УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр
Российской академии наук»
член-корр. РАН, д.ф.-м.н.
Калачев Алексей Алексеевич

_____
(подпись)
«29» 09 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Диссертационная работа Светогоровой А.К. посвящена изучению влияния структуры координационных соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот, а именно заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты и природы диамагнитного катиона, на характеристики их медленной магнитной релаксации. В данной работе получена серия новых соединений, обладающих свойствами мономолекулярных магнитов.

Актуальность темы работы.

Дизайн новых функциональных материалов является одним из динамично развивающихся направлений современного материаловедения. Особая ниша отведена координационным соединениям на основе переходных металлов, обладающих свойством мономолекулярного магнетизма, то есть способностью проявлять медленную релаксацию намагниченности. Интерес к таким соединениям обусловлен возможностью создания на их основе устройств для сверхплотного хранения данных и элементов квантовых компьютеров – кубитов. Координационные соединения кобальта(II) привлекают внимание исследователей в области молекулярного магнетизма благодаря крамерсовой природе иона и выраженной магнитной анизотропии. Широкий спектр типов координационного окружения, реализуемый в комплексах кобальта(II) в зависимости от строения лиганда, открывает возможности направленного управления типом и величиной анизотропии посредством модификации кристаллического поля. Именно поэтому установление

корреляций «структура-свойство» для данных соединений является актуальной и востребованной задачей современной физической химии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 180 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. В качестве иллюстраций в диссертации приведены 91 рисунок, 45 таблиц и 10 схем. Приложения включают 30 рисунков и 9 таблиц. Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям.

Во **введении** обозначены актуальность выбранной темы, цель работы и задачи, показана разработанность темы в литературе, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту положения и личный вклад автора. Приведены методология исследования, обоснование достоверности результатов, сведения об апробации работы и публикациях.

Литературный обзор состоит из трех основных разделов, изложенных на 44 страницах. На основе детального анализа литературных источников в нем систематизированы современные представления о физической природе мономолекулярного магнетизма – магнитной анизотропии и медленной магнитной релаксации. Кроме того, рассмотрены методики синтеза, строение и магнитные свойства координационных соединений кобальта(II) с О-донорными лигандами, структурные данные которых депонированы в КБСД, что отражает современное состояние исследований в данной области и обосновывает выбор объектов в диссертационной работе.

Экспериментальная часть диссертации включает детальное описание методик синтеза новых соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот. Перечислены использованные методы исследования синтезированных соединений: монокристальная и порошковая рентгеновская дифракция, элементный анализ, ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, измерения магнитной восприимчивости в статическом и динамическом режимах, подробно представлен уровень теории квантово-химических расчетов.

Глава **«Результаты и их обсуждение»** занимает 79 страниц и начинается с описания выбора лигандов. Глава содержит два основных раздела – «3.1 Синтез и строение» и «3.2 Магнитные свойства». Первый раздел состоит из трех подразделов в соответствии со структурой лигандов. Он посвящен детальному анализу строения полученных координационных соединений. Показано влияние щелочного металла и заместителя в анионах замещенных малоновых кислот на строение координационных сфер атомов Co(II) и на упаковку соединений. Особое внимание уделено описанию координационных полиэдров и их симметрии, что является крайне важным для дальнейшего понимания магнитных свойств.

В разделе 3.2, который содержит четыре подраздела в соответствии с формой координационных полиэдров ионов Co^{2+}, представлены результаты экспериментальных исследований магнитных свойств комплексов в постоянном и переменном магнитных полях, а также результаты квантово-химических расчетов параметров магнитной анизотропии и обменных магнитных взаимодействий. Показано, что расчетные значения параметров близки к полученным из эксперимента, что подтверждает магнитную чистоту образцов и корректность интерпретации параметров анизотропии.

