



УТВЕРЖДАЮ

И.о. Директора
бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Федерального государственного
учреждения науки Институт
химии

д.х.н., профессор РАН

Д.Н. Дыбцев

« 9 » июня 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Санжениковой Елизаветы Андреевны на тему «Координационные соединения Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с производными изотиазола, 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с сентября 2022 г. по настоящее время Санженикова Елизавета Андреевна обучается в очной аспирантуре ФГБУН ИНХ СО РАН, с ноября 2022 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2022 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН 02 июня 2026 года.

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

На семинаре отдела присутствовали: 55 сотрудников отдела, в том числе 11 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., академик РАН Федин В. П., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д. Н., д.х.н., профессор Коренев С. В., д.х.н., доцент Потапов А. С., д.х.н., профессор РАН Брылев К. А., д.х.н., доцент Костин Г. А., д.х.н. Гущин А. Л., д.х.н. Артемьев А. В., д.х.н., доцент Шубин Ю. В., д.х.н., доцент Конченко С. Н., д.х.н. Миронов Ю. В.) и 2 доктора наук (д.х.н., профессор РАН Шестопалов М. А., д.х.н., профессор Лавренова Л. Г.) и 30 кандидатов наук (к.х.н. Афонин М. Ю., к.х.н. Артемкина С. Б., к.х.н. Бардин В. А., к.х.н. Баранов А. Ю., к.х.н. Вегнер М. В., к.х.н. Васильченко Д. Б., к.х.н. Воротникова Н. А., к.х.н. Воробьева С. Н., к.х.н. Вершинин М. А., к.х.н. Виноградова К. А., к.х.н. Голубева Ю. А., к.х.н. Завахина М. С., к.х.н. Задесенец А. В., к.х.н. Давыдова М. П., к.х.н. Ермолаев А. В., к.х.н. Ермакова Е. А., к.х.н. Кокина Т. Е., к.х.н. Литвинова Ю. М., к.х.н. Коковкин В. В., к.х.н. Лидер Е. В., к.х.н. Макотченко Е. В., к.х.н. Попов А. А., к.х.н. Плюснин П. Е., к.х.н. Пылова Е. К., к.х.н. Пушкаревский Н. А., к.х.н. Смирнова К. С., к.х.н. Сеница Д. К., к.х.н. Самсоненко Д. Г., к.х.н. Филатов Е. Ю., к.х.н. Яковлев И. А.).

Слушали: доклад соискателя Санженаковой Елизаветы Андреевны по диссертационной работе «Координационные соединения Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с производными изотиазола, 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства».

Рецензент – доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией «Лаборатория химии полиядерных металл-органических соединений» ИХХ СО РАН Конченко Сергей Николаевич.

Вопросы задавали: академик РАН, д.х.н. **Федин В.П.** (Можете ли управлять синтетическим процессом для получения комплексов разной ядерности? Разные свойства для комплексов с *biru* или *rhen*, есть ли какие-то закономерности?); д.х.н., профессор **Лавренова Л.Г.** (Половина комплексов охарактеризованы данными РСА, что с остальными? Есть ли данные элементарного анализа? Как получены монокристаллы? Только из маточного раствора? Какие-то отдельные способы не использовались? Что значит "комплексы на основе"?); д.х.н., доцент **Костин Г. А.** (Где электропроводность: разница между двумя цифрами незначительная. То есть происходит неполная диссоциация? Энергия триплетного уровня зависит от лиганда, одинаковая ли координационная сфера узлов?); д.х.н., профессор **Корнев С.В.** (В чем индивидуальность каждой методики? Или это групповые для каждой серии?); д.х.н. **Гущин А. Л.** (Не проявляется цитотоксичность для соединений указанных соединений. Это противоречие с данными со слайдом про цитотоксичность. С чем связана такая формулировка?); к.х.н. **Пушкаревский Н. А.** (Энергии триплетного уровня: по какому критерию определились значения энергии?); к.х.н. **Виноградова К. А.** (Есть времена жизни 1.6 и 1.7 мс насколько большая это разница? И выделили соединения с временем 2 мс, почему сделали акцент и как это можно применить?); д.х.н., доцент **Шубин Ю. В.** (Почему не сходятся данные рса и дифрактограммы? Почему полностью структура отличается? Гало на дифрактограмме 8 слайда что это?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Координационные соединения Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с производными изотиазола, 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Санженаковой Елизаветы Андреевны выполнена в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИХХ СО РАН в период с 2022 по 2026 г.г. по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», базовый проект лаборатории V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых супрамолекулярных и комплексных соединений, в том числе координационных полимеров. Работа была поддержана грантами РФФИ № 20-73-10207 и № 20-73-10207 (Продление).

