«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. заместителя директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктор химических наук, член-корреспондент РАН

К.Ю. Жижин

«27» апреля 2026 г.

Заключение расширенного заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период 2016–2021 гг. соискатель Матюхина Анна Константиновна, 17.09.1998 г. обучалась в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева. В 2021–2025 гг. обучалась в

аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук и работала в должности младшего научного сотрудника с 2022 года в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН.

Научный руководитель – к.х.н. Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна, с.н.с. Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее заключение: рекомендовать диссертационную работу Матюхиной Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» к рассмотрению в специализированном диссертационном Совете ИОНХ РАН.

Цель настоящей работы заключалась в установлении влияния заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты и диамагнитного катиона на релаксационные характеристики координационных соединений кобальта(II).

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи работы**:

· разработка методик синтеза гомо- и гетерометаллических соединений кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот;

· определение строения и фазовой чистоты полученных соединений методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции;

· проведение квантово-химических расчетов *ab initio* и DFT для установления электронной структуры ионов Co^{2+}, параметров расщепления в нулевом поле и обменных магнитных взаимодействий;

· определение статической и динамической магнитной восприимчивости соединений;

- установление взаимосвязи между строением лиганда, строением комплекса и магнитными характеристиками.

Методы исследования.

Структура координационных соединений кобальта(II), синтезированных в рамках диссертационной работы, и их фазовая частота были установлены методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции. Соотношение металлов в диамагнитно разбавленных образцах было определено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Квантово-химические расчеты *ab initio* электронной структуры ионов Co^{2+} и параметров расщепления в нулевом поле (CASSCF/NEVPT2, DKH-def2-TZVP + def2/JK) и расчеты обменных магнитных взаимодействий (BS-DFT, B3LYP, def2-TZVP/D3BJ) были выполнены на основе экспериментальной геометрии по данным РСА в программе ORCA (5.0.4). Исследование магнитной восприимчивости соединений проводилось в статическом и динамическом режимах в полях напряженностью 0–5000 Э и в частотном диапазоне 10–10000 Гц.

Научная новизна работы:

- разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических замещенных малонатов кобальта(II), проявляющих свойства мономолекулярных магнитов, устойчивых к кислороду и влаге воздуха;
- на примере замещенных малонатов кобальта(II) предложена и экспериментально подтверждена стратегия управления динамикой медленной магнитной релаксации путем изменения заместителей в дианионах кислот и катионов диамагнитных металлов;
- показана возможность регулирования вклада квантового туннелирования намагниченности (КТН) в канал медленной магнитной

релаксации за счет изменения расстояния Co···Co в кристаллической решетке;

- установлена связь между плотностью кристаллической решетки и магнитными свойствами. Показано, что уплотнение решетки за счет введения катионов диамагнитных s-металлов позволяет экранировать спиновую систему от оптико-акустических фононов и тем самым увеличивать время релаксации.

Теоретическая и практическая значимость. Исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, углубляют понимание физических аспектов, определяющих медленную магнитную релаксацию в сложных координационных системах. На основе детального теоретического рассмотрения электронной структуры ионов Co^{2+} в соединениях и динамики их релаксации были систематизированы выявленные закономерности.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена высокая эффективность используемых в работе лигандов для направленного синтеза моноядерных, а также гомо- и гетерометаллических полиядерных соединений с заданными магнитными свойствами.

Разработанные методики синтеза новых соединений не требуют жестких условий, таких как проведение реакций в инертной атмосфере, при длительном нагревании или при повышенном давлении. Сочетание прогнозируемых магнитных характеристик, простоты синтеза, стабильности и наличия медленной магнитной релаксации делает полученные координационные соединения перспективными кандидатами для создания новых элементов для записи информации, логических кубитов.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Матюхиной 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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. Основные результаты изложены в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ и индексируемых в международных библиографических базах данных.

1. **Matiukhina A.K.**, Zorina-Tikhonova E.N., Blinou D.O., Svetogorov R.D., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. «The influence of pseudo-tetrahedral coordination environment of Co^{2+} ion in polymeric dimethylmalonates on the magnetic anisotropy and slow magnetic relaxation», Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2025. V. 614, № 172650. DOI: 10.1016/j.jmmm.2024.172650.

