ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ СТОЛЯРОВОЙ ЕЛЕНЫ ДМИТРИЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 8 октября 2025 года № 16

О присуждении Столяровой Елене Дмитриевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез комплексов транс (L,L)-[$Ru(NO)L_2Cl_3$] с N-донорными гетероциклами (L) и их фотохимические свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 08.07.2025 г. (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Столярова Елена Дмитриевна, 16 января 1998 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по октябрь 2025 г. Столярова Елена Дмитриевна обучалась в очной аспирантуре НГУ; с сентября 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Костин Геннадий Александрович, главный научный сотрудник Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Мустафина Асия Рафаэлевна, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»;

Белоусов Олег Владиславович, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории гидрометаллургических процессов, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук Буряком Алексеем Константиновичем, подготовленном членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук Мартыновым Александром Германовичем, ведущим научным сотрудником Лаборатории новых физико-химических проблем, указала, что в диссертационной работе Столяровой Елены Дмитриевны «Синтез комплексов транс (L,L)-$[Ru(NO)L_2Cl_3]$ с N-донорными гетероциклами (L) и их фотохимические свойства» решена научная задача создания нового подхода к получению нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами, работа по актуальности, научному уровню проведенных исследований, новизне и значимости полученных результатов, личному вкладу автора полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, а ее автор, Столярова Елена Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв обсужден и утвержден на заседании коллоквиума секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 195 от 10 сентября 2025г.).

Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 72 стр. (9,2 печ. л.), личный вклад автора – 5,4 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Rechitskaya (Stolyarova) E.D., Kuratieva N.V., Lider E.V., Eremina J.A., Klyushova L.S. Tuning of Cytotoxic Activity by Bio-Mimetic Ligands in Ruthenium Nitrosyl Complexes // J. Mol. Struct. – 2020. – V. 1219. – 128565. – 8 стр.

2. Речицкая (Столярова) Е.Д., Воробьев В.А., Куратьева Н.В., Костин Г.А. Гетеролигандный нитрозокомплекс рутения(II) с 3-цианопиридином: синтез, кристаллическая структура и связевая изомерия // Журн. структурной химии. – 2021. – Т. 62, – № 2. – С. 270–279.

3. Stolyarova E.D., Mikhailov A.A., Ulantikov A.A., Eremina J.A., Klyushova L.S., Kuratieva N.V., Nadolinny V.A., Kostin G.A. Blue-to-Red Light Triggered Nitric Oxide Release in Cytotoxic/Cytostatic Ruthenium Nitrosyl Complexes Bearing Biomimetic Ligands // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2021. – V. 421. – 113520. – 10 стр.

4. Михайлов А.А., Столярова Е.Д., Костин Г.А. Фотохимия нитрозокомплексов рутения в твердом теле и растворах и её потенциальные применения // Журн. структурной химии. – 2021. – Т. 62. – № 4. – С. 533–554.

5. Vorobyev V., Cheplakova A.M., Stolyarova E.D., Komarov V.Yu., Kostin G.A. Metalloligand-Based Coordination Polymer Embedding the Nitrosyl Ruthenium Complex for Photoactive Materials with Bound Nitric Oxide // Dalton Trans. – 2022. – V. 51. – № 10. – P. 3954–3963.

6. Stolyarova E.D., Vorobyev V., Kostin G.A. Ruthenium nitrosyl complexes with nicotinamide and isonicotinamide: crystal structure, electronic spectra and hydrogen bonding // J. Mol. Struct. – 2025. – V. 1342. – 142647. –10 стр.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **пять** отзывов. Все отзывы положительные и содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. Тимошкина Алексея Юрьевича, кандидата химических наук, доцента, доцента с возложением исполнения обязанностей заведующего Кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», отзыв содержит замечание: «Приведение в таблице 1 (стр. 18) погрешности квантового выхода с точностью до тысячной процента представляется избыточным».

2. Глебова Евгения Михайловича, доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории фотохимии, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, отзыв содержит замечания: «1. В фотохимических экспериментах продукт поглощает намного больше возбуждающего излучения, чем реагент (Рис. 11). Является ли продукт фотостабильным? Если да, то как доказано отсутствие вторичного фотолиза? 2. При цитотоксических измерениях автор проводит инкубацию в течение 48 часов. Какова термическая стабильность комплексов в растворах на таких временах?».

