«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. директора ФГБУН ИНХ
им. А.В. Николаева СО РАН
проф. РАН К.А. Брылев
«20» ноября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
на диссертационную работу Климашевской Анастасии Владимировны «Донорно-акцепторные комплексы элементов 14 группы с редокс-активными лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа А.В. Климашевской посвящена направленному дизайну, синтезу и систематическому изучению нового класса гексакоординированных донорно-акцепторных комплексов элементов 14 группы (кремния, германия и олова), содержащих одновременно редокс-активные диоксоленовые (катехолатные) и N-донорные лиганды. Исследование систем с переносом заряда между лигандами (лиганд-лигандный перенос заряда, ligand-to-ligand charge transfer, LL'CT) представляет собой одно из наиболее динамично развивающихся и фундаментально значимых направлений современной элементоорганической и координационной химии.

Традиционные хромофоры такого типа базируются на соединениях тяжелых переходных металлов платиновой группы (рутения, осмия, палладия, платины), высокая стоимость и токсичность которых существенно ограничивают их широкомасштабное практическое применение. Перенос данной концепции на элементы 14 группы в степени окисления +4 открывает фундаментальные перспективы управления оптическими характеристиками и редокс-состояниями комплексов без использования платиновых металлов. За счет редокс-инертности металлоцентра и заполненной электронной d^{10}-оболочки удается достичь чисто лиганд-центрированных процессов внутримолекулярного разделения зарядов и эффективно сместить полосы поглощения в востребованную для оптоэлектронных приложений ближнюю ИК-область спектра. Наличие двух редокс-активных органических фрагментов в координационной сфере

обеспечивает возможность контролируемого электронного переключения между нейтральными, катион-радикальными и анион-радикальными состояниями. Это открывает широкие возможности для независимой настройки донорной и акцепторной составляющих хромофора, что критически важно для создания инновационных материалов для молекулярной электроники, фотоники, оптоэлектроники, молекулярной спинтроники и катализа, делая тему диссертационного исследования весьма актуальной.

Научная новизна и практическая значимость

Научная новизна работы заключается в разработке оригинальных методических подходов к целенаправленному синтезу широкого спектра новых гетеролептических шестикоординационных комплексов непереходных элементов 14 группы типа D-M-A и D-M-A-M-D на основе пространственно-экранированных о-бензохинонов и различных N-донорных лигандов дииминового типа. Автором впервые получены уникальные одномерные координационные полимеры кремния(IV) и германия(IV) с пиразиновым мостиковым лигандом, а также серия биядерных комплексов германия с дитопными бисиминопиридиновыми лигандами. Важнейшим научным результатом является выделение в индивидуальном виде и полное структурная характеризация биметаллического комплекса германия и рения, функционирующего как панхроматический гибридный краситель, успешно совмещающий в рамках одной молекулы хромофорные функции LL'CT и MLCT и обладающий поглощением во всем ближнем УФ-, видимом и ИК-диапазонах спектра.

Практическая ценность работы имеет ярко выраженный междисциплинарный характер и подтверждается обнаружением для молекулярного комплекса олова(IV) эффекта высокоэффективного фототермического преобразования энергии, что открывает новые технологические горизонты для создания биомедицинских агентов тераностики. Помимо этого, синтезированы стабильные бирадикальные координационные системы с полным переносом заряда, представляющие непосредственный интерес для создания мультиредокс-устройств с контролируемым разделением зарядов и молекулярных логических элементов. Установленные автором фундаментальные корреляции «структура – свойство» вносят значительный вклад в прогнозирование фотофизического поведения элементоорганических соединений, потенциально применимых в качестве фотосенсибилизаторов для солнечных элементов третьего поколения и каталитических редокс-медиаторов для фотоиндуцированного органического синтеза.

Структура, объем и достоверность результатов

Диссертация изложена на 182 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Работа отлично иллюстрирована и включает 10 таблиц, 42 химические схемы и 56 рисунков. Высокая

степень достоверности полученных автором результатов и обоснованность ключевых выводов обеспечиваются корректным использованием взаимодополняющего комплекса современных физико-химических методов исследования. Молекулярная структура 29 принципиально новых соединений в кристаллическом состоянии однозначно доказана методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Идентификация и исследование строения соединений в растворах и твердой фазе проведены методами многоядерной спектроскопии ЯМР, ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии поглощения в УФ, видимой и ближней ИК-областях (UV-Vis-NIR), а также метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Экспериментальные данные надежно верифицированы квантово-химическими расчетами в рамках теории функционала плотности (DFT/TD-DFT).

