*На правах рукописи*

**Климашевская Анастасия Владимировна**

# ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1.4.8. – химия элементоорганических соединений

(химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Нижний Новгород**

**2026**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук в лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами

**Научный руководитель:** **ПИСКУНОВ Александр Владимирович**,
доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе Института металлоорганической химии Г.А. Разуваева РАН

**Официальные оппоненты:** **ПРИХОДЧЕНКО Петр Валерьевич**,

доктор химических наук, заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**НИКОЛАЕВСКАЯ Елена Николаевна**,

кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 23 декабря 2026 года в 11:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте https://diss.unn.ru/1601 и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в одном экземпляре по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5, к. 148, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан 23 октября 2026 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор химических наук, доцент О. Г. Замышляева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Изучение координационных соединений, содержащих редокс-активные хелатирующие лиганды, на протяжении последних десятилетий остаётся одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной элементоорганической химии. Интерес к таким системам обусловлен не только фундаментальными аспектами - пониманием природы взаимодействий металл-лиганд, но и широкими возможностями их практического применения в молекулярной электронике, фотонике, сенсорике и катализе. В соединениях данного типа лиганды, содержащие два или более донорных гетероатома, координируются металлоцентром, образуя хелатные циклы, что нередко приводит к возникновению нетривиальных электронных эффектов – внутримолекулярного переноса заряда, индуцированного внешним воздействием переноса электрона или спин-кроссовера.

Особое место среди таких объектов занимают хромофоры с переносом заряда между лигандами - системы типа LL’CT (ligand-to-ligand charge transfer). В отличие от классических комплексов с переносом заряда металл–лиганд (MLCT) или лиганд–металл (LMCT), в LL’CT-хромофорах донорный и акцепторный фрагменты являются органическими лигандами, координированными общим металлическим центром, который выполняет роль «связующего мостика» и одновременно определяет энергии граничных орбиталей. При этом металл не принимает непосредственного участия в возбуждённом состоянии, а лишь модулирует электронную плотность лигандов за счёт σ-донорных и π-акцепторных свойств. Такая архитектура открывает уникальные возможности для независимой настройки донорной и акцепторной составляющих путём вариации заместителей в органических лигандах.

Особый интерес LL’CT-системы представляют благодаря ряду преимуществ перед классическими MLCT-хромофорами. Они часто демонстрируют более низкую энергию перехода, что позволяет создавать хромофоры, работающие в ближней ИК-области без использования благородных металлов. Наличие двух редокс-активных лигандов открывает путь к переключению между нейтральным, катион-радикальным и анион-радикальным состояниями, что может быть использовано для создания молекулярных логических элементов, сенсоров и электрохромных устройств.

Первые примеры LL’CT-переходов были описаны для комплексов платиновых металлов с дитиолатными и дииминовыми лигандами, однако в последние годы наблюдается активный перенос этого подхода на непереходные элементы. Такие соединения значительно дешевле и, как правило, менее токсичны. При этом они сохраняют возможность формировать низкоэнергетические полосы поглощения за счёт необходимого сочетания орбиталей лигандов, что позволяет смещать поглощение в востребованную для оптоэлектронных приложений ближнюю ИК-область. Ключевым фактором, определяющим спектральный диапазон LL’CT-

перехода, является энергетическая щель между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) донорной части и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) акцепторной части. Для достижения интенсивного низкоэнергетического переноса заряда необходимо использовать сильный π-акцептор в сочетании с сильным σ- и/или π-донором. При этом важную роль играет не только природа лигандов, но и их пространственное расположение относительно металлоцентра. Таким образом, направленный дизайн координационной сферы металла посредством модификации структуры лигандов открывает широкие возможности для тонкой настройки оптических свойств. Целенаправленный синтез и всестороннее исследование донорно-акцепторных хромофорных комплексов, содержащих одновременно два типа редокс-активных лигандов, проводятся с целью разработки материалов с заданными оптическими и электронными характеристиками. Важнейшим результатом таких исследований является установление надёжных корреляций «структура–свойство», позволяющих прогнозировать поведение новых соединений. Для достижения этой цели используется комплекс взаимодополняющих физико-химических методов: рентгеноструктурный анализ (РСА), квантово-химические расчёты (DFT/TD-DFT), электронная и колебательная спектроскопия (UV-Vis-NIR, ИК), а также циклическая вольтамперометрия, которая необходима для определения редокс-потенциалов лигандов и оценки стабильности заряженных состояний.

Таким образом, разработка новых подходов к синтезу LL’CT-хромофорных комплексов на основе элементов 14-ой группы с планарными хелатными лигандами, систематическое изучение их электронной структуры, электрохимических и фотофизических свойств, а также установление взаимосвязи между строением лигандного окружения и процессом переноса заряда представляется весьма актуальной.

**Степень разработанности темы**. Анализ литературных данных показал, что на текущий момент накоплен достаточно обширный массив информации о синтезе и строении LL’CT комплексов. При этом основной упор делается на синтез и изучение фотофизических свойств производных переходных металлов. Несмотря на возможный потенциал применения, явление переноса заряда от лиганда к лиганду (LL’CT) в гексакоординированных комплексах элементов 14 группы остается недостаточно изученным, за исключением незначительного числа исследований. Кроме того, существующие примеры LL’CT-комплексов ограничены преимущественно моноядерными структурами, тогда как возможность создания гетерометаллических или полиметаллических архитектур с несколькими донорно-акцепторными парами практически не исследована.

**Цель диссертационной работы** заключалась в направленном дизайне, а также исследовании закономерностей строения и свойств донорно-акцепторных комплексов кремния,

германия и олова, содержащих два типа редокс-активных лигандов. Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Разработка синтетических подходов для получения соединений элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) типа D-M-A и D-M-A-M-D (D-донор, A-акцептор, M-металлоцентр) на основе редокс-активных диолатных (донор) и N-донорных (акцептор) лигандов;
2. Установление закономерностей молекулярного и электронного строения, а также спектральных характеристик синтезированных соединений;
3. Выявление ключевых факторов - взаимного расположения редокс-активных лигандов в координационной сфере и их электронных характеристик, определяющих возможность управления энергией переноса заряда лиганд-лиганд в синтезированных комплексах.

**Объекты и методы исследования.** Гетеролептические соединения олова(IV), германия(IV) и кремния(IV) на основе различных пирокатехинов, используемых в качестве донора, и монодентантных, бидентантных и дитопных N-донорных лигандов.

В результате проведённых исследований синтезировано 49 новых соединений. Строение 29 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа. Для идентификации соединений и исследования их строения использованы современные физико-химические методы, включая ИК-, ЯМР-, ЭПР, УФ-спектроскопии, рентгеноструктурный анализ, циклическую вольтамперометрию и квантово-химические расчеты.

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы:**

- Синтезирован широкий ряд новых шестикоординационных донорно-акцепторных бискатехолатных производных олова(IV), германия(IV), кремния(IV) с различными N-содержащими лигандами (монодентантные, бидентантные) типа D-M-A (D – донор, M – металлоцентр, A - акцептор). Большинство соединений охарактеризованы методом РСА, согласно которому для них установлена искаженная октаэдрическая геометрия координационного узла.

- Изучены спектральные характеристики синтезированных соединений. Показано, что для полученных октаэдрических комплексов наблюдается полоса поглощения, отвечающая переносу заряда с лиганда на лиганд без участия металлоцентра. Природа электронных переходов, определяющих оптические свойства синтезированных соединений подтверждена совокупностью спектральных исследований и квантово-химических расчетов.

- Показана возможность контроля энергии полосы переноса заряда с лиганда на лиганд за счет варьирования акцепторного N-содержащего лиганда или заместителей в нем, а также за счет изменения заместителей в донорном катехолатном фрагменте.

- Впервые для молекулярного комплекса олова зарегистрирована возможность фототермического преобразования энергии с эффективностью 33%.

- Синтезирован ряд биядерных донорно-акцепторных соединений строения D-M-A-M-D. При использовании акцепторного мостикового лиганда – пиразина - получены координационные полимеры германия и кремния, а при использовании дитопных бисиминопиридиновых лигандов - биядерные комплексы германия(IV).

- Выделен в индивидуальном виде и охарактеризован биметаллический комплекс германия и рения, представляющий собой панхроматический гибридный краситель, сочетающий в себе LL'CT и MLCT-хромофорные функции и обладающий поглощением во всем диапазоне видимых длин волн, включая ближнюю УФ- и ИК-области спектра.

- Показано, что при использовании сильного акцепторного дитопного лиганда возможен полный перенос двух электронов на мостиковый дииминовый фрагмент за счет одноэлектронного окисления двух катехолатных лигандов, что приводит к образованию стабильных бирадикальных систем, представляющих интерес с точки зрения создания мульти-редокс систем с контролируемым разделением зарядов.

- Впервые структурно охарактеризовано производное германия(IV) с *о*-семихиноновым лигандом.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- методики синтеза новых соединений элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) на основе пространственно-экранированных *о*-бензохинонов и различных N-донорных лигандов;

- результаты исследований строения и физико-химических свойств донорно-акцепторных производных элементов 14 группы (Si, Ge, Sn).

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных, экспериментальная часть работы по синтезу и выделению соединений, регистрация электронных спектров поглощения, а также интерпретация результатов спектрального анализа выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Регистрация спектров ЯМР проводилась лично автором совместно с к.х.н. Арсеньевой К.В. и Беликовым А.А. (ИМХ РАН), регистрация ЭПР спектров и квантово-химические расчеты совместно с д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), регистрация ИК спектров выполнена д.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), элементный анализ проведен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты выполнены группой рентгенодифракционных исследований под руководством д.х.н. Фукина Г.К. (ИМХ РАН) и к.х.н. Якушевым И.А. (ИОНХ РАН), проведение ЭХ исследований выполнено совместно с к.х.н. Арсеньевым М.В. (ИМХ РАН).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на семинарах в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, а также на

IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022 г.), XXVI Всероссийской конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023 г.), XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 г.), Международной конференции по химии «Байкальские чтения - 2023» (Иркутск, 2023 г.), XXVIII Нижегородской сессии молодых ученых: технические, естественные, математические науки (Нижний Новгород, 2023 г.), XX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 2024 г.), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024 г.), VI Воронковской конференции «Структура и реакционная способность органических соединений кремния, германия и олова» (Москва, 2026 г.) и Кластере конференций по магнетикам на молекулярной основе, органическим радикалам и электрохимии (Казань, 2026 г.).