При исследовании динамической магнитной восприимчивости в различных магнитных полях были определены оптимальные значения напряженности поля и исследованы частотные зависимости синфазной и противофазной компонент магнитной восприимчивости. Использование обобщенной модели Дебая позволило получить значения характерных времен релаксации и их зависимость от обратной температуры. Для полученных комплексов проведен анализ зависимости времени релаксации от обратной температуры с учетом различных возможных механизмов релаксации. Данный анализ опирался в том числе на значения энергий спин-орбитальных состояний, рассчитанных методом *ab initio*, что позволило оценить вероятность реализации механизма Орбаха. Такой подход к выбору механизмов релаксации представляет особую ценность, так как во многих предшествующих работах комбинация механизмов подбиралась формально исходя из минимального значения квадрата ошибки аппроксимации и не учитывала реальное существование энергетических уровней, необходимых для реализации механизма Орбаха.
В заключении диссертационной работы сделан ряд обобщений, показана взаимосвязь механизмов и параметров медленной магнитной релаксации с координационными полиэдрами ионов Co^{2+}, расстоянием между парамагнитными металлоцентрами и плотностью кристаллической решетки.

Выводы обобщают обнаруженные корреляции и полностью соответствуют содержанию работы и отражают решение поставленных задач.

Научная новизна и теоретическая значимость работы заключаются в том, что для определенного класса соединений (гомо- и гетерометаллические замещенные малонаты кобальта(II)) предложена и экспериментально обоснована стратегия целенаправленного управления динамикой медленной магнитной релаксации посредством варьирования заместителей в анионах кислот и природы диамагнитных катионов, а также продемонстрирована возможность регулирования вклада квантового туннелирования намагниченности (КТН) в канал релаксации. Установлена взаимосвязь между плотностью кристаллической решетки и магнитными характеристиками, показано, что уплотнение решетки приводит к увеличению времени релаксации.

Выполненные в диссертационной работе исследования углубляют понимание физических механизмов, лежащих в основе медленной магнитной релаксации в сложных

координационных системах, а полученные результаты имеют большое значение для развития современной физической и координационной химии.

Практическая значимость и ценность работы состоят в разработке новых подходов к синтезу гомо- и гетерометаллических замещенных малонатов кобальта(II) со свойствами мономолекулярных магнитов. Полученные соединения не требуют особых условий синтеза, таких как повышенное давление и инертная атмосфера, при этом являются стабильными к кислороду и влаге воздуха. Сочетание прогнозируемых магнитных свойств, простоты получения и стабильности делает полученные соединения перспективными кандидатами для создания элементов записи информации и логических кубитов.

Результаты исследования могут быть полезны для использования как в теоретическом плане, например, для составления научных курсов по магнетохимии и квантовой химии, так и в практическом плане в научных институтах и образовательных организациях, таких как РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, НГУ, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, МТЦ СО РАН, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН и других.

Обоснованность и степень достоверности полученных результатов подтверждаются согласованностью данных, полученных при помощи широкого круга физико-химических методов анализа, в частности методов рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, элементного анализа, магнетохимических измерений и квантово-химических расчетов.

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, а также 19 работ представлены в виде тезисов докладов конференций, в том числе крупных международных (The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry "InorgChem 2018", International conference "Organometallic Chemistry Around the World" (7th Razuvaev Lectures), X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023)).

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1) На странице 91 указано, что «строение заместителя в анионах замещенных малоновых кислот является основным фактором, определяющим форму и симметрию координационных полиэдров атомов Co(II).» Однако, например, в структуре 2.2 можно заметить, что удлинение Co1-O аксиальных связей в координационном октаэдре может быть также связано с вовлечением координированных молекул воды в межмолекулярное H-связывание, что, в свою очередь, способно также приводить к удлинению соответствующих координационных связей и искажению координационного полиэдра.

2) Чем можно объяснить тот факт, что при переходе от монозамещённых производных малоновой кислоты к соответствующим диметил и диэтилпроизводным наблюдается резкое изменение типа координации лигандов с ионами Co(II)?

3) Какую роль в синтезе соединения 11.2 играет использование катионов Ba(II), которые не принимают участия в образовании координационного полимера, согласно данным монокристального РСА?

4) В работе встречаются некоторые опечатки, к примеру, на странице 92 указан анион $\{Co(cpdc)_2\}^{4-}$ вместо $\{Co(cpdc)_2\}^{2-}$.

Заключение. Диссертационная работа Светогоровой Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее значительный вклад в развитие как физической, так и координационной химии.