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнен полный объем работ по синтезу координационных соединений лантанидов(III) с производными изотиазола, 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина, подбору условий выращивания монокристаллов, а также съемке части монокристаллов методом рентгеноструктурного анализа, расчеты методом теории функционала плотности и пробоподготовка для всех физико-химических методов анализа. Исследование фотолюминесцентных свойств полученных комплексов и интерпретация результатов выполнены совместно с к.х.н. И. П. Поздняковым (Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН). Оценка цитотоксической активности ряда комплексов проведена совместно с к.х.н. Ю. А. Голубевой, к.х.н. Е. А. Ермаковой (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) и к.б.н. Л. С. Клошовой (Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики «Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины»). Автор принимал активное участие

исследования и формулировке выводов. Подготовка публикаций (статей и тезисов докладов) осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами.

Актуальность темы исследования. Координационная химия лантанидов(III) активно развивается с середины XX столетия. Интерес к химии этих элементов обусловлен уникальным электронным строением ионов Ln(III), которое характеризуется частично заполненной 4f-электронной оболочкой, эффективно экранированной от внешних воздействий заполненными 5s- и 5p-подуровнями. Еще в 1942 году С. И. Вайсман продемонстрировал, что при облучении ультрафиолетовым светом комплексы лантанидов(III) с органическими молекулами, демонстрируют более высокую эффективность люминесценции, чем ионы Ln³⁺. При этом комплексы излучают в видимом диапазоне (европий(III), самарий(III) и тербий(III)) или в инфракрасном диапазоне электромагнитного излучения (гольмий(III), иттербий(III) и неодим(III)), а цвет излучения комплексов определяется ионом Ln. Комплексы лантанидов(III) демонстрируют уникальную люминесценцию с узкими монохроматическими полосами, большим Stokesовым сдвигом, высокой цветовой чистотой и длительными временами жизни возбужденных состояний. Все эти свойства позволяют применять их в различных областях: в качестве излучающих слоев в материалах OLED, в флуоресцентных чернилах, для биовизуализации в биологии и медицине, а также создавать на их основе датчики и лазеры. В свою очередь, комплексы гадолиния(III) используются в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии.

Люминесценция этих комплексов возникает в результате сенсбилизации ионов Ln(III), а описанный механизм непрямого возбуждения через координированные лиганды известен как «антенный эффект». Поэтому важным этапом для создания координационного соединения лантанида(III) с высокими характеристиками является подбор лигандов. В соответствии с принципом Пирсона, ионы Ln(III) являются классическими «жесткими» кислотами и поэтому склонны к координации преимущественно с атомами кислорода или азота и в меньшей степени с атомами серы или фосфора. Поэтому для создания комплексов чаще всего используют различные азотсодержащие или кислородсодержащие гетероциклические лиганды.

В литературе также встречаются разнолигандные координационные соединения, в которых лиганды выполняют разные функции: дополнительная «антенна», которая усиливает люминесцентные свойства, управление биологическими свойствами, растворимостью, стабильностью и др. Такими лигандами являются классические хелатирующие производные 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина, молекулы которых в комплексе приводят к высокой интенсивности люминесценции за счет небольшой затраты энергии на безызлучательную релаксацию. Среди разнообразных классов органических лигандов производные изотиазола остаются малоизученными, особенно в контексте координационной химии лантанидов(III).

В результате разработка методик синтеза, характеристика физико-химическими методами анализа и исследование фотолюминесцентных свойств новых координационных соединений лантанидов(III) на основе производных изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина является актуальной и значимой задачей для развития координационной химии этого класса соединений.

Научная новизна. В рамках исследования разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантанидов(III) (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. Получено 27 новых соединений, состав и строение которых подтверждены набором физико-химических методов анализа. Для большинства комплексов методом рентгеноструктурного анализа установлены молекулярные и кристаллические структуры.

