

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию

Санженаковой Елизаветы Андреевны

на тему «КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Eu(III), Tb(III) и Gd(III) С
ПРОИЗВОДНЫМИ ИЗОТИАЗОЛА И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА / 2,2'-БИПИРИДИНА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности: 1.4.1. Неорганическая химия.

Комплексы лантанидов рассматриваются как перспективные соединения в качестве излучающих слоев в материалах OLED, флуоресцентных чернилах, для биовизуализации в биологии и медицине, в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии, а также при создании на их основе датчиков и лазеров. Они демонстрируют уникальную люминесценцию с узкими монохроматическими полосами, большим стоксовым сдвигом, высокой цветовой чистотой и длительными временами жизни возбужденных состояний. В рамках развития координационной химии лантанидов актуальной является задача получения и исследования монолигандных и разнолигандных координационных соединений на базе малоизученных производных изотиазола, а также 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина, молекулы которых в комплексе приводят к высокой интенсивности люминесценции. Тема диссертационного исследования Санженаковой Е.А., является актуальной и востребованной, как с практической, так и с теоретической точек зрения. Работа в значительной степени направлена на разработку методик синтеза координационных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) и справедливо квалифицируется как выполненная по специальности неорганическая химия.

Обоснованность научных положений и выводов базируется на применении ряда современных аналитических методов. Строение, индивидуальность и чистота всех полученных комплексов редкоземельных металлов установлены рядом физико-химических методов, среди которых элементный, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы, ИК- и электронная спектроскопия для твердофазных образцов. Устойчивость комплексов исследована с помощью оптической спектроскопии и кондуктометрии. В рамках исследований фотолюминесцентных свойств поликристаллических соединений лантанидов(III) были зарегистрированы спектры возбуждения и эмиссии, получены данные о квантовых выходах и кинетике люминесценции. Оценка биологических свойств *in vitro*

проведена с использованием флуоресцентной микроскопии и многопараметрического скрининга.

Научная новизна представленной работы заключается в разработке методик синтеза новых координационных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с производными изотиазола – 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислот и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина. Экспериментально показано, что 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновая кислота проявляет несколько типов хелатной координации. При этом наблюдается формирование полимерных цепей. При синтезе разнолигандных комплексов с участием 1,10-фенантролина образуются моноядерные соединения, с 4,7-диметил-1,10-фенантролином – биядерные. В случае 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислоты (HL^2) наблюдается монодентатный и хелатный типы координации. С производными 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина образуются биядерные комплексы. Наличие нековалентных $Cl \cdots Cl$ связей и π - π взаимодействий в разнолигандных соединениях приводит к образованию супрамолекулярных слоистых структур. Получено 27 новых соединений. Изучены фотолуминесцентные свойства поликристаллических образцов всех координационных соединений. Показано, что максимальный квантовый выход имеют биядерные соединения на основе HL^2 , 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина состава $[Ln_2(phen/bipy)_2(H_2O)_2(L^2)_6]$. Изучена цитотоксическая активность растворимых биядерных комплексов. Показано, что комплекс тербия(III) с 2,2'-бипиридином не проявляет цитотоксической активности в диапазоне концентраций 1-50 мкМ.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в получении фундаментальной информации о методах синтеза, кристаллографических особенностях, фотолуминесцентных характеристиках новых координационных соединений лантанидов(III) на основе производных изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина. Результаты рентгеноструктурного анализа, полученные в ходе работы, были депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Полученные комплексы лантанидов(III) имеют ярко выраженные люминесцентные характеристики, высокую растворимость и низкую цитотоксическую активность, могут рассматриваться как перспективные люминофоры для биовизуализации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, и части с обсуждением полученных результатов, заключения, списка литературы и приложений.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель работы, задачи, требующие решения для достижения указанной цели и выносимые на защиту основные научные положения. Указывается научная новизна и практическая значимость результатов, описывается личный вклад автора.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный анализу свойств лантанидов(III) и свойств координационных соединений лантанидов(III) с производными 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина и изотиазола. Произведена оценка использования комплексов лантанидов(III) в биологических системах в качестве биовизуализирующих агентов.