Диссертационная работа Светогоровой Анны Константиновны соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах: П.1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик. П.5. 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. П.11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

Автореферат достоверно отражает содержание диссертации.

По актуальности, поставленным задачам, научной новизне, ценности результатов и практической значимости, по количеству и уровню публикаций соответствует пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а также 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» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Светогорова Анна Константиновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу А. К. Светогоровой был обсуждён и утверждён на заседании научного семинара лаборатории Химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН 23 сентября 2026 года (протокол № 1 от 23.09.2026 г.).

Отзыв составили:

Старший научный сотрудник лаборатории Химии каликсаренов
Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
кандидат химических наук по специальности 02.00.03 –
Органическая химия

Овсянников Александр Сергеевич

Заведующий лабораторией Химии каликсаренов,
Главный научный сотрудник Института органической
и физической химии им. А. Е. Арбузова - обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
член-корреспондент РАН, доктор химических наук
(специальность 02.00.03 – Органическая химия)

Антипин Игорь Сергеевич

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, Россия, р. Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8,
+7 (843) 273-93-65; priem@iopc.ru

Подпись Овсянникова А.С. Антипина И.С.
Заверяю нач. отд. Анисимова Е. В.
«29» сентября 2026 г.

Сведения о ведущей организации

по диссертации **Светогоровой Анны Константиновны** на тему «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФИЦ КазНЦ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Тип организации	Научная организация
Наименование подразделения	Лаборатория Химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	420111, Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31
Веб-сайт	https://knc.ru
Телефон	(843)231-90-00
Адрес электронной почты	presidium@knc.ru

Список основных публикаций работников по теме диссертации *в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)*:

1. I. D. Shutilov, P. A. Volodin, A. S. Ovsyannikov, I. M. Zinoviev, V. Yu. Guskov, D. R. Islamov, T. A. Mukhametzyanov, M. Lin, P. V. Dorovatovskii, G. S. Peters, E. S. Kulikova, V. A. Burilov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. Edge-centred chirality-induced enantiopure square-like sulfonylcalix[4]arene-{Co^{II}_{16}} cages for selective (+)-/(−)-α-pinene adsorption // Chem. Commun. 2026. V. 62, №6. P. 1986–1990.
2. I. D. Shutilov, P. A. Volodin, L. V. Frantsuzova, A. T. Gubaidullin, A. S. Ovsyannikov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. Coordination pyramid inversion, angular cluster core and homochiral single-stranded helix formation in polynuclear Mn(II) assemblies supported by a bicompartmental salen-type ligand based on an *o*-xylylenediamine platform // *CrystEngComm.* 2026. V. 28. № 20. P. 3232–3240.
3. I. V. Strelnikova, A. A. Iova, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, I. A. Litvonov, V. A. Lazarenko, E. S. Kulikova, A. S. Bogomyakov, M. Lin, A. G. Kiiamov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. New mononuclear Dy(III) complex based on a calix[4]arene ligand with two appended salicylideneamine groups decorated with azophenyl fragments: synthesis, crystalline assembly and slow magnetic relaxation behavior // Dalton Trans. 2025. V. 54. № 24. P. 9584–9593.
4. I. V. Strelnikova, A. S. Ovsyannikov, A. A. Iova, D. R. Islamov, A. I. Samigullina, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. Effect of Adamantyl Groups Along the Upper Rim of the Macrocycle Backbone on the Crystal Structure of Mixed-Valence Manganese Complexes Based on Calix[4]Arene and 2,2'-Bipyrimidine // J. Struct. Chem. 2025. V. 66. P. 269–281.

