

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

«Институт химической кинетики и горения

. В.В. Воеводского СО РАН»

д.х.н. А.А. Онищук

«7» 08 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН» на диссертационную работу
Санжениковой Елизаветы Андреевны **«Координационные соединения Eu(III), Tb(III),
Gd(III), с производными изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина: синтез,
строение и фотолюминесцентные свойства»**, представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Благодаря уникальным люминесцентным характеристикам комплексы лантанидов находят широкое применение для создания светоизлучающих диодов, флуоресцентных чернил, лазерных сред, соединений для биовизуализации. Отдельной и специфической областью применения является использование комплексов гадолиния в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Получение новых люминесцентных комплексных соединений лантанидов, обладающих отличными спектроскопическими характеристиками, высокой стабильностью и биорелевантностью, является актуальной задачей координационной химии. Поскольку сенсibilизация лантанидов как правило осуществляется за счет антенного эффекта, работа по созданию новых лигандов фактически ведется на стыке координационной и органической химии. Количество работ в мировой литературе, посвященных поиску новых лигандов, потенциально являющихся хорошими антеннами, синтезу комплексов лантанидов на их основе, изучению люминесцентных и биомедицинских характеристик полученных соединений, экспоненциально растет.

Практика создания эффективных соединений для биовизуализации показывает перспективность использования для этих целей разнолигандных комплексов. Популярными лигандами для создания люминофоров на основе ионов лантанидов(III)

являются 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин. Среди потенциальных лигандов интерес представляют производные изотиазола, поскольку они, а также комплексы 3d-металлов на их основе, обладают доказанной биологической активностью. Комбинация биологической активности потенциальных лигандов и люминесцентных свойств лантанидов(III) может позволить создать тераностические препараты. Однако комплексы лантанидов(III) с производными изотиазола до начала диссертационной работы не были известны. Елизавете Андреевне была поставлена задача по созданию комплексов трех лантанидов с производными изотиазола с последующим изучением их структурных особенностей, фотолюминесцентных свойств и биологической активности.

В результате работы соискателя была открыта координационная химия комплексов лантанидов(III) с производным изотиазола и были получены первые представители такого класса соединений. Автором синтезировано 27 новых соединений, которые охарактеризованы с помощью широкого набора физико-химических методов, установлены их структурные особенности, проведены исследования люминесцентных характеристик в твердой фазе и измерения цитотоксичности *in vitro*.

Структурно диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, главы, посвященной описанию результатов исследований, выводов и объемного приложения с дополнительными рисунками и таблицами. Основная часть диссертация занимает более 100 страниц и сопровождается 55 рисунками и 9 таблицами.

Во **введении** охарактеризовано место диссертационного исследования в современном научном потоке, обоснована его актуальность, сформулирована цель исследования и раскрывающие эту цель задачи. Подробно описан личный вклад автора.

Глава 1 (обзор литературы) начинается с описания базовых понятий, относящихся к координационным соединениям лантаноидов и их люминесценции. Далее следует анализ литературы по комплексам лантаноидов с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и сахарином (неароматическим аналогом изотиазола). Эта часть обзора в значительной степени оригинальна; можно рекомендовать написание обзорной статьи на основе проработанных в диссертации источников. Обзор завершается сводкой данных об использовании комплексов лантанидов(III) для биовизуализации. Заключение к первой главе плавно подводит читателя к основной цели диссертационной работы. Обзор написан просто и ясно, автор в некоторой степени владеет навыком популяризации научных данных.

Глава 2 посвящена методическим вопросам. Описаны методики синтеза всех соединений, приведены их основные характеристики. Охарактеризованы все использованные физико-химические и биологические методы.

Глава 3 является основной и состоит из четырех тематических блоков. Первый блок, разбитый на 4 подраздела по числу синтезированных серий комплексов, содержит полную информацию о физико-химических свойствах полученных соединений. Второй блок посвящен исследованию фотолюминесценции, третий – измерению растворимости и электропроводности соединений. В четвертом тематическом блоке охарактеризована цитотоксичность полученных соединений.

Диссертационная работа завершается **заключением**, в котором кратко изложены основные результаты.

Выводы из диссертационной работы сформулированы ясно и довольно компактно.

Список литературы содержит 195 наименований.

Приложение, состоящее из 9 таблиц (одна из которых занимает 4 страницы и содержит кристаллографические данные полученных соединений) и 34 рисунков, восхищает объемом проделанной автором работы.

Характеризуя основные результаты диссертации, выделим три момента.

1. Основой диссертационной работы является ее синтетическая часть. Елизавета Андреевна разработала методики синтеза новых координационных соединений редкоземельных элементов с производными изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина и охарактеризовала полученные поликристаллические соединения. Для 16 соединений были выращены монокристаллы и определены их структурные параметры.

2. Исследованы люминесцентные характеристики полученных соединений в твердой фазе. Соединения-лидеры – разнолигандные комплексы Eu(III) и Tb(III) – имеют неплохие квантовые выходы люминесценции – порядка 50%. При этом для комплексов Eu(III) чистота красного цвета оказалась больше 90%, что, согласно требованиям ГОСТ, необходимо для применения люминофоров в качестве средств отображения информации коллективного пользования (СОИКП). Таким, образом, в этой части работа имеет потенциал для практического применения.

