

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 СМИРНОВОЙ КСЕНИИ СЕРГЕЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 13 декабря 2023 года № 28

О присуждении Смирновой Ксении Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 04.10.2023 г. (протокол заседания № 21) 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 Смирнова Ксения Сергеевна, 17 октября 1996 года рождения, в 2019 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по июль 2023 г. Смирнова Ксения Сергеевна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с марта 2020 г. по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Лидер Елизавета Викторовна, старший научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Луценко Ирина Александровна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва;

Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск в своем **положительном** отзыве, подписанном исполняющей обязанности директора Афанасовой Натальей Владимировной, подготовленным доктором физико-математических наук, заведующим Лабораторией фотохимии Глебовым Евгением Михайловичем, указала, что диссертационная работа К.С. Смирновой на тему «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Смирнова Ксения Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании физико-химического семинара ИХКГ СО РАН, протокол № 2024 от 23.11.2023 г.

Соискатель имеет 44 опубликованные работы, в том числе 12 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи. 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 36 стр. (4,5 печ. л.), личный вклад автора – 3,2 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Работы по теме диссертации:

1. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Sukhikh T.S., Pozdnyakov I.P., Dotsenko V.V., Lider E.V. Luminescent properties of Ln(III) complexes with 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethyl-cyclohexane-1,3-dione as an antenna // *Inorganica Chimica Acta* – 2021 – V. 525. – 120490 (7 стр.).
2. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Eltsov I.V., Dotsenko V.V., Lider E.V. 2D polymeric lanthanide(III) compounds based on novel bright green emitting enaminone ligand // *Inorganica Chimica Acta* – 2022 – V. 542. – 121107 (9 стр.).
3. Smirnova K.S., Ivanova, Eltsov I.V., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Dotsenko V.V., Lider E.V. Polymeric REE coordination compounds based on novel enaminone derivative // *Polyhedron* – 2022 – V. 227. – 116122 (7 стр.).

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

1. **Власенко Валерия Григорьевича**, доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника Отдела рентгеновской и электронной спектроскопии Научно-

исследовательского института физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». Отзыв содержит вопросы: «1) Для всех комплексов, в том числе, для которых установлена кристаллическая структура методом РСА, проводились исследования методом РФА (порошковой рентгеновской дифракции). Так как результаты РФА никак не отражены в автореферате, с какой целью они выполнялись? 2) В автореферате указаны ФЛ данные для 10 комплексов РЗЭ. Выполнялись ли такие исследования для других полученных комплексов? 3) Соединение Sm 2a, о структуре которого говорится в автореферате, не указан в Табл. 1. Для него также был выполнен весь набор исследований?»

2. **Вашурина Артура Сергеевича**, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет». Отзыв содержит замечание: «При сравнении характеристик для рассматриваемых в работе комплексов лучше было бы использовать количественные спектральные параметры, чем цветовые оттенки, приводимые в работе».

3. **Щербакова Игоря Николаевича**, доктора химических наук, доцента, заведующего Кафедрой физической и коллоидной химии им. профессора В.А. Когана ФГАОУ «Южный федеральный университет». Отзыв не содержит вопросов и замечаний.

4. **Трифонов Ростислава Евгеньевича**, доктора химических наук, профессора, профессора Кафедры химии и технологии органических соединений азота ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». Отзыв содержит замечание: «При описании люминесцентных свойств свободных лигандов следовало бы уточнить, записывались они в растворе или в твердой фазе».

5. **Туполовой Юлии Павловны**, кандидата химических наук, доцента Кафедры физической и коллоидной химии им. проф. В.А. Когана ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) Не совсем корректным представляется отнесение лигандной системы L^7 к соединениям, «у которых заместитель присутствует в *орто*-положении бензольного кольца», так как кроме *орто*-метильного заместителя в данном соединении в качестве заместителя присутствует и хлор в *пара*-положении; 2) Нет пояснения отсутствия экспериментальных данных для значений энергии триплетного уровня лиганда и максимума коротковолновой полосы в спектре фосфоресценции комплекса Gd(III) с системой L^2 ».

6. **Уваровой Марины Александровны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Отзыв не содержит вопросов и замечаний.

7. **Бурлова Анатолия Сергеевича**, кандидата химических наук, доцента, главного научного сотрудника Отдела координационных соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». Отзыв содержит вопросы и замечания: «1) Несмотря на то, что автореферат написан достаточно аккуратно и грамотно, в подписях к рис. следовало бы указывать номера

комплексов, чтобы не обращаться постоянно к табл.1. 2) В автореферате даны преимущественно сведения о структуре комплексов по данным РСА, информация по ИК-спектрам, РФА, ТГА практически отсутствуют. 3) После просмотра текста диссертации, на мой взгляд, недостаточное цитирование ведущих Российских ученых, работающих в этой области химии и ФЛ комплексов РЗЭ. Например, обзоры д.х.н, проф. Уточниковой В.В. и соавторов, МГУ, Москва [Utochnikova V.V. // Coord. Chem. Rev. 398(219)113006.] и др. д.х.н. Бочкарева М.Н. и соавт. Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород [Bochkarev M.N. et al // Dalton Trans. 39(2010) 6599.]»