5. I. V. Strelnikova, A. S. Ovsyannikov, A. V. Pyataev, D. R. Islamov, I. A. Litvinov, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. First Evidencing of Guest-Induced Spin Transition for Dinuclear Fe(III) Complex Supported by Calix[4]Arene Schiff Base Ligand // Eur. J. Inorg. Chem. 2025. № 28. e202400581.
6. I. V. Khariushin, A. S. Ovsyannikov, S. A. Baudron, J. S. Ward, A. Kiesilä, K. Rissanen, E. Kalenius, M. Chessé, B. Nowicka, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, V. Bulach, S. Ferlay. Face-controlled chirality induction in octahedral thiacalixarene-based porous coordination cages // Nanoscale. 2025. V. 17. P. 1980-1989.
7. I. V. Khariushin, V. Bulach, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. S. Ovsyannikov, S. Ferlay. Thiacalix[4]arene macrocycles as versatile building blocks for the rational design of high-nuclearity metallic clusters, metallamacrocycles, porous coordination cages and containers // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 513. P. 215846.
8. I. V. Strelnikova, I. D. Shutilov, A. S. Ovsyannikov, F. B. Gabdrakhmanova, A. S. Agarkov, A. T. Gubaidullin, A. R. Khamatgalimov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. New sterically hindered disubstituted imine derivatives of (thia)calix[4]arenes bearing bulky tert-butyl groups at the lower rim: synthesis, structures, and complexation ability toward Co^{II} and Ni^{II} cations in solution // Russ. Chem. Bull. 2024. V. 73. P. 653–668.
9. I. V. Strelnikova, I. D. Shutilov, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, A. V. Pyataev, T. P. Gerasimova, A. R. Khamatgalimov, M. N. Khrizanforov, A. T. Gubaidullin, V. A. Burilov, S. E. Solovieva, Igor S. Antipin. Elucidating the role of the o-methoxy group in the lower rim appended salicylideneamine substituents of calix[4]arene ligands on the molecular and electronic structures of dinuclear Fe(III)-based diamond-core complexes // CrystEngComm. 2024. V. 26. P. 3973-3988.
10. A. S. Ovsyannikov, I. V. Strelnikova, A. I. Samigullina, D. R. Islamov, M. A. Cherosov, R. G. Batulin, A. G. Kiiamov, A. T. Gubaidullin, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. Influence of neutral auxiliary ligands on crystal structure and magnetic behaviour of new $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$ clusters supported by p-adamantylcalix[4]arene // New J. Chem. 2024. V. 48. P. 203-215.
11. I. V. Khariushin, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, A. I. Samigullina, S. E. Solovieva, J. J. Zakrzewski, S. Chorazy, S. Ferlay. Tuning Crystal Packing and Magnetic Properties in a Series of [Dy12] Metallocubanes Based on Azobenzene Derivatives of Salicylic Acid // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 27. P. 10548–10558.
12. A. S. Ovsyannikov, I. V. Strelnikova, I. D. Shutilov, D. R. Islamov, P. V. Dorovatovskii, A. T. Gubaidullin, A. S. Agarkov, S. E. Solovieva, I. S. Antipin. A Series of New Manganese(II) Polynuclear Complexes Based on Nitrothiacalix[4]arenes: The Study of Interplay between Macrocycle Platform Flexibility and Structural Diversity of Coordination Compounds // Crystals. 2023. V. 13. №7. P. 1017.
13. M. V. Kniazeva, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, A. I. Samigullina, A. T. Gubaidullin, P. V. Dorovatovskii, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay. Crystalline Assembly and Solvent-induced Solid-state Transformation of 1D Zigzag Chains Based on Sulfonylcalix[4]arene Trinuclear Co(II) and Zn(II) Clusters // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. №32. e202200464.
14. M. V. Kniazeva, A. S. Ovsyannikov, A. I. Samigullina, D. R. Islamov, A. T. Gubaidullin, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay. Impact of flexible succinate connectors on the formation of tetrasulfonylcalix[4]arene based nano-sized polynuclear cages: structural diversity and induced chirality study // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 628-638.

15. M. V. Kniazeva, A. S. Ovsyannikov, B. Nowicka, N. Kyritsakas, A. I. Samigullina, A. T. Gubaidullin, D. R. Islamov, P. V. Dorovatovskii, E. V. Popova, S. R. Kleshnina, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay. Porous nickel and cobalt hexanuclear ring-like clusters built from two different kind of calixarene ligands – new molecular traps for small volatile molecules // CrystEngComm. 2022. V. 24. № 2. P. 330–340.

Верно:

И.о. директора ФИЦ КазНЦ РАН,
член-корреспондент РАН _____А.А. Калачев

«____»_____2026 г. (М.П.)

Главный научный сотрудник,
Зав. лаб. Химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова,
д.х.н., член-корр. РАН _____И.С. Антипин