3. Для соединений с приемлемой растворимостью и максимальными значениями квантовых выходов люминесценции были исследованы цитотоксические свойства. Одно из соединений-лидеров – разнолигандный комплекс Tb(III) – не проявил цитотоксическую активность в исследуемом диапазоне концентраций (1-50 мкМ), что делает его перспективным кандидатом в качестве агента для биовизуализации.

Рассматривая работу как квалификационную, необходимо отметить, что помимо уже отмеченного искусства синтеза автор использовал (лично или в составе команды) широкий набор физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ,

термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, ИК и оптическую спектроскопию, кондуктометрию, исследование цитотоксической активности *in vitro*. Такое разнообразие примененных методов, с одной стороны, обеспечивает фундаментальность и достоверность полученных результатов, с другой стороны, – демонстрирует высокую квалификацию автора и его способность к работе в команде. Автор владеет квантовой химией, что типично для современных исследователей. Таким образом, соискатель – Елизавета Андреевна Санженикова – является сложившимся химиком-неоргаником, владеющим широким набором физико-химических методов.

Работа написана ясно и грамотно, количество опечаток стремится к нулю. Несомненно, надо отметить красоту и информативность рисунков.

Было бы странно, если бы при чтении столь внушительной работы не возникло некоторое количество замечаний. Они касаются отсутствия или завышения указанной точности экспериментальных данных и нечеткого описания наблюдаемых фактов.

1. (Табл. П9 – квантовые выходы и время спада люминесценции). Автор не привел точность измерения квантовых выходов люминесценции. Указано, что приведены данные однократных измерений. Было бы логично для одного из соединений провести небольшую серию измерений, скажем, для трех независимо приготовленных образцов. Полученный разброс можно было бы использовать для определения относительной точности всех измерений. Для характерных времен спада люминесценции точность указана, однако относительная ошибка определения характерного времени спада люминесценции на уровне 1% выглядит завышенной. Опять-таки было бы более корректно набрать небольшую статистику для трех независимо приготовленных образцов одного соединения и использовать полученную относительную ошибку для всех остальных измерений.
2. На стр. 44-45 при описании методики измерения спектров диффузного отражения написано, что «погрешности измерений, связанные с рассеянным светом, составили 0.01%». Может, оно и так, однако при пристальном рассмотрении спектров диффузного отражения (например, Рис. 47) нетрудно увидеть, что на спектрах присутствует шум, который ну никак не меньше нескольких процентов. Это нормально – шум связан с детектором, а не с рассеянным светом.
3. (Стр. 76 и Рис. 46). Автор пишет: «Спектры возбуждения комплексов хорошо коррелируют со спектрами диффузного отражения». Глядя на левую часть Рис. 46, иллюстрирующего люминесценцию комплексов европия, трудно назвать такую корреляцию хорошей. В спектре возбуждения присутствуют узкие линии, соответствующие прямому возбуждению лиганда, которых не видно в спектре ДО.

Интересно, что на стр. 78-79 автор описывает Рис. 48, относящийся к люминесценции комплексов тербия, более адекватно.

Помимо замечаний, имеются комментарии общего плана, относящиеся к развитию тематики диссертационной работы, их было бы интересно обсудить на защите.

1. Если ставится задача по созданию соединений для люминесцентной биовизуализации, то естественно возникает вопрос об их фотостабильности. Есть ли у автора какие-то соображения на эту тему?
2. Комплекс тербия(III), предложенный для биовизуализации, не обладает цитотоксичностью в темноте, но как обстоит дело со светоиндуцированной цитотоксичностью?
3. Соединения не являются водорастворимыми. Как автор представляет себе их адресную доставку для проведения биовизуализации?

Указанные замечания не снижают ценности основных результатов диссертации и не влияют на общее качество выполненного исследования и достоверность сделанных выводов. В работе приведено большое количество экспериментальных данных, проведен их тщательный анализ. Выводы полностью соответствуют результатам проведенных исследований.

Диссертационная работа Елизаветы Андреевны Санжениаковой соответствует следующим направлениям исследований 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».

По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи: две в авторитетном российском журнале, третья – в одном из ведущих международных журналов в области; во всех статьях соискательница является первым автором. Отметим, что полный список трудов Елизаветы Андреевны состоит из 12 статей, в 6 из которых она является первым автором. То есть, диссертационная работа иллюстрирует лишь компактную часть деятельности Елизаветы Андреевны за время обучения в университете и в аспирантуре.

Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне, и соответствует требованиям

пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а Санженикова Елизавета Андреевна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв подготовил:

Доктор физико-математических наук (1.3.17 - физико-математические науки) Глебов Евгений Михайлович,

Заведующий лабораторией фотохимии

ФГУБН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН

Глебов Евгений Михайлович

07.08.2026 г.

630090, ул. Институтская, 3,

Новосибирск, Российская Федерация

Тел.: +7(383)333-2385

Адрес электронной почты: glebov@kinetics.nsc.ru

Отзыв обсужден и утвержден на заседании физико-химического семинара ИХКГ СО РАН, протокол заседания № 2077 от 23 июля 2026 г.

Председатель заседания, доктор химических наук



— Н.Э. Поляков

Согласен на обработку персональных данных.



/Е.М. Глебов/

Подписи Е.М. Глебова и Н.Э. Полякова заверяю.

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

к.ф.-м.н.



/А. П. Пыряева/