Экспериментально показано, что 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновая кислота проявляет несколько типов хелатной координации: бидентатная координация двумя атомами кислорода карбоксильной группы; атомом азота изотиазольного цикла и атомом кислорода

карбокисильной группы; а также тридентатная координация двумя атомами кислорода карбокисильной группы и атомом азота изотиазольного цикла. При этом наблюдается формирование полимерных цепей за счет мостиковой функции ацетат-ионов или гексаядерных комплексов за счет мостиковой функции $(L^1)^-$ в зависимости от соотношения реагентов. При синтезе разнолигандных комплексов с участием 1,10-фенантролина образуются моноядерные соединения, с 4,7-диметил-1,10-фенантролином – биядерные, где $(L^1)^-$ проявляет мостиковую координацию двумя атомами кислорода карбокисильной группы, попарно связывая ионы лантанидов(III). В случае 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислоты наблюдается монодентатный и хелатный типы координации атомами кислорода карбокисильной группы и образование полимерных цепей за счет мостиковой функции ацетат-ионов. С производными 1,10-фенантролина /2,2'-бипиридина образуются биядерные комплексы, в которых катионы металла соединены попарно мостиковыми лигандами $(L^2)^-$. Наличие нековалентных $Cl \cdots Cl$ связей и π - π взаимодействий в разнолигандных соединениях приводит к образованию супрамолекулярных слоистых структур.

Детально изучены фотолюминесцентные свойства поликристаллических образцов всех координационных соединений. Показано, что максимальный квантовый выход имеют биядерные соединения на основе NL^2 , 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина состава $[Ln_2(phen/bipy)_2(H_2O)_2(L^2)_6]$. Изучение растворимости и устойчивости этих комплексов в этаноле показало, что образующиеся формы стабильны в течение 48 часов.

Для растворимых биядерных комплексов изучена цитотоксическая активность на клеточной линии карциномы гортани человека (Hep2) и неопухоловой клеточной линии фибробластов легкого человека (MRC5). Показано, что комплексы с 1,10-фенантролином обладают выраженным дозозависимым цитотоксическим эффектом по отношению к опухолевой клеточной линии Hep2, а комплекс тербия(III) с 2,2'-бипиридином не проявляет цитотоксической активности в выбранном диапазоне концентраций (1-50 мкМ).

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате проведенного исследования была получена фундаментальная информация о методах получения, кристаллографических особенностях, фотолюминесцентных 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 (CCDC), где они доступны всем представителям научного сообщества. Полученные комплексы лантанидов(III) вносят существенный вклад в координационную химию редкоземельных элементов с производными изотиазола, поскольку на момент начала настоящего исследования в данном направлении были представлены лишь единичные примеры. Комплексы с ярко выраженными люминесцентными характеристиками, высокой растворимостью и низкой цитотоксической активностью могут быть перспективными люминофорами для биовизуализации.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа выполнена в области синтетической химии координационных соединений. Методология работы включает в себя разработку методик синтеза новых координационных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) на основе производных изотиазола, 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина; получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа; подтверждение состава и чистоты полученных комплексов и изучение фотолюминесцентных свойств, а также оценку цитотоксической активности для растворимых соединений с ярко выраженной люминесценцией. 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 (спектры диффузного отражения). Устойчивость комплексов в этаноле исследована с помощью оптической спектроскопии и кондуктометрии. Детально изучены фотолюминесцентные свойства поликристаллических соединений лантанидов(III) (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.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза новых координационных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) на основе производных изотиазола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина;
- экспериментальные данные о составе и строении полученных поликристаллических образцов, полученные методами элементного и рентгенофазового анализов, а также ИК- и электронной спектроскопии;
- сведения о молекулярных и кристаллических структурах 16 новых соединений;
- результаты детального исследования фотолюминесцентных свойств синтезированных координационных соединений;
- результаты исследования цитотоксической активности для соединений лидеров.

Степень достоверности результатов исследований. Результаты исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, являются достоверными, что подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью, а также использованием различных физико-химических методов исследования. Результаты исследования прошли оценку научного сообщества, поскольку опубликованы в рецензируемых зарубежных журналах, что также подтверждает их достоверность и значимость.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследования специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п.1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Полнота опубликования результатов