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Работа изложена на 182 страницах машинописного текста и включает 10 таблиц, 42 схемы и 56 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементорганических соединений» в п 1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», в п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

**Работа выполнена в рамках** государственного задания ИМХ РАН, а также при поддержке гранта РНФ № 22-13-00351 и Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи работы. В первой главе представлен обзор литературных данных, освещающий развитие исследований в области LL’CT-комплексов от переходных металлов к системам на основе непереходных металлов. Проведенная систематизация позволила установить существующие ограничения и закономерности при построении донорно-акцепторных комплексов в зависимости от природы металла и геометрии координационного узла, а также выявить наименее изученные классы соединений, в частности производные элементов 14 группы, что и определило направление экспериментальной части настоящей работы. Во второй главе приведены результаты исследования и их детальное обсуждение. В третьей главе изложены

методики синтеза представленных в работе соединений и данные об их физико-химических характеристиках. Основные выводы обобщены в заключении.

***Синтез и особенности строения комплексов элементов 14 группы, содержащих монодентатные лиганды***

При взаимодействии бис(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолата)E (IV) (E = Sn, Ge, Si) с двумя эквивалентами одного из замещенных пиридинов было получено десять комплексов типа $(Cat)_2E(L)_2$ с высокими выходами (> 80%) (Схема 1).

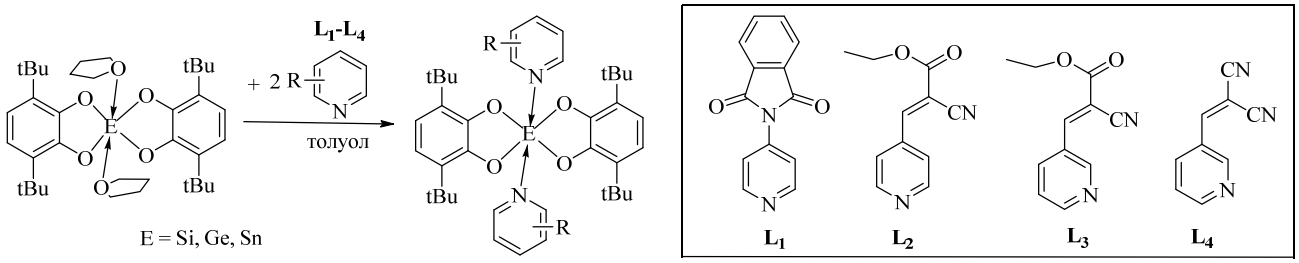



Схема 1

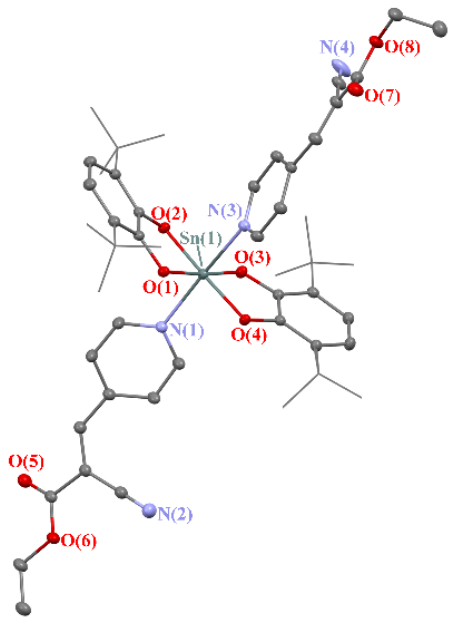



Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **Sn-L$_2$**.

Во всех исследованных структурах соединений с монодентатными лигандами координационные полиэдры имеют искажённую октаэдрическую геометрию, в которой пиридиновые лиганды занимают *транс*-положение относительно плоскости диолатов (Рис. 1). Все полученные комплексы демонстрируют интенсивную окраску от красной до тёмно-красной, за исключением комплекса **Sn-L$_1$**, который образует светло-жёлтые игольчатые кристаллы, а наиболее длинноволновая полоса поглощения (368 нм) для него наблюдается в ближней УФ-области (Рис. 2). Широкие малоинтенсивные полосы поглощения (492 нм, 449 нм, 435 нм) в комплексах **Sn-L$_{2-4}$** отвечают переносу заряда с донорного катехолатного лиганда на акцепторные пиридиновые лиганды (LL'CT). В отличие от производных олова, аналогичные комплексы германия **Ge-L$_{2-4}$** поглощают в видимой области при более коротких длинах волн. При этом выраженный максимум поглощения наблюдается только для соединения **Ge-L$_2$** (480 нм). Анализ синтезированных соединений показал, что соединения олова **Sn-L$_{1-4}$**, германия **Ge-L$_{2-4}$**, кремния **Si-L$_2$** устойчивы на воздухе как в кристаллическом состоянии, так и в растворах неполярных растворителей. Комплексы **Si-L$_3$** и **Si-L$_4$** оказались менее стабильными в растворе, что можно объяснить не только слабой координацией пиридинового лиганда, но и низкой Льюисовой кислотностью кремния как центрального атома комплексообразователя. Комплекс **Si-L$_2$** демонстрирует полосу в видимой области с максимумом

при 460 нм, которая, по аналогии с соединениями **Sn-L$_2$** и **Ge-L$_2$**, обусловлена переносом заряда. При переходе от кремния к олову наблюдается небольшой батохромный сдвиг максимума поглощения на 32 нм.

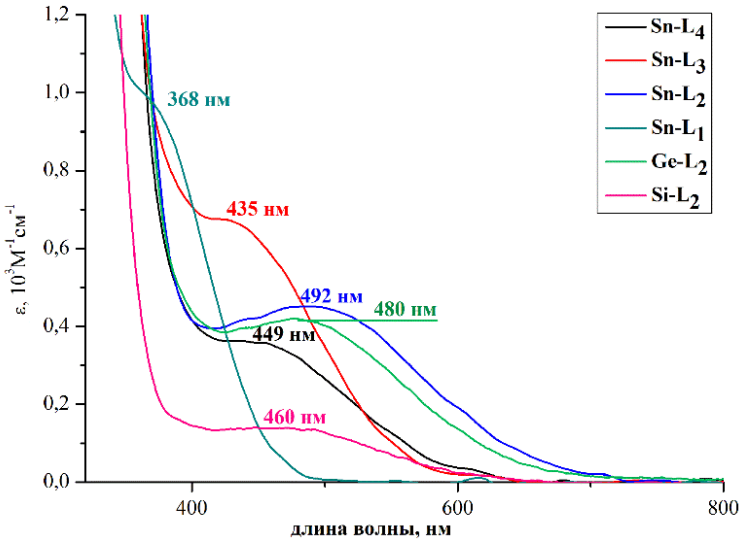



Рис. 2. ЭСП комплексов **Sn-L$_{1-4}$**, **Ge-L$_2$** и **Si-L$_2$** в растворе толуола, C = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$

Выраженный отрицательный сольватохромный эффект (43 нм) для изучаемых соединений указывает на значительное изменение дипольного момента молекулы при поглощении кванта света, обусловленное разницей в распределении заряда между основным и возбужденным состояниями и подтверждает LL'CT-природу этой полосы. Согласно DFT-расчетам, щель ВЗМО–НСМО уменьшается в порядке **Si-L$_2$** > **Ge-L$_2$** > **Sn-L$_2$**, что согласуется с наблюдаемым батохромным сдвигом в данном ряду. Использование пиридинового лиганда, несущего *пара*-фталимидный заместитель, приводит к значительно большей энергетической щели, что объясняет отсутствие поглощения в видимой области спектра для **Sn-L$_1$**.

### *Роль бидентатных лигандов в формировании структуры и свойств комплексов элементов 14 группы*

Дальнейший дизайн комплексов осуществляли за счёт варьирования акцепторного фрагмента, представленного широким кругом бидентатных лигандов (Схема 2), что позволило целенаправленно изменять их строение и свойства.

При взаимодействии бискатехолатов Ge(IV) и Si(IV) с пиразином (1:1) в толуоле получены труднорастворимые мелкокристаллические порошки насыщенного фиолетового цвета. Было установлено, что пиразин выступает в роли мостикового лиганда, связывая два атома Ge или Si, что приводит к образованию металл-органических 1D-координационных полимеров. В соединении **Si-L$_5$** наблюдается практически идеальное октаэдрическое координационное окружение металла (Рис. 3). В данном комплексе звенья располагаются строго параллельно в

«заслоненной конформации», что обеспечивает наличие оси второго порядка, проходящей вдоль N-Si-N связей.