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на общую высокую оценку диссертационного исследования, по тексту работы, экспериментальной части и автореферату имеются следующие замечания и уточняющие вопросы:

1. В тексте работы встречается ряд пунктуационных ошибок, опечаток и терминологических погрешностей. В частности, формулы комплексных соединений не всегда заключены в квадратные скобки, что противоречит общепринятой номенклатуре ИЮПАК. При анализе спектральных характеристик автор использует некорректное выражение «коэффициент экстинкции полученных комплексов». Физически коэффициент экстинкции (молярный коэффициент поглощения) характеризует конкретные электронные переходы (полосы поглощения), а не комплексное соединение как целое. На стр. 77 автор указывает на появление электронных переходов «в видимой области спектра», тогда как из контекста и приведенных данных следует, что речь идет о ближней ИК-области.

2. При исследовании электрохимического поведения соединений методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) измерения проводились при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. В работе не обоснован выбор данной скорости и не указано, варьировалась ли она в ходе экспериментов, тогда как в стандартной практике для качественной оценки редокс-процессов принято приводить данные при 100 мВ/с. Кроме того, варьирование скорости развертки дает важную информацию об обратимости электрохимических переходов.

3. При определении энергий граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) из электрохимических данных (Таблицы 2.3, 2.5, 2.7, 2.8) вместо потенциалов начала редокс-процессов (Eonset) были использованы значения полуволн потенциалов (E1/2). Данное упрощение, хоть и допустимо для качественной интерпретации, может искажать количественные значения энергий этих орбиталей. Рассчитанные значения зазора ВЗМО-

НСМО по данным ЦВА следовало также сопоставить с экспериментальными значениями, полученными из спектров оптического поглощения.

4. В диссертации приводятся выводы о полной или частичной (квазиобратимой) электрохимической обратимости редокс-процессов, однако в тексте отсутствуют численные критерии обратимости (например, разность потенциалов между катодными и анодными пиками, соотношение токов пиков Ipa/Ipc), что затрудняет независимую оценку этих утверждений.

5. Для некоторых синтезированных серий комплексов элементов 14 группы (в частности, для соединений германия Ge-L25-28) в главе II отсутствует описание спектров ЯМР, необходимых для подтверждения сохранения их молекулярной структуры в растворах. При описании нового гетерометаллического комплекса отмечается его низкая растворимость в большинстве органических растворителей. В то же время указано, что монокристаллы для РСА были получены упариванием из толуола. Неясно, почему авторами не был зарегистрирован спектр ЯМР в дейтерированном толуоле и какие данные указывают на термодинамическую устойчивость данного комплекса в растворе.

6. В экспериментальной части и обсуждении результатов не указано, учитывались ли эффекты растворителя при квантово-химических расчетах спектров (TD-DFT). Поскольку для LL'CT-систем характерен выраженный сольватохромизм, сопоставление газофазных расчетов с экспериментальными спектрами поглощения в растворах требует пояснения.

Заключение

Указанные замечания не снижают высокую научную ценность диссертационного исследования и не влияют на достоверность полученных результатов и сформулированных выводов. Работа представляет собой завершенный самостоятельный научный труд, выполненный на высоком методологическом уровне.

Диссертационная работа Климашевской Анастасии Владимировны «Донорно-акцепторные комплексы элементов 14 группы с редокс-активными лигандами» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Минобрнауки РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений.

Настоящий отзыв рассмотрен и утверждён на открытом заседании Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, ИНХ СО РАН (Протокол № 353 от 20.11.2026 г.).

Отзыв подготовлен главным научным сотрудником лаборатории химии комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), доктором химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия Гущиным Артемом Леонидовичем.

Главный научный сотрудник
лаборатории химии
комплексных соединений,
ФГБУН Институт
неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН,
доктор химических наук
(02.00.01 – неорганическая
химия)

Гущин Артем Леонидович

e-mail: gushchin@niic.nsc.ru; тел.:
+79137303590

Наименование организации: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
Адрес: 630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, д. 3
Официальный сайт: www.niic.nsc.ru

Подпись заверяю
Уч. секретарь ИНХ СО РАН
О.А. Герасько
2026