Во второй главе описываются использованные реактивы, оборудование, методики синтеза комплексов Ln(III) с 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотами, методики синтеза разнолигандных комплексов Ln(III) с 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислотой и 1,10-фенантролином / 4,7-диметил-1,10-фенантролином, методики синтеза разнолигандных комплексов Ln(III) с 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотой и производными 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина.

В третьей главе представлены полученные соискателем результаты характеристики всех полученных соединений методами элементного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. Оценены фотолюминесцентные свойства синтезированных координационных соединений лантанидов(III) и лигандов твердых образцов при комнатной температуре, зарегистрированы спектры возбуждения и излучения. Максимальное значение квантового выхода среди всех изученных серий достигается для разнолигандных комплексов тербия(III) с производными изотиазола / 1,10-фенантролином и составляет ~50%. Рассчитаны с помощью теории функционала плотности для комплексов, содержащих 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновую кислоту, энергия триплетного уровня. Методами кондуктометрии и оптической спектроскопии изучена стабильность разнолигандных комплексов европия(III) и тербия(III) в этаноле. Оценена цитотоксическая активность комплексов Ln(III) в диапазоне концентраций 1-50 мкМ.

В целом работа проведенная соискателем направлена на разработку методик синтеза комплексных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотами, а также разнолигандных комплексов с производными изотиазола и 1,10-фенантролина, 4,7-диметил-1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина (всего 27 соединений).

Данные соединения были получены, идентифицированы и исследованы различными физико-химическими методами. Полученные результаты имеют большое значение для развития координационной химии лантанидов(III).

Автор корректно использует экспериментальные данные для обоснования полученных соединений. Сделанные автором выводы базируются на однозначных и достоверных экспериментальных данных. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований. Достоверность результатов работы обеспечивается грамотным анализом получаемых результатов, совпадением результатов с имеющимися экспериментальными данными, теоретическими оценками и данными, полученными другими авторами.

Замечания по диссертационной работе

1. Допущено несколько неточностей при оформлении работы и описании результатов:

- используется аббревиатура КЧ не описанная в тексте или списке сокращений (стр. 19);

- в тексте присутствуют грамматические ошибки:

«...фенантролин привлекателен не только способностью к ...» (стр. 20);

«...связи наблюдаются между атомом кислорода карбоксильной группы ...» (стр. 60);

- в тексте диссертации указываются номера соединений **1, 4а, 5а, 7, 8, 10а, 11а, 13, 16б, 17а, 18а, 21, 23, 26** и т.д. не описанных ранее (стр. 44). Соединения описываются начиная с 46-й страницы;

2. К замечаниям по данной диссертационной работе можно отнести относительно слабую проработку практической реализации полученных результатов. Автор отмечает, что все полученные комплексы европия(III) соответствуют требованиям ГОСТ Р 52870-2007, регламентирующему основные требования и методы контроля качества изображения для средств отображения информации коллективного пользования и являются подходящими кандидатами для красного цвета в средствах отображения информации. Были ли сделаны попытки изготовления прототипов светоизлучающих элементов, ведутся ли работы в данном направлении? Автором была измерена электропроводность этанольных растворов некоторых полученных соединений. Не совсем понятна цель данных исследований. Кроме того, автор показал, что комплекс тербия(III) с 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотой и 2,2'-бипиридином не проявляет цитотоксической активности и может играть роль агента для биовизуализации. Были ли сделаны какие-либо дальнейшие шаги в данном направлении?

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности и аргументированности. Результаты исследования нашли свое отражение в трех авторских публикациях в научных рецензируемых журналах, а также в виде восьми тезисов российских и зарубежных конференций.

Диссертация Санженаковой Елизаветы Андреевны на тему «Координационные соединения Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с производными изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина: синтез, строение и фотолуминесцентные свойства» является завершенным научным исследованием, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 16.10.2024 г.), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

кандидат химических наук (1.4.4 – физическая химия)
заведующий Лабораторией фоторезистивных материалов
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
630090, г. Новосибирск,
Пр. Академика Лаврентьева, д. 9;
Тел. +7 (383) 330 9642
e-mail: vev@nioch.nsc.ru



Евгений Владимирович Васильев

Подпись официального оппонента заверяю:

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

10.07.2026



Р.А. Бредихин