По теме диссертационной работы опубликовано три статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. В материалах международных и российских конференций опубликованы тезисы восьми докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. **Санженакова Е.А.,** Смирнова К.С., Поздняков И.П., Лидер Е.В. Фотолюминесцентный смешаннолигандный комплекс европия(III) с 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотой и 1,10-фенантролином // Журнал структурной химии. 2024. Т.65. №2. 122030.
2. **Санженакова Е.А.,** Зайцев Н.П., Смирнова К.С., Поздняков И.П., Лидер Е.В. Серия координационных полимеров лантанидов(III) на основе 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислоты // Журнал структурной химии. 2025. Т.66. №3. 141972.
3. **Sanzhenakova E. A.,** Smirnova K. S., Pozdnyakov I. P., Berezin A. S., Potkin V. I., Lider E. V. The structure diversity of photoluminescent lanthanide(III) coordination compounds with an isothiazole // Dalton Transactions, 2025, V. 54, P. 7810-7818.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. **Санженакова Е.А.,** Смирнова К.С., Поздняков И.П., Лидер Е.В. «Получение фотолюминесцентных полимеров на основе лантанидов(III) с производными изотиазола» //

XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), 18-20 апреля 2023 г, Нижний Новгород.

2. **Санженакова Е.А.**, Смирнова К.С., Лидер Е.В. «Синтез новых комплексов лантанидов(III) с производными изотиазола и их фотолюминесцентные свойства» // VII Международная научная конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности», 17 мая - 19 сент. 2023, Донецк.

3. **Ivanova E.A.**, Smirnova K.S. «Lanthanide(III) complexes with isothiazole derivatives: synthesis, structure, and photoluminescent properties» // New Emerging Trends in Chemistry, 24-28 Sep. 2023, Ереван.

4. Смирнова К., **Санженакова Е.**, Поздняков И., Лидер Е. «Фотолюминесцентные свойства и структурные особенности комплексных соединений лантанидов(III) на основе дихлоризотиазолкарбоновых кислот» // Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2024, 23-26 апр. 2024, г. Москва, МГУ

5. Смирнова К.С., **Санженакова Е.А.**, Поздняков И.П., Лидер Е.В. «Строение и фотолюминесцентные свойства комплексных соединений РЗЭ на основе дихлоризотиазолкарбоновых кислот» // XX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 29 сент. - 5 окт. 2024, г. Туапсе.

6. Smirnova K.S., **Sanzhenakova E.A.**, Pozdnyakov I.P., Dotsenko V.V., Lider E.V. structural features of photoluminescent rare earth metals complexes based on β -enamindione and isothiazole derivatives // На конференции XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 07-12 окт. 2024, Федеральная территория «Сириус».

7. **Санженакова Е.А.** Фотолюминесцентные комплексы лантанидов(III) с производными изотиазола, 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина // IX Международная научная конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности», 06-08 мая 2025, Донецк

8. **Санженакова Е.А.**, Смирнова К.С., Лидер Е.В. «Получение фотолюминесцентных комплексов РЗМ с производными изотиазола, 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина» // Николаевские чтения 2025, 20-23 авг. 2025, Новосибирск.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования, посвящённого синтезу координационных соединений лантанидов(III) с производными изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина, исследование фотолюминесцентных свойств, а также биологической активности.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Санженаковой Е.А. Опубликованные работы полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Санженакова Елизавета Андреевна является сложившимся исследователем, владеет навыками экспериментальной работы и хорошо ориентируется в научной литературе в области диссертационной работы. Санженакова Елизавета Андреевна способна к критическому анализу, самостоятельному формулированию задач исследования и нахождению путей их решения. Санженакова Е. А. занимается преподавательской деятельностью, ее характеризует высокая работоспособность, ответственность и дисциплинированность. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Санженаковой Е. А., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Лидер Е. В., рецензент д.х.н., доцент Конченко С. Н., д.х.н., профессор Лавренова Л. Г., д.х.н., доцент Костин Г. А., д.х.н., доцент Потапов А. С., д.х.н. Гуцин А. Л., д.х.н., академик РАН Федин В. П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Санженаковой Елизавета Андреевны является важным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа представляется полноценным научным исследованием и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу и исследованию комплексов лантанидов(III) с производными изотиазола 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина, изучению фотолюминесцентных свойств, а также биологической активности.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «Координационные соединения Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с производными изотиазола, 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» САНЖЕНАКОВОЙ ЕЛИЗАВЕТЫ АНДРЕЕВНЫ рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 55 человек. Результаты голосования «за» – 55 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 345 от 5 июня 2026 г.

Председатель семинара
заведующий отделом химии координационных, кластерных
и супрамолекулярных соединений
академик РАН, д.х.н.,

 Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.

 Евгения Васильевна Макотченко