ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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)

Диссертационное исследование Климашевской Анастасии Владимировны посвящено разработке направленных подходов к синтезу и комплексному физико-химическому исследованию новых донорно-акцепторных координационных соединений элементов 14-й группы (Si, Ge, Sn) с редокс-активными хелатирующими лигандами. В центре внимания автора находится систематическое изучение природы внутримолекулярного переноса заряда между лигандами (LL'CT) и конструирование на их основе функциональных хромофорных систем, поглощающих в видимой и ближней ИК-областях спектра.

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска доступных и менее токсичных альтернатив классическим комплексам благородных металлов для создания материалов молекулярной электроники, сенсорики и оптоэлектроники. Использование планарных редокс-активных диолатных (донорных) и N-донорных (акцепторных) лигандов в координационной сфере непереходных элементов 14-й группы, позволяющее независимо модулировать энергии граничных орбиталей без непосредственного участия металлоцентра в возбуждённом состоянии, представляет собой эффективное решение важной фундаментальной и прикладной задачи.

Научная новизна исследования заключается в предложении и экспериментальном обосновании стратегии тонкой настройки энергии LL'CT-перехода в широком диапазоне (1–3 эВ) за счёт варьирования электронных характеристик лигандного окружения, где ключевым инструментом сужения щели ВЗМО–НСМО выступает усиление акцепторной способности дииминового фрагмента. В работе впервые синтезировано 49 новых гетеролептических соединений Si(IV), Ge(IV) и Sn(IV) типов D–M–A и D–M–A–M–D (из которых 29 структурно охарактеризованы методом РСА), а также установлено, что перенос заряда лиганд–лиганд в октаэдрических комплексах сохраняется независимо от взаимного пространственного расположения донорных и акцепторных лигандов. Кроме того, автором впервые получен уникальный биметаллический комплекс германия и рения, выступающий в роли панхроматического гибридного красителя (сочетающего LL'CT- и MLCT-функции), структурно охарактеризовано производное германия(IV) с о-семихиноновым лигандом и обнаружен полный перенос двух электронов на мостиковый дииминовый фрагмент с образованием стабильных бирадикальных биядерных систем Ge(IV) и Sn(IV).

Практическая значимость работы определяется созданием воспроизводимых синтетических методик получения мультиредокс-активных комплексов и координационных полимеров с контролируемым разделением зарядов, а также открытием у молекулярного комплекса олова(IV) способности к фототермическому преобразованию энергии с высокой эффективностью (33%). Высокая достоверность результатов обеспечена строгим сочетанием экспериментальных физико-химических методов, таких как рентгеноструктурный анализ, ЯМР-, ИК-, ЭПР- и электронная спектроскопия поглощения (УФ, видимый и ближний ИК-диапазоны), циклическая вольтамперометрия и квантово-химические расчёты (DFT/TD-DFT), а авторитетность работы подтверждается докладами на профильных всероссийских и международных конференциях и 8 статьями в рецензируемых научных журналах. Автореферат качественно иллюстрирован, аккуратно оформлен и в полной мере отражает содержание самой диссертационной работы.

В качестве небольшого замечания хотелось бы отметить отсутствие в тексте автореферата деталей квантово-химического моделирования (DFT/TD-DFT). Из текста самой диссертации известно, что расчёты выполнялись с использованием функционалов PBE0 и CAM-B3LYP в релятивистском базисном наборе Jorge-DZP-DKH. Хотелось бы услышать краткое пояснение автора относительно выбора именно этих функционалов и базиса для описания исследуемых систем, а также отметить, что указание уровня теории непосредственно в автореферате сделало бы представление теоретической части работы более полным.

Высказанное замечание носит исключительно уточняющий характер и не снижает общую высокую научную ценность и положительное впечатление о выполненном исследовании. Можно заключить, что диссертационная работа «Донорно-акцепторные комплексы элементов 14 группы с редокс-активными лигандами» по актуальности, поставленной задаче, объему выполненных исследований, научной новизне, достоверности, практической и теоретической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Климашевская Анастасия Владимировна, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

23 ноября 2026 г.

Доктор химических наук
02.00.04 – Физическая химия (химические науки)
Главный научный сотрудник
Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования (ФГАОУ ВО) «Южный федеральный университет»
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2
Телефон: +7(863)2184000, доб. 11543
E-mail: agstarikov@sfedu.ru Стариков Андрей Георгиевич

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 99.0.041.02, и их дальнейшую обработку.

Личную подпись Старикова А.Г.
Подпись удостоверяю
Ученый секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошниченко О.С.