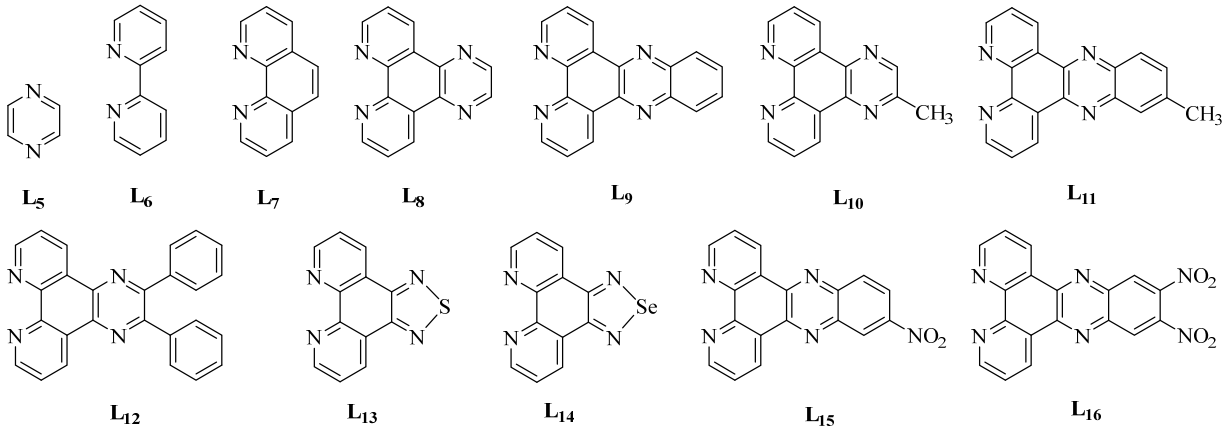



Схема 2

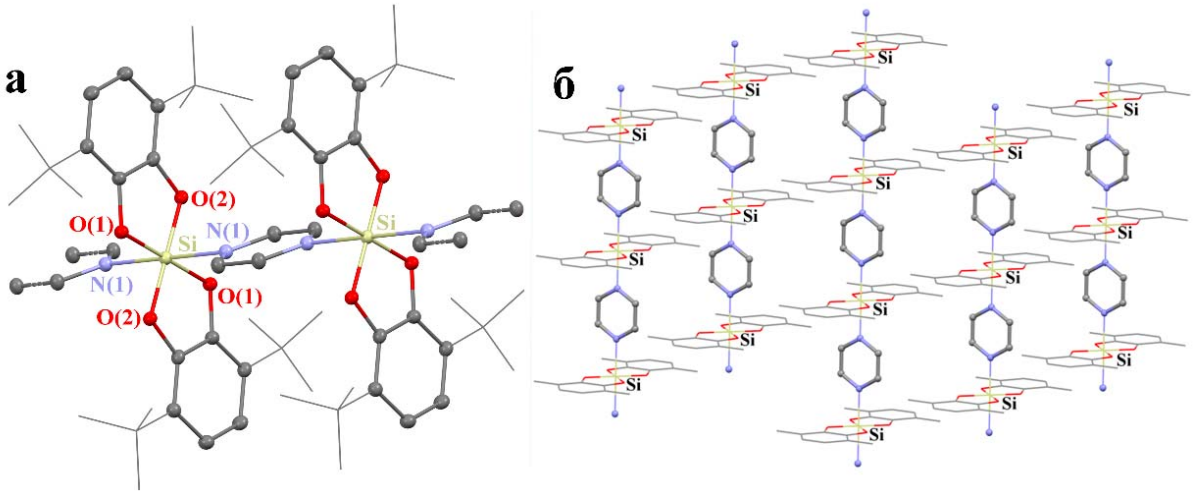



Рис. 3. Молекулярное строение звена координационного полимера **Si-L$_5$** (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б).

Синтезированные координационные полимеры удается перевести в раствор только с помощью сильно донорных растворителей (ДМФА, ДМСО), что по данным ЯМР спектроскопии приводит к диссоциации данных комплексов. Об этом же свидетельствует исчезновение характерной для кристаллических образцов окраски и поглощения в видимой области электронного спектра (Рис. 4). Наличие сопряжённой системы донор–акцептор позволяет отнести наблюдаемые полосы поглощения в ЭСП к межлигандному переносу заряда (LL'CT) с донорного катехолатного фрагмента на акцепторный пиразиновый лиганд. Механизм переноса подтверждён квантово-химическими расчётами на примере модели 36Cat$_2$GePz$_2$. Анализ граничных орбиталей показывает, что ВЗМО локализованы на катехолатных, а НСМО - на дииминовых лигандах; щель ВЗМО–НСМО составляет 2.91 эВ. Расчёты TD-DFT предсказывают наиболее длинноволновые переходы при 591.2 и 541.6 нм, что соответствует широкой полосе в районе 530 нм в спектре суспензии **Ge-L$_5$**.

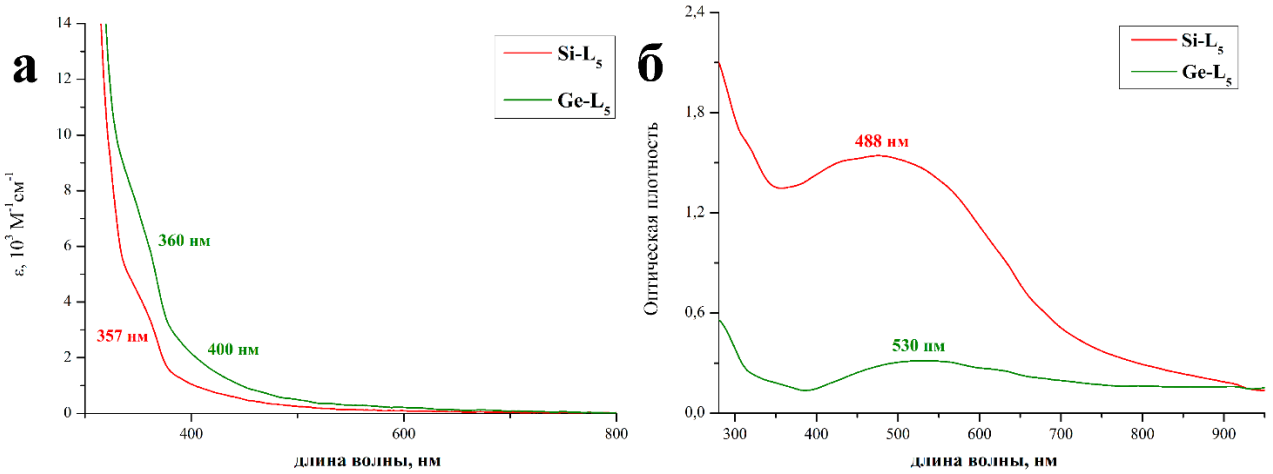



Рис. 4. ЭСП координационных полимеров: а – в растворе ДМФА, С = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·$л^{-1}$; б – суспензий в вазелиновом масле.

Синтез комплексов с бидентантными 2,2'-бипиридином (**L₆**) и 1,10-фенантролином (**L₇**) проводили по методике, представленной на схеме 3. Растворы бискатехолатных производных Sn(IV), Ge(IV) или Si(IV) и лигандов **L₆** и **L₇** в толуоле смешивали в стехиометрических количествах при 60 °C. Во всех случаях при охлаждении растворов наблюдается образование ярких золотисто-оранжевых мелкокристаллических осадков (выходы ~ 90 %).

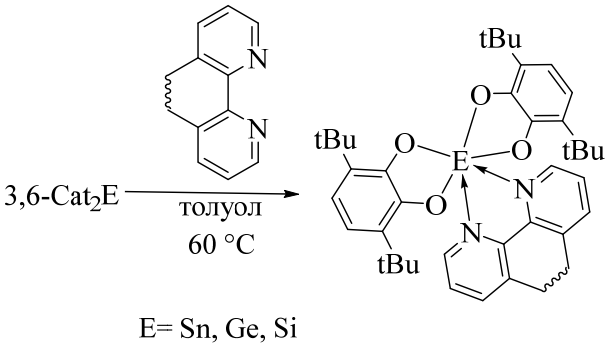



Схема 3

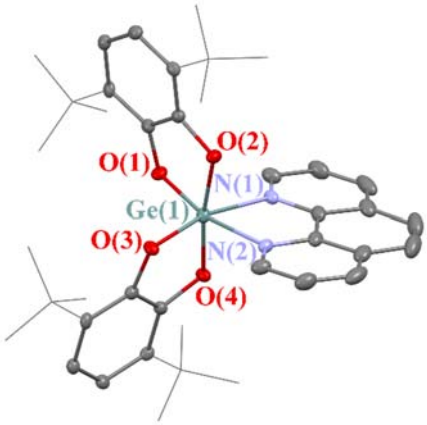



Рис. 5. Молекулярная структура комплекса **Ge-L₇**

Введение бидентатного лиганда, в отличие от монодентатного, закономерно фиксирует *цис*-расположение диолатных лигандов в координационной сфере центрального атома (Рис. 5). Электронные спектры растворов bpy-комплексов **(Sn,Ge,Si)-L₆** в толуоле демонстрируют очень широкие полосы с максимумом поглощения в ближнем УФ-диапазоне (367, 358 и 349 нм) (Рис. 6а), при этом в видимой области спектра наблюдаются отчетливо выраженные максимумы поглощения при 500, 493 и 480 нм соответственно. Электронные спектры поглощения для растворов комплексов с фенантролином **(Sn, Ge, Si)-L₇** в толуоле также характеризуется

наличием выраженных полос в видимой области спектра, гипсохромно смещенных (25 - 46 нм) по сравнению с их bpy-аналогами (Рис. 6б).

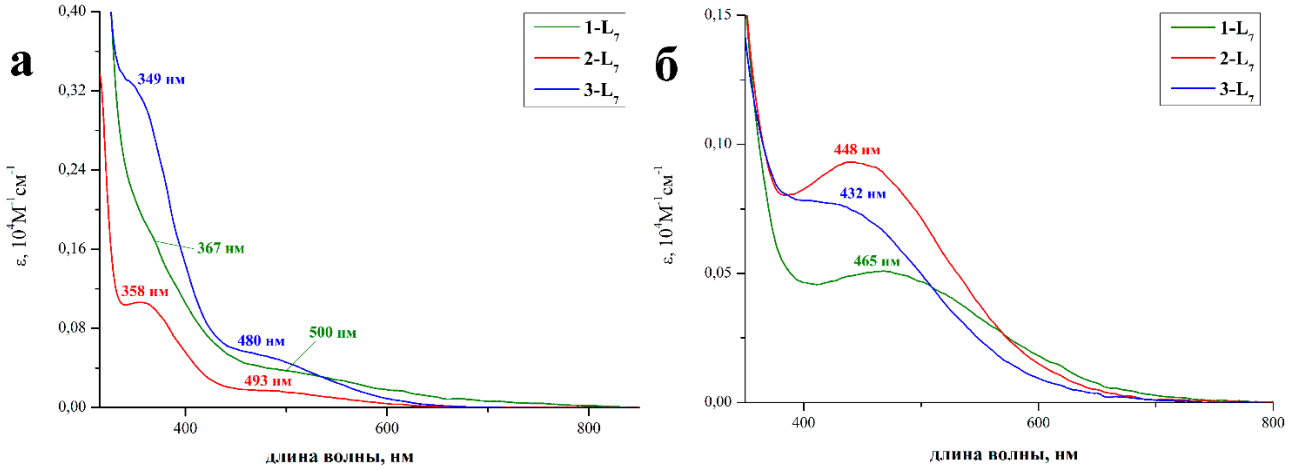



Рис. 6. ЭСП в растворе толуола, C = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$: а - **(Sn, Ge, Si)-L$_6$**; б - **(Sn, Ge, Si)-L$_7$**.