8. **Поткина Владимира Ивановича**, доктора химических наук, профессора, академика НАН Беларуси, заведующего Лабораторией химии гетероциклических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси. Отзыв не содержит вопросов и замечаний.

9. **Шакировой Ольги Григорьевны**, доктора химических наук, доцента, Заведующей кафедрой «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет». Отзыв не содержит вопросов и замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Смирновой Ксении Сергеевны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ 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 ее лидирующей позицией в области изучения фотохимических свойств координационных соединений с различными лигандами. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Луценко Ирины Александровны* обусловлен ее высокой квалификацией как в химии координационных соединений переходных металлов и лантанидов с различными классами органических лигандов, так и в области теоретической химии. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н. Третьякова Евгения Викторовича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования координационных свойств органических соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза 34 новых координационных соединений лантанидов(III) с 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом, его метокси-, метил- и хлорзамещенными производными (β-енаминдиононовые лиганды);

установлены кристаллические структуры 25 комплексов методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов;

показано, что β-енаминдионовый лиганд без заместителей в бензольном кольце является как монодентатным, так и бидентатно-мостиковым; наличие заместителя в *орто*-положении бензольного кольца приводит к образованию мооядерных соединений, а в *пара*- или *мета*-положениях бензольного кольца – к формированию полимерных слоистых структур за счет бидентатно-мостиковой координации лиганда;

изучены фотолюминесцентные свойства производных β -енаминдиона и координационных соединений на их основе, для большинства органических лигандов *обнаружена* интенсивная флуоресценция с наносекундными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами;

продемонстрировано, что при комплексообразовании «антенный» эффект проявляется для всех комплексов европия(III), при этом максимальный квантовый выход (22 %) среди шести серий комплексов достигается для соединения на основе *пара*-хлорзамещенного производного.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

собрана фундаментальная информация о способах получения, кристаллических структурах и физико-химических свойствах координационных соединений лантанидов(III) с производными β -енаминдиона;

изучены фотолюминесцентные свойства 2-[(фениламино)метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона, его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных и комплексов редкоземельных элементов на их основе;

результаты рентгеноструктурного исследования новых соединений *размещены* в Кембриджской базе структурных данных (CSD), что вносит значительный вклад в координационную химию лантанидов(III) с производными β -енаминдиона, поскольку до начала исследования данное направление было представлено единичными примерами.

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

показано, что присутствие хлора в *пара*-положении бензольного кольца приводит к образованию комплекса европия(III), обладающего эффективностью сенсibilизации 44 %, что является максимальным значением среди шести серий комплексов;

продемонстрировано, что данные по корреляции способа координации лиганда, типа и положения заместителя в бензольном кольце могут быть использованы для расширения возможностей дизайна новых материалов для люминесцентной дефектоскопии или биовизуализации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы, что подтверждено воспроизводимостью полученных результатов и согласованностью данных различных физико-химических методов исследования. Публикации в рецензируемых высокорейтинговых международных журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в синтезе координационных соединений лантанидов(III) с производными β -енаминдиона, осуществлении подбора условий для выращивания монокристаллов, расшифровке данных рентгеноструктурного анализа для установления структур большинства комплексов. Работы по исследованию фотолюминесцентных свойств органических лигандов и полученных комплексов, а также

интерпретация результатов выполнены совместно с к.х.н. И.П. Поздняковым (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН). Соискатель принимал активное участие в постановке задач, планировании экспериментов, обработке данных, полученных с помощью физико-химических методов исследования, формулировке выводов. Совместно с научным руководителем и соавторами проводилась подготовка к публикации статей и тезисов докладов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: некорректным является сравнение интенсивностей люминесценции координационных соединений лантанидов (содержащих и не содержащих молекулы воды в координационной сфере) из спектров, полученных при разных длинах волн возбуждения.

Соискатель Смирнова К.С. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и согласилась, что для сравнения необходимо использовать одну и ту же длину волны возбуждения, что было сделано для представленных примеров, комплексы с молекулой воды в координационной сфере по-прежнему проявляли более интенсивную люминесценцию.

На заседании 13 декабря 2023 г., протокол № 28, диссертационный совет оценил исследование, посвященное синтезу и изучению фотолюминесцентных свойств комплексов лантанидов с производными β -энамидиона, как вносящее существенный вклад в развитие координационной химии РЗЭ, результаты которого могут быть использованы для направленного получения соединений, перспективных в качестве агентов для биовизуализации или люминесцентной дефектоскопии, и принял решение присудить Смирновой Ксении Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 25 (двадцать пять), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

 Корень Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

 Потапов Андрей Сергеевич

13 декабря 2023 г.

