ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Климашевской Анастасии Владимировны

«Донорно-акцепторные комплексы элементов 14 группы с редокс-активными лигандами»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Донорно-акцепторные хромофоры с переносом заряда лиганд–лиганд (LL′CT), в которых металлоцентр задает взаимное расположение донорного и акцепторного фрагментов и модулирует энергии их граничных орбиталей, открывают широкие возможности для тонкой настройки оптических свойств вплоть до ближней ИК-области. Если для комплексов платиновых металлов такие системы изучены достаточно подробно, то гексакоординированные производные элементов 14 группы остаются малоисследованными, а би- и полиядерные архитектуры практически не изучены. Вместе с тем соединения кремния, германия и олова существенно доступнее и менее токсичны, чем комплексы благородных металлов. Поэтому работа А.В. Климашевской, посвященная направленному дизайну донорно-акцепторных катехолат-дииминовых комплексов кремния(IV), германия(IV) и олова(IV), является актуальной и своевременной.

Автором выполнен большой объем экспериментальной работы: синтезировано 49 новых соединений, строение 29 из них установлено методом РСА; для их характеризации привлечен комплекс методов – ИК-, ЯМР-, ЭПР- и электронная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, расчеты DFT/TD-DFT. На обширном ряду комплексов с N-донорными лигандами (замещенные пиридины, 2,2′-бипиридин, 1,10-фенантролин и его π-расширенные аналоги, диазабутадиены, иминопиридины) убедительно показано, что длинноволновые полосы поглощения обусловлены переносом заряда с катехолатного фрагмента на акцепторный дииминовый лиганд, причем этот перенос сохраняется независимо от взаимного расположения лигандов. Выявлены факторы, управляющие энергией перехода, и показано, что наиболее эффективный способ ее понижения (вплоть до ~1 эВ) – усиление акцепторных свойств диимина. Изящным примером сочетания методов служит установление *транс*-строения фторидного комплекса олова(IV) по триплету в спектре ЯМР ^{119}Sn ($J(^{119}Sn–^{19}F)$ = 2285 Гц) при *цис*-строении его хлоридного и бромидного аналогов.

Несомненный интерес представляет обнаружение фототермической активности у молекулярного комплекса олова(IV) с эффективностью преобразования 33 % – первый пример такого рода для молекулярных соединений олова. Существенным шагом вперед является переход к системам типа D–M–A–M–D: получены 1D-координационные полимеры германия(IV) и кремния(IV) с пиразином, биядерные комплексы германия(IV) с бисиминопиридинами, а также германий-рениевый панхроматический гибридный краситель, сочетающий LL′CT- и MLCT-хромофорные функции. Особо следует отметить стабильный бирадикальный комплекс, образующийся при полном переносе двух электронов с катехолатов на мостиковый 2,2′-азобиспиридин; его строение надежно установлено данными РСА и ЭПР, и он является первым структурно охарактеризованным производным германия(IV) с *о*-семихиноновым лигандом.

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Они опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, в том числе в *European Journal of Inorganic Chemistry*, *ChemPlusChem* и *Inorganica Chimica Acta*, и прошли апробацию на представительных конференциях, включая XXII Менделеевский съезд. Автореферат написан ясным языком и дает полное представление о проделанной работе.

Диссертационная работа Климашевской А.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, и соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней»,

утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, в последней редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Климашевская Анастасия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – *Химия элементоорганических соединений.*

Мы, Кукушкин Вадим Юрьевич и Бокач Надежда Арсеньевна, даем согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Кукушкин Вадим Юрьевич, академик РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия).

Адрес места работы: профессор кафедры физической органической химии, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф. Контактные данные: тел.: +7 812 428 6890; e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

Подпись _____

Бокач Надежда Арсеньевна, профессор РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений).

Адрес места работы: профессор кафедры физической органической химии, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф. Контактные данные: тел.: +7 (905) 218-52-54; e-mail: n.bokach@spbu.ru

Подпись _____

Подписи В.Ю. Кукушкина и Н.А. Бокач удостоверяю

_____

«10» ноября 2026 г.

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
ИНН 7801002274
(СПбГУ)