В ряду Si-Ge-Sn, как и в случае соединений с **L$_2$**, наблюдается небольшой батохромный сдвиг полос. Данные УФ-спектроскопии хорошо согласуются с результатами ЦВА, указывающими на сужение электрохимической щели ВЗМО–НСМО. В ряду **(Si, Ge, Sn)-L$_6$** электрохимическая щель между граничными орбиталями уменьшается с 2.10 до 1.83 эВ, в ряду **(Si, Ge, Sn)-L$_7$** - с 2.06 до 1.76 эВ.

Для рассмотренных комплексов и для всех описываемых далее редокс процессы являются лиганд-центрированными: восстановлению подвергается дииминовый фрагмент, окислению - катехолатный (Схема 4).

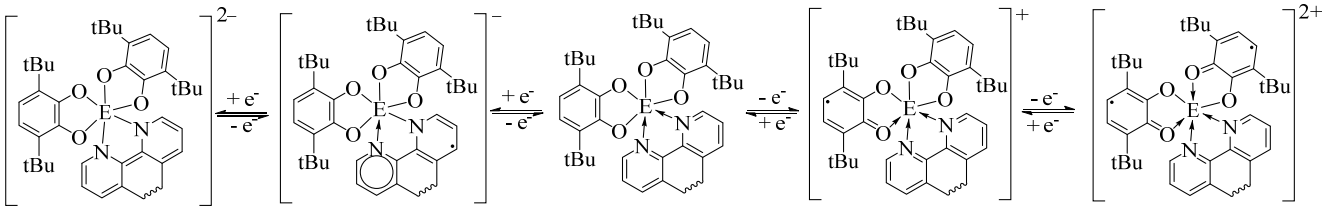


Схема 4

Соединения на основе аналогов фенантролина с расширенной π-системой **L$_8$-L$_{16}$** (Схема 2) сохраняют искаженное октаэдрическое строение координационного узла. Электронные спектры поглощения **Sn-L$_{8\text{-}16}$** характеризуются повышением коэффициентов экстинкции по сравнению с бипиридиновыми (**L$_6$**) и фенантролиновыми (**L$_7$**) аналогами (Рис. 7). В ряду соединений прослеживается четкая зависимость максимума поглощения в ЭСП от природы акцепторного дииминового лиганда. Введение в координационную сферу олова лиганда **L$_8$** приводит к небольшому гипсохромному сдвигу относительно комплекса с фенантролиновым лигандом от 465 нм для **Sn-L$_7$** до 455 нм для **Sn-L$_8$**. Для повышения растворимости целевых

комплексов в пиразиновое кольцо лиганда были введены метильная (**$L_{11}$**) и фенильные (**$L_{12}$**) группы. Метильная группа, ожидаемо, повышает энергию поглощения и сдвигает максимум полосы поглощения **Sn-$L_{11}$** на 15 нм в синюю область, фенильные же заместители являются σ-акцепторными и позволяют батохромно сдвинуть полосу поглощения **Sn-$L_{12}$** относительно комплекса **Sn-$L_8$**.

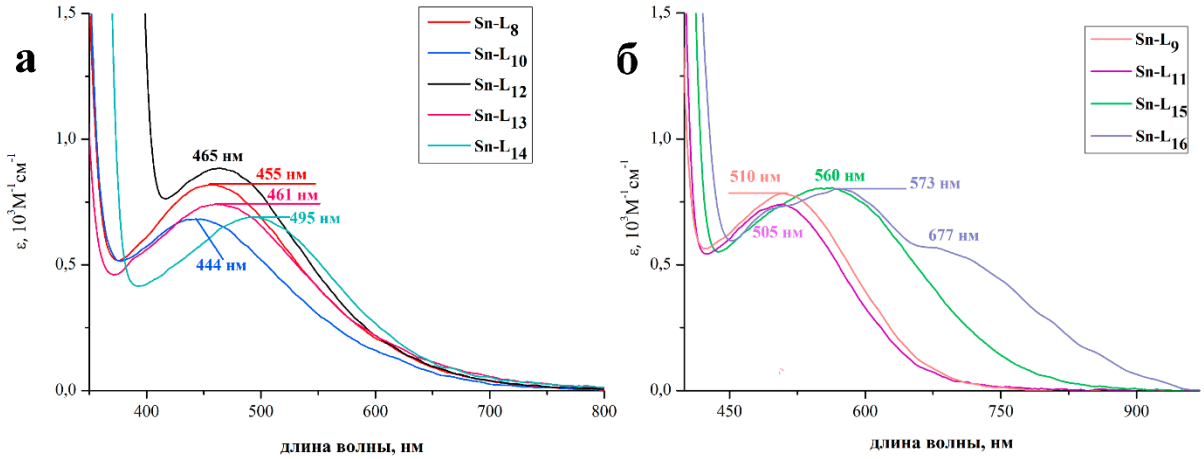



Рис. 7. ЭСП комплексов в растворе толуола, C = $5\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$: а – **Sn-$L_8$**, **Sn-$L_{10}$**, **Sn-$L_{12-14}$**; б - **Sn-$L_9$**, **Sn-$L_{11}$**, **Sn-$L_{15}$**, **Sn-$L_{16}$**.

Функционализация фенантролинового лиганда диазахалькогеновым фрагментом позволяет незначительно сместить максимум полос поглощения для комплексов **Sn-$L_{13,14}$** относительно комплекса **Sn-$L_8$** в красную область. Дополнительное аннелирование фенантролина хиноксалиновым циклом привело к еще более значительному красному сдвигу в ЭСП для серии **Sn-$L_{8-16}$** - максимумы поглощения смещаются в область 500 нм и более. Введение двух нитрозаместителей в дипиридофеноксазин приводит к поглощению соединения **Sn-$L_{16}$** во всей видимой области ЭСП, включая ближний ИК-диапазон. Все элементоорганические производные из серии **Sn-$L_{6-16}$** характеризуются отрицательным сольватохромным эффектом – повышение полярности растворителя сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения, который для комплекса **Sn-$L_{15}$** достигает 91 нм для пары растворителей толуол – ДМФА. Использование акцепторного лиганда с расширенной π-системой и наличие сильных акцепторных заместителей, таких как нитрогруппа, позволяет снизить энергию переноса заряда почти до 1 эВ. Таким образом, величина ΔE варьируется от 1.0 до 1.8 эВ в ряду **Sn-$L_{6-16}$**, регулируется положением энергии НСМО-орбиталей акцепторного дииминного фрагмента и закономерно уменьшается в рядах **Sn-$L_{10}$** – **Sn-$L_{12}$** > **Sn-$L_8$** > **Sn-$L_{13}$** > **Sn-$L_{14}$** и **Sn-$L_{11}$** > **Sn-$L_9$** > **Sn-$L_{15}$** > **Sn-$L_{16}$**. Это хорошо согласуется с изменением свойств свободных лигандов как акцепторов электронов. На примере комплекса **Sn-$L_{15}$** были исследованы фототермические свойства его разбавленных растворов. При облучении раствора комплекса ($5\cdot10^{-3}$ моль·л$^{-1}$) в толуле лазером 635 нм (0.25 Вт) наблюдается повышение температуры раствора

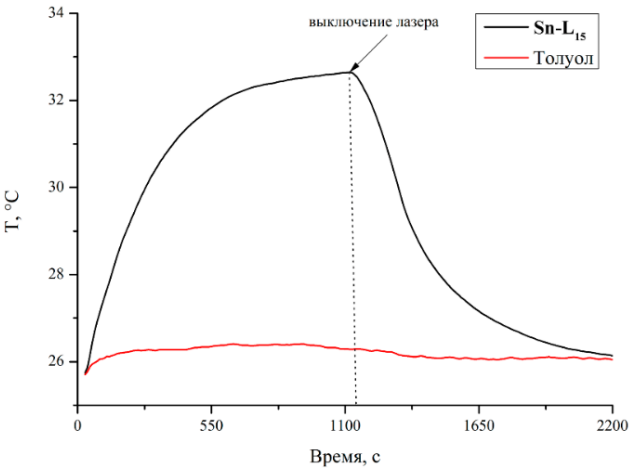
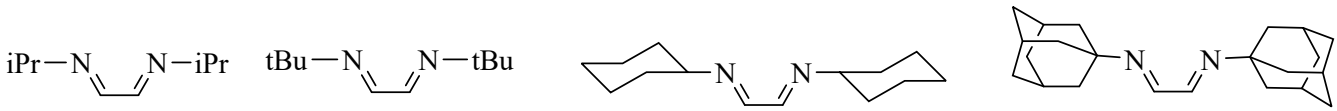



Рис. 8. Кривая фототермического нагрева комплекса **Sn-L$_{15}$** при облучении лазером с длиной волны 635 нм (0.25 Вт·см$^{-2}$) в толуоле.

