительные интервалы оптимальных параметров модели? Этот аспект важен для оценки статистической значимости полученных величин.

4. Чем обосновано введение температурно-независимого парамагнетизма (TIP) для комплекса **3.2** и почему для других комплексов он не учитывался? Хотелось бы понять критерии его включения в модель.

5. Для комплекса **7.2** возникает вопрос, можно ли надежно определить отношение E/D из моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости, поскольку моделируется изотропная (порошковая) восприимчивость, и не совсем ясно, каким образом из нее извлекается информация о ромбической анизотропии. Аналогичное сомнение относится к комплексу **8.2**: как были определены компоненты g_x и g_y?

6. Для комплексов **3.2**, **9.2**, **12.2**, по-видимому, из моделирования невозможно получить независимые значения D для ионов Co1 и Co2, а можно получить лишь усредненную величину, поскольку соответствующий множитель в гамильтониане одинаков. Как автор может пояснить приведение отдельных значений D для Co1 и Co2?

Указанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки работы. Диссертация А.К. Светогоровой является завершенным научным исследованием, выполненным на современном уровне, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Заключение. С учетом вышеизложенного, считаю, что по актуальности, объему проведенных исследований, поставленной цели и задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Светогоровой А.К. «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» полностью соответствует критериям, изложенным в пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении учёных 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. (в актуальной редакции), а соискатель, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
заведующий центром «Цифровое материаловедение», ведущий научный сотрудник
Павлов Александр Александрович

29.09.2026

Контактные данные:
тел.: +7(916)075-89-39, e-mail: alex90pavlov@mail.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.4 – Физическая химия
Адрес места работы: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Светогоровой Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Павлов Александр Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.4. – Физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	заведующий центром «Цифровое материаловедение», ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119071, Москва, Ленинский просп. 31
Телефон	+7(916)075-89-39
Адрес электронной почты	alex90pavlov@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Pavlov Alexander A., Martynov Alexander G.; NMR spectroscopy of paramagnetic metal complexes: current state // Russian Chemical Reviews. - Том 95. - № 6. - С. RCR5220. - 2026.
	2. Koshelev D., Medved'ko A., Vashchenko A., Lepnev L., Goloveshkin A., Maloshitskaya O., Chikineva T., Pavlov A., Roslyakov I.V., Utochnikova V.; Synthesis of heteroleptic ytterbium complexes with electron-accepting- and electron-donor-substituted 2-tosylamino-benzylidene-aryloyl-hydrazones for host-free NIR emitting OLEDs // Inorganic Chemistry Communications. - Том 186. - С. 116297. - 2026.
	3. Kunitsyn A.Y., Nekrasova N.A., Krivoshchapov N.V., Alexandrov E.V., Pavlov A.A., Medvedev M.G.; Hamiltonian replica-exchange method α-REMD for ring spearing elimination in polymers // Journal of Chemical Physics. - Том 162. - № 10. - 2025.

4. Zakharova D.V., Aysin R.R., Pavlov A.A., Khanin D., Platonova E.O., Nelyubina Y., Polezhaev A.; Tandem Diels-Alder reaction overrules entropy: the gate to a thermally stable, yet thermally recyclable furan-based polymers // Green Chemistry. - Том 27. - № 8. - С. 2263-2275. - 2025.
5. Zlobin I., Toroptsev N., Averochkin G., Pavlov A.; Pre-trained Mol2Vec Embeddings as a Tool for Predicting Polymer Properties // Chinese Journal of Polymer Science (English Edition). - Том 42. - № 12. - С. 2059-2068. - 2024.
6. Zubkevich S.V., Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Pavlov A.A., Khrustalev V.N., Wang F., Pan L., Li Y., Saracheno D., Vikhrov A.A., Zarubin D.N., Bulychev B.M.; Trapping the Short-Chain Odd Carbon Number Olefins Using Nickel(II)-catalyzed Tandem Ethylene Oligomerization and Friedel-Crafts Alkylation of Toluene // Chinese Journal of Chemistry. - Том 41. - № 21. - С. 2855-2865. - 2023.
7. Tretiakov S., Lutz M., Titus C.J., de Groot F., Nehrkorn J., Lohmiller T., Holldack K., Schnegg A., Tarrago M.F., Zhang P., Ye S., Aleshin D., Pavlov A., Novikov V., Moret M.; Homoleptic Fe(III) and Fe(IV) Complexes of a Dianionic C3-Symmetric Scorpionate // Inorganic Chemistry. - Том 62. - № 27. - С. 10613-10625. - 2023.
8. Osipova E.S., Kovalenko S.A., Gulyaeva E.S., Kireev N.V., Pavlov A.A., Filippov O.A., Danshina A.A., Valyaev D.A., Canac Y., Shubina E.S., Belkova N.V.; The Dichotomy of Mn–H Bond Cleavage and Kinetic Hydricity of Tricarbonyl Manganese Hydride Complexes // Molecules. - Том 28. - № 8. - С. 3368. - 2023.
9. Platonova E., Ponomareva P., Lokiaeva Z., Pavlov A., Nelyub V., Polezhaev A.; New Building Blocks for Self-Healing Polymers // Polymers. - Том 14. - № 24. - С. 5394. - 2022.

10. Zefirov V.V., Elmanovich I.V., Stakhanov A.I., Pavlov A.A., Stakhanova S.V., Kharitonova E.P., Gallyamov M.O.; A New Look at the Chemical Recycling of Polypropylene: Thermal Oxidative Destruction in Aqueous Oxygen-Enriched Medium // Polymers. - Том 14. - № 4. - С. 744. - 2022.
11. Platonova E., Chechenov I., Pavlov A., Solodilov V., Afanasyev E., Shapagin A., Polezhaev A.; Thermally Remendable Polyurethane Network Cross-Linked via Reversible Diels–Alder Reaction // Polymers. - Том 13. - № 12. - С. 1935. - 2021.
12. Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkina V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S.; Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of "frustrated Lewis pairs" // Chemical Science. - Том 12. - № 10. - С. 3682-3692. - 2021.
13. Belova S., Belov A.S., Danshina A., Zubavichus Y.V., Aleshin D.Y., Pavlov A.A., Efimov N.N., Voloshin Y.Z.; Effects of a solvatomorphism, of the nature of a chelating ligand synthon and of a counterion on the single crystal XRD structure and SMM properties of the paramagnetic monocapped cobalt(II) tris-pyrazoloximates // Dalton Transactions. - Том 53. - № 4. - С. 1482-1491. - 2024.

	14. Koshelev D., Tcelykh L.O., Mustakimov R.E., Medved'ko A.V., Latipov E.V., Pavlov A.A., Goloveshkin A., Gontcharenko V.E., Vlasova K.Y., Burlov A.S., Lepnev L.S., Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V.; NIR-emitting ytterbium complexes with a large Stokes shift for detection of sulfide // Journal of Luminescence. - Том 263. - С. 120054. - 2023.
	15. Kozlov M.I., Vashchenko A.A., Pavlov A.A., Goloveshkin A.S., Latipov E., Kuzmina N., Utochnikova V.V.; The increase of europium-based OLED luminance through reducing the excited state lifetime by mixed-ligand complex formation // Physical Chemistry Chemical Physics. - Том 25. - № 29. - С. 20042-20048. - 2023.

Официальный оппонент:
заведующий центром «Цифровое материаловедение», ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
д.х.н. Павлов Александр Александрович
29.09.2026 г