2. Zorina-Tikhonova E.N., **Matyukhina A.K.**, Chistyakov A.S., Vologzhanina A.V., Korlyukov A.A., Gogoleva N.V., Novikova V.A., Belova E.V., Ugolkova E.A., Starikova A.A., Korchagin D.V., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Kiskin

M.A., Eremenko I.L. «Synthesis, structure, magnetic properties and thermal behaviour of Ba–M^{II} (M^{II} = Mn, Co, Cu, and Zn) allylmalonates», New Journal of Chemistry. 2022. V 46, № 21245–21256. DOI: 10.1039/D2NJ03751C.

3. **Matyukhina A.K.**, Zorina-Tikhonova E.N., Goloveshkin A.S, Babeshkin K.A., Efimov N.N., Kiskin M.A., Igor L. Eremenko I.L. «Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Co^{II} Cyclopropane-1,1-dicarboxylates», Molecules. 2022. V. 27(19), № 6537. DOI: 10.3390/molecules27196537.

4. Зорина-Тихонова Е.Н., **Матюхина А.К.**, Александров Г.Г., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. «Влияние исходных солей Co^{II} на состав и строение диметилмалонатов Cs-Co^{II}», Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 178–186. DOI: 10.31857/S0044457X21020227.

Апробация результатов.

Результаты были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных научных мероприятий: The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry "InorgChem 2018" (Astrakhan, Russia, 2018), International conference "Organometallic Chemistry Around the World" (7^{th} Razuvaev Lectures) (Nizhny Novgorod, Russia, 2019), XVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ольгинка, 2021), VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022), X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets" (Novosibirsk, Russia, 2023), The 18^{th} International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (Nanjing, China, 2023), Всероссийской конференции «VIII Российский день редких земель» (Нижний Новгород, 2024), XIX Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2025), Всероссийской конференции «VIII Разуваевские чтения» (Нижний

Новгород, 2025), VIII–XVI Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018–2026).

Диссертационная работа Матюхиной Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» полностью соответствует требованиям 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 (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта заключался в выполнении всего объема синтетической работы, выделении и очистке образцов, исследовании их методами ИК-спектроскопии и монокристальной рентгеновской дифракции, проведении квантово-химических расчетов (*ab initio*, DFT), интерпретации данных статической и динамической магнитной восприимчивости. Автор принимал участие в постановке задач исследования и формулировании выводов.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований.

Достоверность полученных результатов и выводов, а также непротиворечивая интерпретация полученных данных обеспечивается применением высокоточных физико-химических методов (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимические измерения), подтверждением данных квантово-химическими расчетами, а также независимой экспертной оценкой редакционных коллегий журналов, в которых опубликованы материалы работы.

Ценность научных работ соискателя состоит в изучении влияния заместителя в анионах замещенных малоновых кислот и диамагнитного гетерометалла на динамику медленной магнитной релаксации комплексов кобальта(II). Научные работы включали разработку методик синтеза новых гомо- и гетерометаллических координационных соединений, исследование их методом магнетометрии в статическом и динамическом режимах и проведение квантово-химических расчетов *ab initio* и DFT для установления параметров магнитной анизотропии ионов Co^{2+} и обменных магнитных взаимодействий.

По докладу Матюхиной Анны Константиновны были заданы следующие вопросы:

к.х.н. Гоголева Н.В.:

- Как была установлена фазовая чистота Zn-разбавленных соединений?
- Наблюдалась ли десольватация на воздухе для комплексов, содержащих сольватные молекулы воды?

д.х.н. Кискин М.А.:

- Ионы Co^{2+} с каким именно координационным полиэдром замещаются на ионы Zn^{2+} в случае диамагнитного разбавления?
- Рекомендация: изобразить соединение 7 в другой плоскости, чтобы показать расположение ионов Lu^{3+} и K^{+} в кристаллической решетке.