от 25.7 °C до 32.7 °C (Рис. 8). Соединение демонстрирует высокую стабильность в последовательных циклах нагрева-охлаждения. При этом эффективность фототермического преобразования составляет 33%, что является достаточно высоким значением для молекулярных систем. Кроме того, это первый пример обнаруженной фототермической активности молекулярных соединений олова – ранее фототермические свойства материалов на основе этого металла исследовались только для наноструктурированных ансамблей.

Взаимодействие бис(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)олова(IV) и четырёх различных диазабутадиеновых лигандов (Схема 5), различающихся объёмом N-заместителей (изопропил, *трет*-бутил, циклогексил и адамантил), протекает с высокими выходами (~90%) и приводит к образованию тёмно-синих кристаллических соединений **Sn-L$_{17-20}$**.




**L$_{17}$** **L$_{18}$** **L$_{19}$** **L$_{20}$**

Схема 5

Все полученные комплексы устойчивы на воздухе в твёрдом состоянии, однако в донорных растворителях (ТГФ, ДМФА) происходит полное вытеснение диазабутадиенового лиганда из координационной сферы олова. Электронные спектры поглощения растворов комплексов **Sn-L$_{17-20}$** в толуоле характеризуются слабоинтенсивными полосами в видимой и ближней ИК-области (Рис. 9). Таким образом, введение в координационную сферу олова акцепторных диазабутадиеновых лигандов более чем на 100 нм сдвигает положение максимума LL'CT-полосы поглощения (630 нм) по сравнению с соединениями на основе

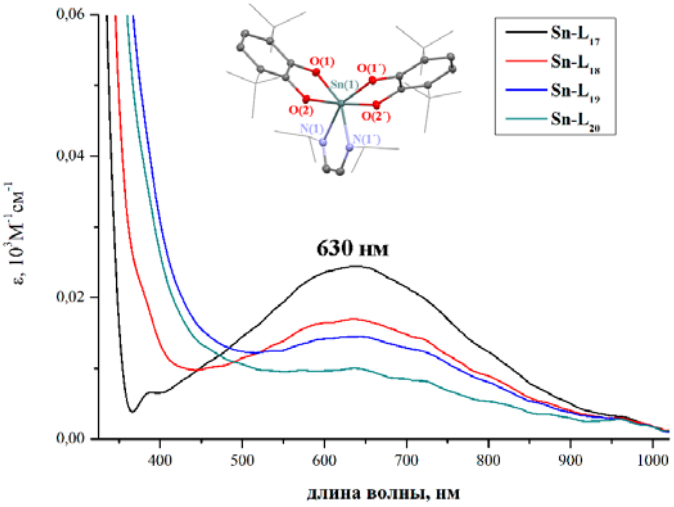



Рис. 9. ЭСП для серии комплексов **Sn-L$_{17-20}$** в толуоле, C = 5·10$^{-4}$ моль·л$^{-1}$; молекулярное строение комплекса **Sn-L$_{17}$**

лигандов **$L_8$-$L_{16}$**. С увеличением объема N-заместителей планомерно снижается коэффициент экстинкции, однако положение максимума полосы поглощения остается практически неизменным. Коэффициент экстинкции полученных соединений примерно в четыре раза меньше, чем у комплексов с производными фенантролина. Электрохимическая щель ВЗМО-НСМО для комплексов **Sn-$L_{17\text{-}20}$** составляет 1.27 - 1.33 эВ. Таким образом, диазабутадиеновые акцепторы позволяют существенно снизить энергию переноса заряда в изучаемых соединениях, однако их использование приводит к значительному снижению коэффициентов экстинкции LL'CT-полос поглощения.

По аналогичной методике, приведенной на схеме 3, синтезированы четыре бис-катехолатных соединения олова **Sn-$L_{21\text{-}24}$**, содержащих иминопиридины (Схема 6) с различными N-фенильными заместителями. Такие лигнады занимают промежуточное положение между бипиридинами и диазабутадиенами как по стерическим свойствам, так и по акцепторной способности. Для дополнительной более тонкой настройки электронных характеристик лиганда в арильный заместитель у иминного атома азота могут быть введены дополнительные электроноактивные и хромофорные группы.

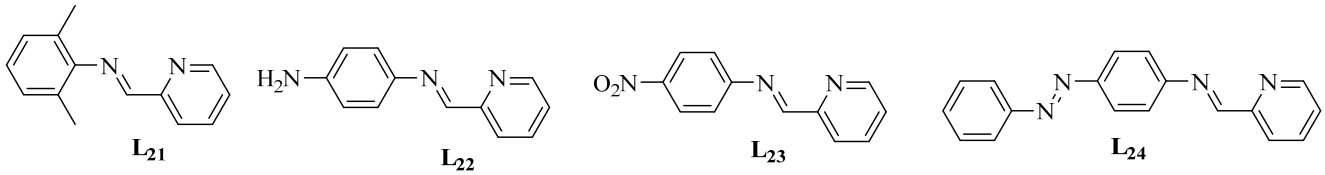



Схема 6

Кристаллические образцы **Sn-$L_{21\text{-}24}$** имеют яркую красно-оранжевую окраску, при этом их растворы слабо окрашены, а LL'CT-переход проявляется в виде плеча на широкой полосе в ближней УФ-области. Экспериментально определенная электрохимическая щель ВЗМО-НСМО для комплексов **Sn-$L_{21\text{-}24}$** варьируется от 1.12 до 1.38 эВ и определяется переходом от донорных заместителей к акцепторным нитро- и азогруппе в фенильном кольце иминопиридинового лиганда.

В рамках поиска подходов к изменению условий орбитального перекрывания между донорным и акцепторным фрагментами были синтезированы производные олова, в которых один из катехолатных лигандов заменен на два галогенид-иона (F, Cl, Br) (Схема 7). Предполагалось, что наличие двух монодентатных анионных лигандов позволит получить конфигурацию с *транс*-расположением галогеновых заместителей и, соответственно, лежащими в одной плоскости октаэдра дианионом катехола и дииминовым лигандом. Однако по данным РСА в соединениях **Sn(Hal)$_2$-$L_8$** (Hal = Cl, Br) хелатные лиганды находятся в *цис*-расположении (Рис. 10).

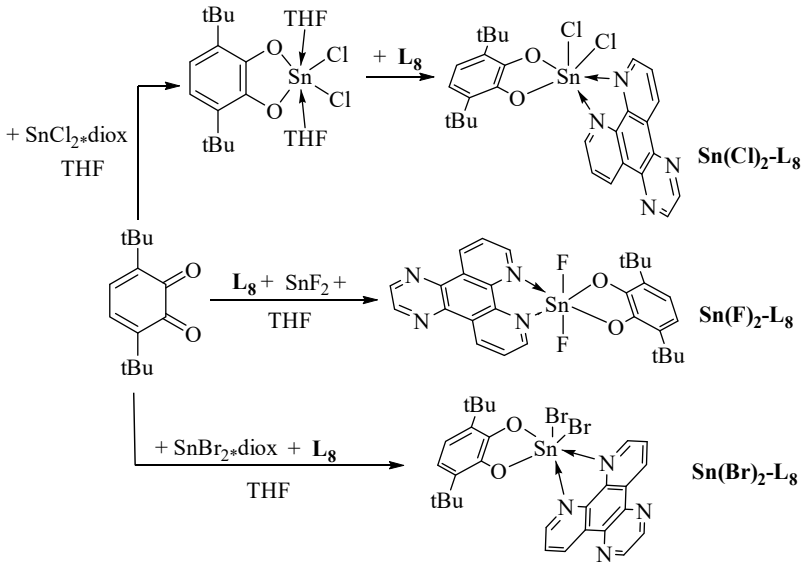



Схема 7

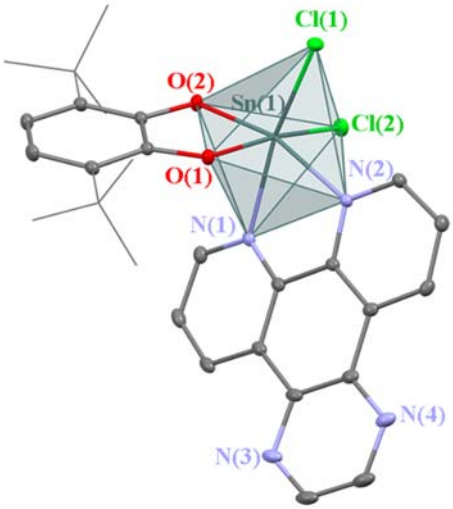



Рис. 10. Молекулярное строение комплекса **Sn(Cl)$_2$-L$_8$**

Лабильность координационной сферы металла в синтезированных соединениях наглядно проявляется в спектрах ядерного магнитного резонанса. При комнатной температуре для соединений **Sn(Hal)$_2$-L$_8$** регистрируются плохо разрешенные спектры $^1$H ЯМР с сильно уширенными сигналами, что свидетельствует о замедленном во временной шкале ЯМР динамическом поведении лигандного окружения комплексов в растворе при комнатной температуре. При температуре -50°C в растворе стабилизируется *цис*-изомерное строение комплексов, а спектр ЯМР содержит магнитно неэквивалентные протоны в симметричных лигандах. Спектр $^1$H ЯМР для **Sn(F)$_2$-L$_8$** кардинально отличается от спектров его хлоридного и бромидного аналогов. Уже при комнатной температуре он характеризуется наличием двух хорошо разрешенных синглетов – в сильном поле на 18H, отвечающий протонам двух эквивалентных *трет*-бутильных групп, а также единственным сигналом от двух ароматических протонов катехолатного фрагмента. Сигналы, относящиеся к протонам DPQ лиганда, в области слабого поля также попарно эквивалентны. В $^{119}$Sn ЯМР спектре наблюдается триплет с центром при -586.4 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия $J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{19}\text{F})$ = 2285 Гц. Интенсивность компонентов триплета соответствует соотношению 1:2:1. Наличие такого сигнала однозначно указывает на присутствие в комплексе двух *транс*-расположенных эквивалентных атомов фтора, связанных с атомом олова. Таким образом, можно утверждать, что в ходе реакции образуется комплекс с *транс*-расположенными хелатирующими лигандами. В ЭСП **Sn(Hal)$_2$-L$_8$** при переходе от хлора к брому наблюдается гипсохромный сдвиг и двукратное увеличение коэффициента экстинкции (Рис. 11). Сигнал от фторсодержащего соединения также сдвинут в коротковолновую область, однако его коэффициент экстинкции возрастает лишь незначительно.