3. Ямалетдинова Руслана Дамировича, кандидата физико-математических наук, научного работника Лаборатории моделирования физики конденсированного состояния, Федеральная политехническая школа Лозанны, Швейцария, отзыв содержит замечания: «1. В целях работы и в положениях, выносимых на защиту, упоминаются квантово-химические расчеты «молекулярных переходов» и механизм образования продуктов. Судя по тексту

автореферата, в работе проведены расчеты фотовозбуждения, которые являются лишь первой стадией механизма фотоиндуцированного процесса, однако отсутствует какая-либо дискуссия по поводу дальнейших процессов (например, интеркомбинационная конверсия). Автор несколько раз упоминает о влиянии природы лиганда L на наблюдаемые физико-химические величины (например, на квантовый выход), однако не приводит никакого возможного объяснения природы данного феномена. 2. Из описания работы не ясно, проводился ли анализ методов, используемых для измерения квантовых выходов фотохимических процессов для объектов, отличных от комплексов платиновых металлов. Важность тематики подразумевает большой объем исследований фотоактивных биомолекул, где, возможно, подобные методы по расчету квантовых выходов уже были реализованы. 3. В исследовании метастабильных состояний MS1 для (Ru) и (ZnRu2) автор наблюдает значительно большую температуру распада метастабильного состояния в случае с (ZnRu2), что связывает с «дополнительной координацией гидроксилов с атомом цинка», однако, остается непонятным как дополнительная стабилизация противоиона связана с процессом распада MS1».

4. Стася Дмитрия Владимировича, кандидата физико-математических наук, доцента, старшего научного сотрудника Лаборатории быстропротекающих процессов, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, отзыв содержит вопросы: «1. В ходе синтеза комплексный анион с зарядом 2- последовательным замещением двух хлорид-ионов превращается в нейтральный целевой продукт – можно ли продолжить замещение дальше и получить катионный комплекс подобного типа? 2. Можно ли, исходя из результатов проведенных DFT расчетов, объяснить, почему изомеризация фрагмента Ru-N-O в изонитрозильную линейную конфигурацию Ru-O-N приводит к такому заметному сдвигу частоты характеристических колебаний (на 150 $см^{-1}$ против самой частоты порядка 1865 $см^{-1}$)? 3. В работе используется фотовозбуждение с вполне конкретной длиной волны (440-450 нм) – требуется ли в данном случае селективное возбуждение именно таким квантом, либо же это просто удобная/минимально достаточная энергия для индуцирования желаемого процесса? Какова глубина проникновения такого излучения в биологические ткани (в свете предполагаемых перспектив применения синтезированных комплексов в фотодинамической терапии), можно ли найти альтернативные спектральные окна для фотоактивации комплекса, или использовать, например, рентгеновскую активацию с заведомо большей энергией квантов (и, видимо, другим механизмом возбуждения) для более глубокого захода актиничного излучения в ткани? 4. В модельных исследованиях для фотоактивации использовали растворы в ACN, для исследований цитотоксичности – DMSO, при этом в перспективе имеется в виду целевое

применение в биологических тканях – насколько прозрачно экстраполируются результаты таких модельных экспериментов на водные/липидные биосистемы?».

5. Ильина Максима Анатольевича, кандидата химических наук, доцента, заведующего Кафедрой общей химии ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», отзыв содержит замечания: «1. Несмотря на то, что текст автореферата изложен очень хорошо и доступно для научного сообщества, хотелось бы в будущем пожелать автору исключить «жаргонных» выражений. Например: «УФ-вид спектроскопия» (на протяжении текста всего автореферата) – такого вида спектроскопии не известно! Есть электронная спектроскопия, есть спектроскопия в области УФ и/или видимом диапазоне; «с помощью ЯМР (^{15}N, ^{1}H)» (стр. 10) – автор, видимо, имел ввиду «с помощью спектроскопии ЯМР ^{15}N, ^{1}H»; «для получения *мер*-[RuNO(L)(DMF)Cl_3.» (например, стр. 20) – в русскоязычном варианте нет геометрических изомеров «*mer*/*face*». Для обозначения этих изомеров есть общепринятые русскоязычные варианты «ос/гран». 2. Автором предложен механизм превращения нитрозопентахлорорутенат-иона $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ в ходе синтеза (рис. 3, стр. 12). Как предложенная схема согласуется (или не согласуется) с правилом *транс*-влияния, предложенным И.И. Черняевым для комплексов платины или других металлов платиновой группы? 3. Автор руководствуется DFT-расчетами электронных спектров поглощения. На стр. 15 автореферата указано «Полоса на 300–370 нм соответствует двум полосам предсказанным DFT-расчетом в области 340–410 нм, сдвинутым в более длинноволновую область и неразрешенным.» И далее (стр. 16) автор отмечает, что расхождения расчетного и экспериментального спектров составляют порядка 40 нм. Возникает вопрос – была ли заложена при расчетах модель, учитывающая влияние растворителя? 4. В автореферате описаны эксперименты по проверке цитотоксичности полученных соединений только для опухолевых клеток. Остается непонятным, были ли эти эксперименты выполнены для серии «нормальных» («здоровых») клеток?»