к.х.н. Шаповалов С.С.:

- Как был выбран функционал для расчета обменных взаимодействий? Проводились ли расчеты BS-DFT с другими функционалами?
- Рекомендация: добавить картинки структур соединений на слайды с магнитными свойствами.

д.х.н. Сидоров А.А.:

- Замечание: необходимо сократить синтетическую часть в докладе.
- Соединения 3 и 7 стоит называть «бикомплексными», а не «ионными», потому что, по сути, все соединения, содержащие ионы ЩМ и ЩЗМ – ионные.
- Рекомендация: разбить некоторые слайды с магнитными свойствами и не делать больше двух графиков на слайд.
- На слайд с динамическими магнитными свойствами необходимо добавить структуры комплексов.

д.х.н. Луценко И.А.:

- Рекомендация: добавить слайд, посвященный выбору объектов – почему был выбран Co^{2+} в качестве металла и замещенные малоновые кислоты в качестве лигандов.

к.х.н. Никифорова М.Е.:

- Пробовали ли проводить синтезы в других растворителях?
- Почему не образовывались соединения с анионами этилмалоновой кислоты и щелочными металлами?

академик РАН Еременко И.Л.:

- Были ли получены гомометаллические аналоги Zn-разбавленных соединений, содержащие только ионы Zn^{2+}?
- Квантово-химические расчеты электронной структуры ионов Co^{2+} в соединениях проводились с учетом координационного окружения?
- Почему наиболее быстрая релаксация была обнаружена для комплексов с псевдотетраэдрическим окружением?

к.х.н. Бабешкин К.А.:

- Можете еще раз объяснить, как именно были выбраны гамильтонианы для аппроксимации зависимостей $\chi T(T)$ в случае псевдооктаэдрических комплексов?

На все вопросы соискателем были даны развернутые ответы.

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений по диссертации Матюхиной Анны Константиновны «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.
2. Рекомендовать диссертацию Матюхиной Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» к защите по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.93 на базе ИОНХ РАН.
3. Рекомендовать диссертацию Матюхиной Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 19 человек, из них 4 доктора химических наук и 10 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» – 14 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол расширенного заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений № 123 от 20.04.2026 г.

Заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений

акад. РАН Еременко И.Л.

Секретарь лабораторного коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений

к.х.н., с.н.с. Бажина Е.С.

ВЫПИСКА

из протокола № 123 расширенного заседания
Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
от 20 апреля 2026 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: зав. лабораторией химии координационных полиядерных соединений академик Еременко И.Л. (председатель коллоквиума), д.х.н. Сидоров А.А., д.х.н. Кискин М.А., д.х.н. Луценко И.А., к.х.н. Фомина И.Г., к.х.н. Шаповалов С.С. (Лаборатория химии обменных кластеров), к.х.н. Бажина Е.С. (секретарь коллоквиума), к.х.н. Зорина-Тихонова Е.Н., к.х.н. Гоголева Н.В., к.х.н. Ефимов Н.Н., к.х.н. Никифорова М.Е., к.х.н. Уварова М.А., к.х.н. Блинов Д.О., к.х.н. Бабешкин К.А., Матюхина А.К., Кошенскова К.А, Галкина А.С., Разворотнева Л.С., Бутин А.А.

СЛУШАЛИ: доклад Матюхиной Анны Константиновны (научный руководитель к.х.н. Зорина-Тихонова Е.Н.) на тему «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» в связи с предстоящей защитой диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

В дискуссии приняли участие к.х.н. Гоголева Н.В., д.х.н. Кискин М.А., к.х.н. Шаповалов С.С., д.х.н. Сидоров А.А., д.х.н. Луценко И.А., к.х.н. Никифорова М.Е., академик Еременко И.Л., к.х.н. Бабешкин К.А.

ПОСТАНОВИЛИ: Рекомендовать диссертационную работу Матюхиной Анны Константиновны «Химическое управление релаксационной динамикой комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот» к рассмотрению в специализированном диссертационном Совете ИОНХ РАН.

Председатель коллоквиума, зав. лаб., акад. Еременко И.Л.

Секретарь коллоквиума, к.х.н. Бажина Е.С.