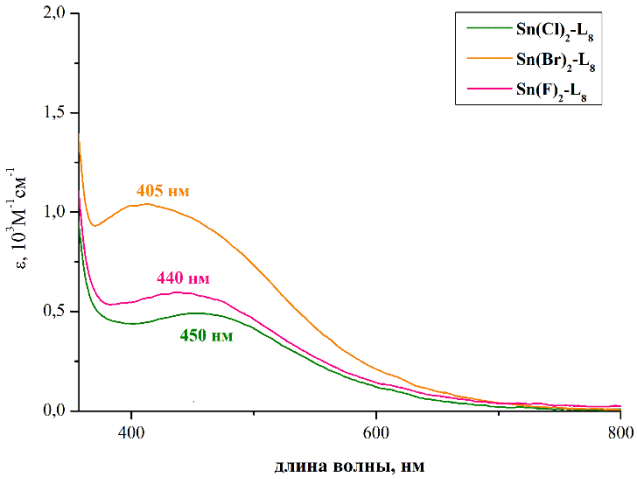



Рис. 11. ЭСП комплексов **Sn(Hal)$_2$-L$_8$** в растворе толуола C = 5·10$^{-4}$ M

Очевидно, что природа анионного заместителя в данном случае способна оказывать значимое влияние на перенос заряда лиганд-лиганд в соединениях данного типа, однако для выявления всех факторов и закономерностей требуется более широкая выборка для каждого типа *цис*- и *транс*-комплексов. В ходе сравнения синтезированных в данной работе соединений с их бискатехолатными аналогами можно отметить, что наличие галогенид-ионов в моно-катехол дииминовых комплексах олова(IV) приводит к небольшому красному сдвигу максимума полосы поглощения и сопровождаются незначительным снижением коэффициента экстинкции. Щель ВЗМО–НСМО (ΔE) варьируется для изученных соединений в интервале 1.6–1.7 эВ.

Синтезирована серия комплексов олова(IV) на основе (3,5-tBuCat)$_2$Sn(THF)$_2$, (5-tBu-3-tOc-Cat)$_2$Sn(THF)$_2$, (3,5-tOcCat)$_2$Sn(THF)$_2$ с лигандом DPPZ (**L$_9$**) (Схема 8). Все полученные соединения имеют интенсивную окраску в кристаллическом виде и, согласно данным РСА, обладают искаженно-октаэдрическим строением. Комплекс, содержащий *трет*-октильные заместители в катехолатном лиганде, обладает наибольшим коэффициентом экстинкции длинноволновой полосы поглощения (5.8·10$^2$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) в данном ряду, при этом его значение остается ниже, чем у его аналога **Sn-L$_9$**. Установлено, что усиление донорных свойств лиганда за счёт введения объёмных алкильных заместителей закономерно приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения (Рис. 12).

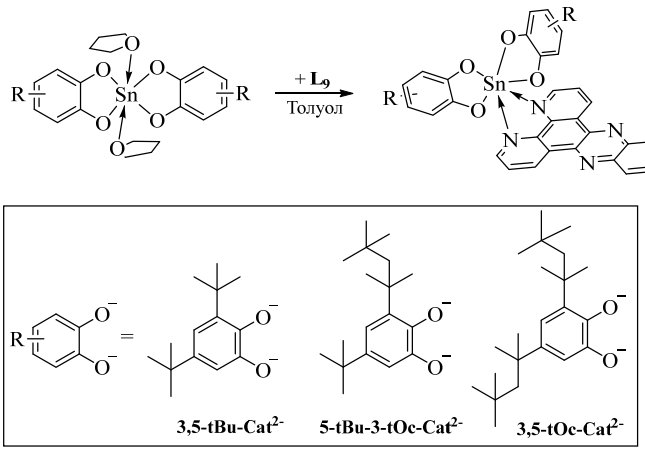



Схема 8

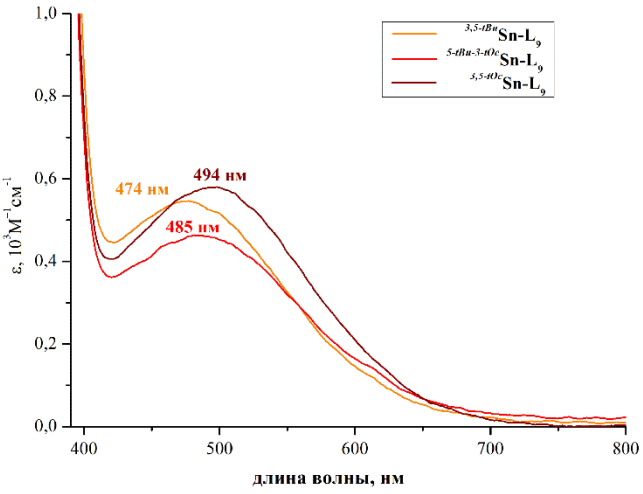



Рис. 12. ЭСП серии комплексов с **L$_9$** на основе замещенных *о*-бензохинонов в тетрагидрофуране C = 5·10$^{-4}$ моль·л$^{-1}$

Полученные результаты определяют перспективность дальнейшего развития данного подхода с использованием лигандов и заместителей с ещё более выраженными донорными характеристиками для смещения полосы поглощения в ближнюю ИК-область.

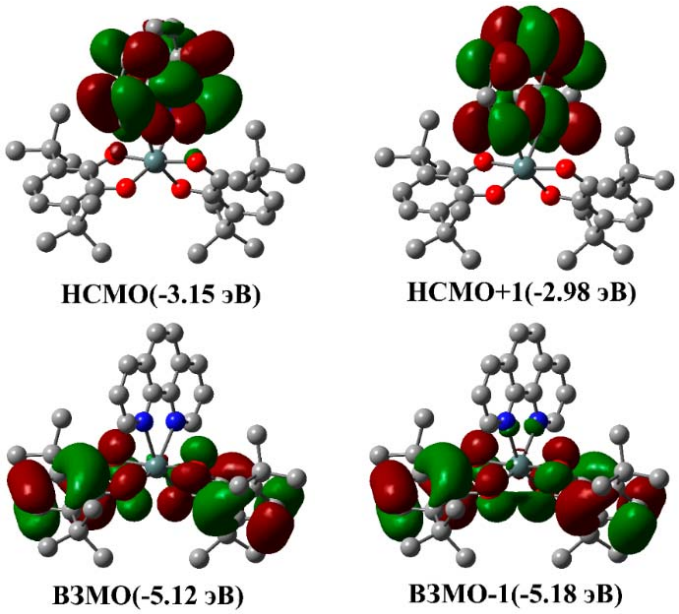



Рис. 13. Вид граничных орбиталей комплекса **Sn-L$_7$**

Для подтверждения механизма переноса заряда с лиганда на лиганд для всех синтезированных комплексов были выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности. Анализ граничных орбиталей демонстрирует, что высшие занятые и низшие свободные молекулярные орбитали располагаются на органических фрагментах комплекса (Рис. 13). Первые располагаются на донорных катехолатных, а вторые - на акцепторных дииминовых лигандах. Такой характер остается неизменным для всех соединений.

Анализ полученных вертикальных электронных переходов в рамках метода TD-DFT свидетельствует о том, что длинноволновые полосы поглощения в спектрах соединений определяются переносом заряда между граничными орбиталями, находящимися на редокс-активных лигандах.

### *Синтез, особенности строения и спектральные характеристики комплексов с дитопными лигандами*

Синтезированы биядерные соединения красно-коричневого цвета, в которых два бискатехолата германия(IV) связаны между собой бисиминопиридиновыми лигандами с различными мостиковыми фрагментами (Схема 9).

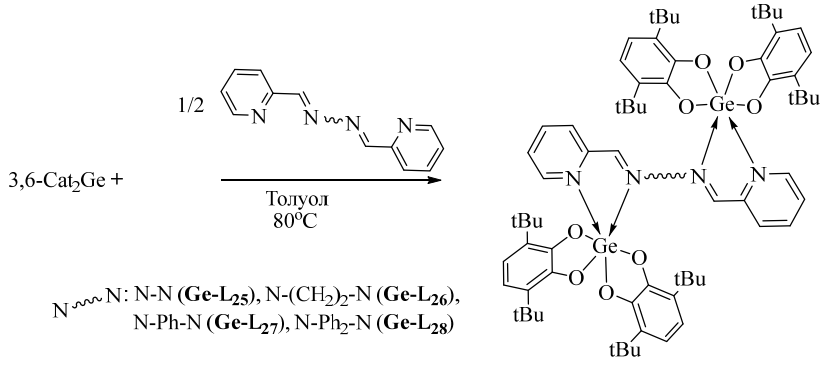



Схема 9

Полученные комплексы устойчивы на воздухе и характеризуются низкой растворимостью в большинстве органических растворителей. К сожалению, комплексы имеют достаточную растворимость для получения