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Столяровой Елены Дмитриевны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор ведущей организации обосновывается значительным опытом работы и высокой квалификацией ее сотрудников в области фотофизики координационных соединений платиновых металлов. Выбор в качестве официального оппонента д.х.н., доцента **Мустафиной Асии Рафаэлевны** обусловлен ее высокой квалификацией в химии координационных соединений с различными классами органических лигандов. Выбор в качестве официального оппонента д.х.н. **Белоусова Олега Владиславовича** обосновывается его высокой квалификацией в области координационной химии платиновых металлов.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

разработана методика синтеза комплексов *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ с N-донорными гетероциклами, позволяющая получать их с высокими выходами;

получено и охарактеризовано 11 новых комплексов нитрозорутения с N-донорными производными пиридинкарбоновых кислот;

изучены метастабильные состояния для соединений $[RuNO(H_2O)_2(InicH)_2(OH)]\cdot H_2O$ и $\{Zn[RuNO(H_2O)(Inic)_2(OH)_2]_2\}$ (InicH – изоникотиновая кислота);

показано, что включение нитрозорутениевого комплекса $[RuNO(H_2O)(Inic)_2(OH)_2]$ в состав металл-органического координационного полимера повысило температуру распада метастабильного состояния на 30 К.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

проведены квантово-химические расчеты с оптимизацией структур и предсказанием электронных спектров поглощения, и показано, что облучение полученных комплексов синим светом в диапазоне 420–480 нм приводит к переносу электронной плотности с d-орбиталей рутения на π*-орбитали NO, что, в свою очередь, способствует отрыву молекулы NO от иона Ru^{3+} при облучении в растворах комплексов;

найдены закономерности влияния строения N-донорного лиганда в составе комплексов нитрозорутения на квантовые выходы реакций их фотолиза;

предложен метод расчета квантового выхода реакции фотолиза нитрозокомплексов рутения с высокой точностью.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана методика синтеза нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами из доступного $K_2[RuNOCl_5]$;

исследована цитотоксичность комплексов по отношению к раковым клеточным линиям Hep2, HepG2, при этом комплексы с производными изоникотиновой кислоты показывают большую токсичность по отношению к раковым клеткам, чем комплексы с производными никотиновой кислоты.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный уровень работы. Применение современных аналитических и физико-химических методов, обеспечивающих достаточную чувствительность, точность и надежность в части характеризации состава, строения и свойств полученных соединений, внутренняя согласованность различных экспериментальных данных, их соответствие актуальным теоретическим представлениям, а также имеющимся в научной литературе примерам, свидетельствуют о высокой достоверности результатов.

Личный вклад соискателя заключается в разработке методик синтеза нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами, выращивании кристаллов,

пригодных для рентгеноструктурного анализа, получении и интерпретации данных ИК-спектроскопии, установлении механизма реакций с помощью ЯМР спектроскопии, исследовании фотохимической активности в растворах методами ИК- и электронной спектроскопии, выполнении и интерпретации результатов DFT-расчетов. Планирование экспериментов, обсуждение и обобщение результатов, подготовка публикаций проводилась автором совместно с научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: неясно, насколько значимыми являются отличия в квантовых выходах фотолиза нитрозокомплексов с различными гетероциклическими лигандами.

Соискатель Столярова Е.Д. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что отличия являются значимыми, для значений квантовых выходов были рассчитаны доверительные интервалы, но они не были приведены на слайде, хотя указываются в автореферате и диссертации.

На заседании 8 октября 2025 г., протокол № 16, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное развитию химии нитрозокомплексов рутения(III) и исследованию их фотохимических свойств, которое является важной научной задачей, вносит существенный вклад в область координационной химии, результаты которого могут быть использованы для направленного получения новых координационных соединений с заданными фотохимическими и цитотоксическими свойствами, присудить Столяровой Елене Дмитриевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 (двадцати) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 20 (двадцать), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор акад. РАН Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент Потапов Андрей Сергеевич

8 октября 2025 г.

Подпись ЕДИНА В.П.
ОТАПОВА А.С.
ЗАВЕРЯЮ А. ГЕРАСЬКО
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИНХ СО РАН
«08» 10 2025