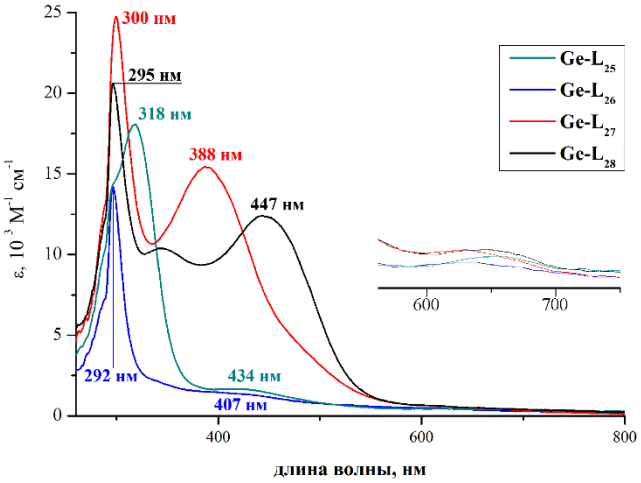
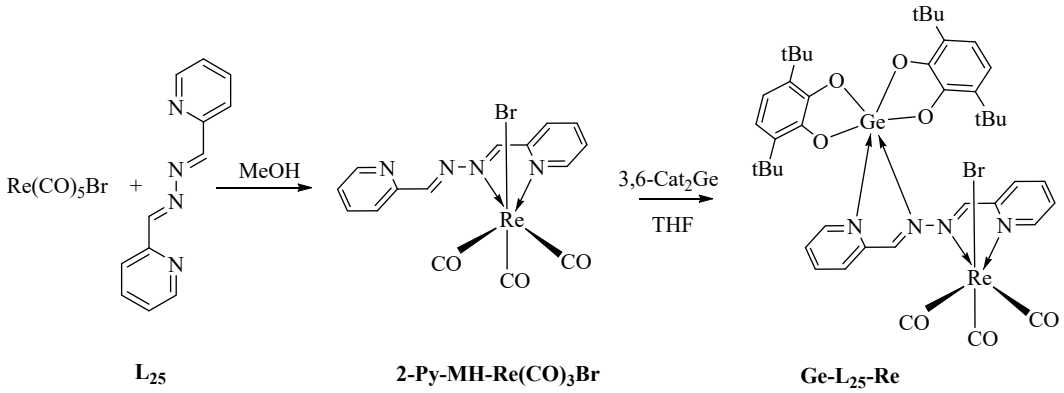



Рис. 14. ЭСП комплексов в растворе ДМФА $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$

надежных спектров только в ДМФА (Рис. 14). Электронные спектры поглощения имеют схожий вид с моноядерными комплексами с иминопиридиновыми лигандами.

Зарегистрированные в растворе ДМФА, спектры демонстрируют полосы поглощения на границе ближней УФ- и видимой областей (434 нм для **Ge-L$_{25}$**, 407 нм для **Ge-L$_{26}$**, 388 нм для **Ge-L$_{27}$**, 447 нм для **Ge-L$_{28}$**). Для комплексов **Ge-L$_{25}$** и **Ge-L$_{26}$** наблюдаются очень слабые полосы поглощения, тогда как для **Ge-L$_{27}$** и **Ge-L$_{28}$** более интенсивные. При более детальном изучении спектров были выявлены низкоинтенсивные широкие полосы в области 600-750 нм для комплексов **Sn-L$_{26-28}$**, что соответствует переносу заряда с ВЗМО катехолатных фрагментов на НСМО иминопиридина. Для выяснения природы наблюдаемых переходов были проведены TD-DFT-расчёты, согласно которым длинноволновые низкоинтенсивные полосы поглощения для всех комплексов **Ge-L$_{25–28}$** обусловлены LL'CT-переносом заряда между ВЗМО, локализованной на диоксоленовом фрагменте и НСМО имино-пиридинового мостика, а для **Ge-L$_{27}$** и **Ge-L$_{28}$** эти полосы перекрываются с интенсивными полосами внутрилигандного π-π*-переноса в иминопиридиновом лиганде, появление которых стало возможным благодаря наличию ароматических систем в лигандном каркасе.

По реакции, приведенной на схеме 10, синтезирован комплекс **Ge-L$_{25}$-Re**, содержащий в своем составе бискатехолат германия и фрагмент $Re(CO)_3Br$, координированные бисиминопиридиновым лигандом **L$_{25}$**. Строение **Ge-L$_{25}$-Re** доказано методом РСА.




**L$_{25}$** **2-Py-MH-Re(CO)$_3$Br** **Ge-L$_{25}$-Re**

Схема 10

Наличие двух различных металлических центров, обусловливающих разные по природе электронные переходы (LL'CT и MLCT-хромофоры), должно приводить к появлению широких

полос в ЭСП (Рис. 15), что подтверждается электронным спектром поглощения, записанным для суспензии кристаллов в вазелиновом масле. Спектр демонстрирует поглощение в УФ- и ближней ИК-областях, которое полностью перекрывает видимую область, что позволяет назвать его панхроматическим гибридным красителем. Люминесцентными свойствами полученное соединение не обладает.

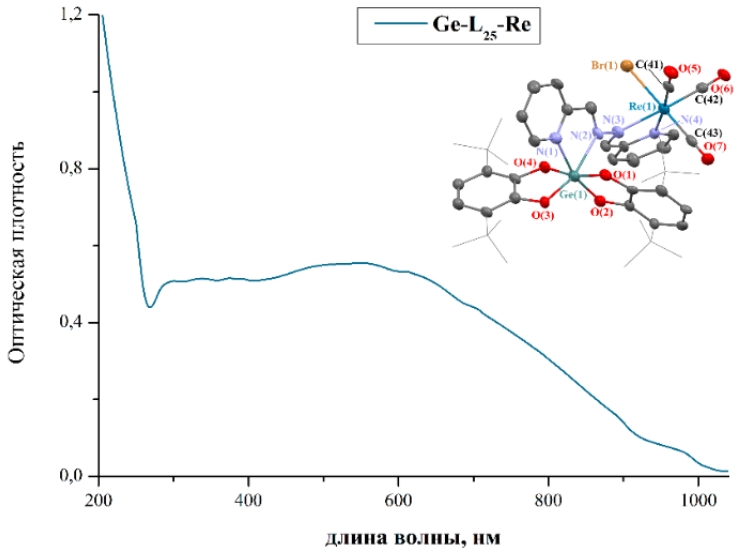



Рис. 15. ЭСП суспензии кристаллов комплекса **Ge-L$_{25}$-Re** в вазелиновом масле; молекулярное строение комплекса.

Взаимодействие бискатехолата германия с акцепторным дитопным лигандом – 2,2'-азобиспиридином сопровождается окислительно-восстановительным процессом и приводит к образованию хорошо растворимого парамагнитного комплекса **Ge-L$_{29}$** (Схема 11). В ходе реакции протекает внутримолекулярный перенос двух электронов с донорных катехолатных лигандов на центральный акцепторный бисдиимин. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, позволяющие по набору межатомных расстояний определить степень окисления диоксоленовых лигандов. Делокализации электронной плотности между ними не происходит. Примечательно, что **Ge-L$_{29}$** является первым примером структурно охарактеризованного производного германия с *о*-семихинолятным лигандом в координационной сфере.

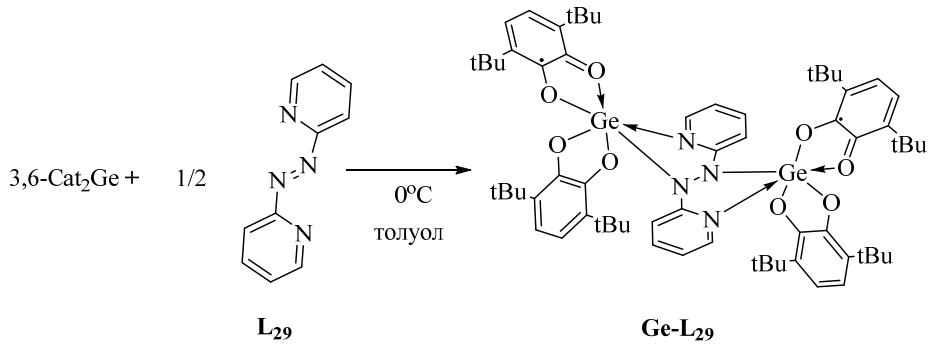



Схема 11

Электронное строение **Ge-L$_{29}$** подтверждено методом ЭПР-спектроскопии (Рис. 16). Спектр ЭПР при 77 К в матрице толуола демонстрирует наличие бирадикала с $g_{av}$ = 2,0026 и характерным сигналом в половинном поле ($\Delta m_s = 2$). Параметр расщепления в нулевом поле |D| составляет 14.0 мТл. Величина данного параметра в рамках приближения точечных диполей позволяет оценить среднее расстояние между неспаренными электронами, которое составляет 5.18 Å, что хорошо согласуется с расстоянием, рассчитанным из экспериментальной структуры (5.24 Å), и подтверждает сохранение *цис*-конфигурации в растворе.

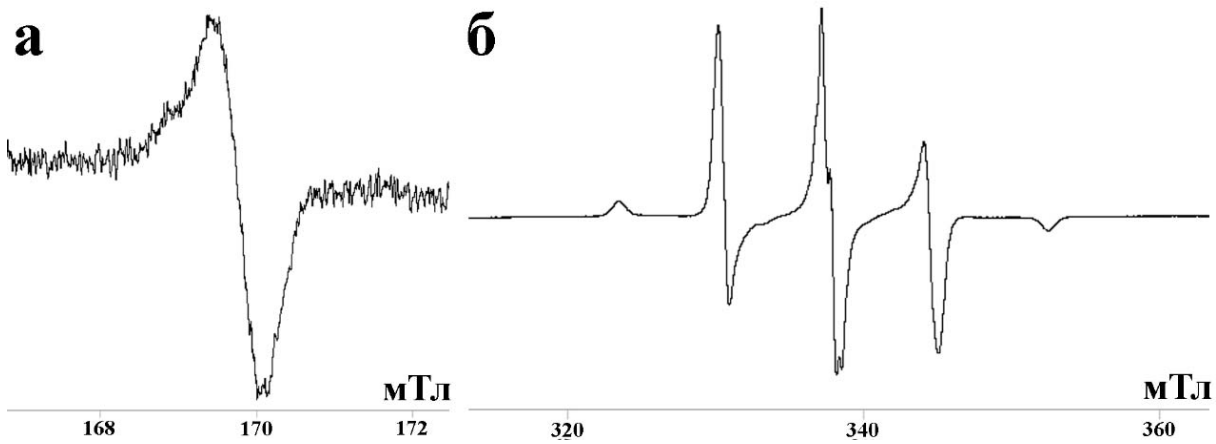



Рис. 16. ЭПР-спектр комплекса **Ge-L$_{29}$** в толуоле при 77К. Сигналы в области g = 4 (а) и g = 2 (б), $g_i$ = 2.0026, D=14 мТл, E=0.3 мТл.

УФ-видимый спектр бирадикального комплекса **Ge-L$_{29}$** в толуоле существенно отличается от спектров комплексов с нейтральными дииминовыми лигандами. Он демонстрирует две хорошо разделённые полосы при 551 нм и 930 нм (Рис. 17).

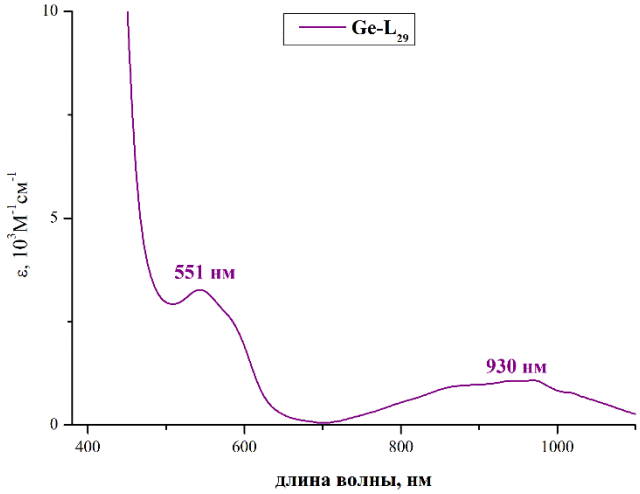



Рис. 17. ЭСП комплекса **Ge-L$_{29}$** в растворе толуола C = $5 \cdot 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$

Согласно расчётам TD-DFT, длинноволновая полоса (930 нм) обусловлена внутрилигандными переходами в SQ-лигандах, а полосы в области 400-550 нм – LL'CT-переходами с участием дианионного азомостика и диоксоленовых фрагментов. Внутрилигандные π-π* возбуждения в дианионном азобиспиридиновом мостике локализованы в ближней УФ-области при 370 нм.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные препаративные подходы к синтезу донорно-акцепторных комплексов элементов 14 группы (Si, Ge, Sn) с редокс-активными лигандами, позволяющие получать целевые хромофорные соединения с высокими выходами.
2. Установлено, что хромофорные свойства синтезированных комплексов в видимой и ближней ИК-областях спектра обусловлены внутримолекулярным переносом заряда между граничными орбиталями, локализованными на донорном и акцепторном лигандах. Продемонстрирована возможность тонкой настройки энергии этого процесса в широком диапазоне (1–3 эВ) за счет варьирования электронных характеристик редокс-активных лигандов. Показано, что наиболее эффективным способом управления является усиление акцепторных свойств дииминового лиганда, приводящее к сужению щели ВЗМО–НСМО и закономерному батохромному сдвигу в электронных спектрах поглощения.
3. Показано, что в октаэдрических комплексах перенос заряда лиганд–лиганд сохраняется независимо от взаимного расположения донорных и акцепторных фрагментов в координационной сфере.
4. Впервые синтезированы координационные полимеры и биядерные соединения, представляющие собой новый класс хромофорных донорно-акцепторных систем типа D-M-A-M-D.
5. Продемонстрирована возможность получения стабильных бирадикальных биядерных производных германия(IV) и олова(IV) за счет полного переноса электрона между донорным и акцепторным лигандами.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### В рецензируемых журналах:


1. **А.В. Климашевская**. Влияние природы галогеновых заместителей на энергию переноса заряда лиганд–лиганд в искаженных октаэдрических комплексах олова(IV) на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и дииминов / А.В. Климашевская, М.А. Жеребцов, Р.В. Румянцев, И.А. Якушев, П.В. Дороватовский, А.В. Пискунов // Координационная химия – 2026. – Т. 52.– N.10. – С. 669. DOI: 10.7868/S3034549926100017
2. **A. V. Klimashevskaya**. Control of charge transfer energy in tin (IV) donor-acceptor complexes / **A. V. Klimashevskaya**, K. V. Arsenyeva, A. V. Maleevaa, M. V. Arsenyev, M. A. Zherebtsov, D. S. Kolevatov, I. A. Yakushev, A.V. Piskunov // Journal of Molecular Structure –2026. – V. 1371. – P. 146439. DOI: 10.1016/j.molstruc.2026.146439
3. **A.V. Klimashevskaya**. Exploration of ligand-to-ligand charge transfer in complexes of group 14 elements with pyridine derivatives substituted by acceptor groups / A.V. Klimashevskaya,

K.V. Arsenyeva, A.V. Maleeva, A.V. Cherkasov, I.A. Yakushev, A.V. Piskunov // Inorganica Chimica Acta. – 2026. – V. 596. – P. 123124. DOI: 10.1016/j.ica.2026.123124

4. Арсеньева К.В. Донорно-акцепторные хромофоры на основе координационных полимеров кремния(IV) и германия(IV) / К. В. Арсеньева, **А. В. Климашевская**, А.В. Малеева, К.И. Пашанова, И.А, Якушев, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов // Координационная химия – 2025. – Т. 51.– N.3. – С. 157. DOI: 10.31857/S0132344X25030025

5. K. V. Arsenyeva. Bridge-dependent donor-metal-acceptor-metal-donor (D-M-A-M-D) systems: from charge transfer to electron transfer in dioxolene-Ge-diimine complexes / K. V. Arsenyeva, **A. V. Klimashevskaya**, A. V. Maleeva, M. V. Arsenyev, M. G. Chegerev, A. A. Starikova, I. A. Yakushev, A. V. Cherkasov, A. V. Piskunov // ChemPlusChem – 2025.– V.90. – N.1. P. e202400504. DOI: 10.1002/cplu.202400504

6. Арсеньева К.В. Донорно-акцепторные комплексы непереходных элементов 14-й группы с α-дииминовыми и катехолатными лигандами / К. В. Арсеньева, **А. В. Климашевская**, М. В. Арсеньев, И. А. Якушев, А. В. Черкасов, П. В. Дороватовский, А. В. Малеева, О. Ю. Трофимова, А. В. Пискунов // Известия Академии наук. Серия химическая – 2024. – Т. 73.– N.1. – С. 117. DOI: 10.1007/s11172-024-4123-z

7. **A.V. Klimashevskaya**. Donor-acceptor tin(IV) complexes with α-diimine and catecholate ligands / A.V. Klimashevskaya, K.V. Arsenyeva, A.V. Maleeva, N.O. Druzhkov, M.V. Arsenyev, A.V. Cherkasov, I.A. Yakushev, R.R. Aysin, A.V. Piskunov // European Journal of Inorganic Chemistry – 2023.– V.26. – N.36. – P. e202300540. DOI: 10.1002/ejic.202300540

8. **Климашевская А.В.** Комплексы олова(IV) на основе дииминов и 3,5-ди-трет-алкилзамещенных пирокатехинов / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Черкасов, И.А. Якушев, П.В. Дороватовский, А.В. Пискунов // Журнал структурной химии – 2023. – Т. 64.– N.12. – С. 118910. DOI: 10.26902/JSC_id118910

**В материалах конференций:**

1. **А.В. Климашевская.** Влияние дииминовых лигандов на электронные свойства координационных соединений элементов 14 группы / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // Кластер конференций по магнетикам на молекулярной основе, органическим радикалам и электрохимии, Казань, 2026 г., С. 80

2. **А.В. Климашевская.** Координационные хромофоры D–M–A: дизайн катехол-дииминовых комплексов и управление лиганд-лигандным переносом заряда в производных кремния, германия и олова / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // VI Воронковская конференция «Структура и реакционная способность органических соединений кремния, германия и олова», Москва, 2026 г., С. 7

3. А.В. Пискунов. Перенос заряда лиганд-лиганд’ в катехол-дииминовых комплексах металлов / А.В. Пискунов, А.В. Малеева, О.Ю. Трофимова, К.И. Пашанова, И.В. Ершова, К.В. Арсеньева, **А.В. Климашевская** // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сириус, 2024 г., С. 56

4. **А.В. Климашевская.** Перенос заряда в комплексах олова (IV) с редокс-активными лигандами различной природы / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // XX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Краснодар, 2024 г., С. 52

5. **А.В. Климашевская.** Донорно-акцепторные комплексы олова (IV) на основе различных *о*-бензохинонов и дииминового лиганда - DPPZ / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // XXVIII Нижегородская сессия молодых ученых (гуманитарные, технические, естественные науки), Нижний Новгород, 2023 г., С. 123-125

6. К.В. Арсеньева. Хромофоры на основе катехолатных комплексов непереходных элементов 14-ой группы с α-дииминовыми лигандами и N-донорными линкерами / К.В. Арсеньева, **А.В. Климашевская**, А.В. Пискунов // Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023», Иркутск, 2023 г., С. 53

7. **А.В. Климашевская.** Синтез, структурные и спектральные характеристики донорно-акцепторных комплексов олова(IV) на основе о-бензохинонов с *трет*-октильными заместителями и лигандов *α*-дииминового типа / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023», Иркутск, 2023 г., С. 98

8. **А.В. Климашевская.** Гетеролептические комплексы Sn(IV) с редокс-активными пространственно-затрудненными *о*-бензохиноновыми лигандами и различными N-донорными лигандами / А.В. Климашевская, А.В. Пискунов, К.В. Арсеньева, // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2023 г., С. 63

9. **А.В. Климашевская**. Гетеролептические комплексы олова (IV) на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и различных дииминов / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2023 г., С. 260

10. **А.В. Климашевская**. Комплексы Sn(IV) с редокс-активными пространственно-затрудненными о-бензохиноновыми лигандами и их гетеролептические производные содержащие N-донорные линкеры / А.В. Климашевская, К.В. Арсеньева, А.В. Пискунов // Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», Нижний Новгород, 2022 г., С. 143