

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу **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»**, представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация Е. А. Санженаковой «Координационные соединения Eu(III), Tb(III) и Gd(III) с производными изотиазола и 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» посвящена одному из активно развивающихся направлений неорганической и координационной химии — комплексообразованию с лантанидами — молекулам, обладающие эффективными оптическими характеристиками. Комплексы лантанидов(III) демонстрируют уникальную люминесценцию с узкими монохроматическими полосами, большим стоксовым сдвигом, высокой цветовой чистотой и длительными временами жизни возбужденных состояний. Эти характеристики широко используются в различных областях — от излучающих слоев в материалах OLED, флуоресцентных чернилах, лазерах до биовизуализации в биологии и медицине. Однако, несмотря на востребованность данных соединений, синтетические аспекты остаются сложными, требуют различных подходов для получения монокристаллов и однозначного установления строения комплексов. Кроме этого, диссертант в своей работе в качестве лигандов использует малоизученные производные амбидентатного лиганда изотиазола, что делает в целом диссертационное исследование целесообразным и **актуальным**.

Объектами исследования выступили новые координационные соединения европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с производными изотиазола — 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислот, а также производных 1,10-фенантролина / 2,2'-бипиридина. Структуры координационных соединений разрешены прямым методом —

рентгеноструктурным анализом. Характеризация свойств новых комплексов проводилась набором физико-химических (спектры диффузного отражения, фотолюминесценция, электропроводность, спектры поглощения) и биологических методов (цитотоксическая активность). В связи с этим достоверность полученной информации о новых соединениях не вызывает сомнений.

Научная новизна работы характеризуется следующими моментами:

- 1) Разработаны методики синтеза новых 27 соединений Eu(III), Tb(III), Gd(III), для большинства из которых установлено строение прямым методом РСА;
- 2) 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 карбоксильной группы; а также тридентатная координация двумя атомами кислорода карбоксильной группы и атомом азота изотиазольного цикла. При этом соотношение реагентов определяет полимерность/ядерность будущих комплексов;
- 3) Детально изучены фотолюминесцентные 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 $[Ln_2(phen/bipy)_2(H_2O)_2(L^2)_6]$. Изучение растворимости и устойчивости этих комплексов в этаноле показало, что образующиеся формы стабильны в течение 48 часов;
- 4) Для растворимых биядерных комплексов изучена цитотоксическая активность на клеточной линии карциномы гортани человека (Hep2) и неопухолевой 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

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.

Степень достоверности и апробация результатов

Согласованность и воспроизводимость представленных в работе экспериментальных данных, полученных с использованием набора различных физико-химических методов анализа, свидетельствует о достоверности проведенного исследования. 3 Публикации в международных рецензируемых журналах, а также представление результатов на 8 научных конференциях российского и международного уровня служат дополнительным подтверждением достоверности изложенных в диссертации данных.

Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 55 рисунков, 8 схем и 9 таблиц. Написана стилистически грамотным научным языком. Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы и приложений. Введение содержит обоснование актуальности и степень

разработанности темы исследования, выбор объектов исследования, включая формулировку цели и задач работы, научную новизну и практическую значимость, а также основные положения, выносимые на защиту. В первой главе проведен обзор научной литературы по известным координационным соединениям лантанидов с олигопиридинами и производными изотиазолов. Проведен статистический анализ публикационной активности, показывающий неизменный исследовательский интерес к данному вопросу за последние четверть века. Детально рассмотрены возможности конструирования комплексов с различными лигандами и их определяющая роль в реализации оптических эффектов. В заключении сформулирована целесообразность выбранного исследования. В главе 2 «Экспериментальная часть» представлены реактивы, синтез и оборудование для идентификации новых комплексов – элементный анализ, ИК-спектроскопия, РСА и программы для установления типов координационных полиэдров. Достаточно подробно описаны характеристики физико-химических методов исследования – фотолюминесценции (включая определение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции) и электропроводности. Представлены экспериментальные данные по изучению цитотоксической активности на клеточных линиях человека Нер2 (клетки карциномы гортани) и MRC-5 (неопухолевые клетки фибробластов легких).

Глава 3 посвящена синтетическим особенностям, структурным, физико-химическим, оптическим и биологическим характеристикам новых соединений. Она логично разделена на несколько разделов. В первом представлены методики синтеза, данные о молекулярных и кристаллических структурах и обсуждение результатов физико-химических методов исследования новых координационных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с производными изотиазола – 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотами, а также с 1,10-фенантролином (phen), 2,2'-бипиридином (bipy) и их диметилзамещенными производными. Диссертантом достаточно подробно разбираются структурные

особенности типов координации гетероатомов в циклах изотиазола, детерминируемая соотношением реагентов и наличием второго лиганда. Во втором разделе представлены результаты фотолюминесцентных свойств комплексов – для поликристаллических образцов детально описаны спектры диффузного отражения, возбуждения и излучения люминесценции, а также данные о квантовых выходах и временах жизни возбужденных состояний. Отмечено, что для комплексов Tb(III) наблюдаются самые высокие квантовые выходы (12-24%%), причем времена жизни люминесценции наиболее высокие для полимерных соединений. В разделе изучение растворимости и стабильности комплексов методами кондуктометрии и оптической спектроскопии (спектры поглощения в ультрафиолетовом диапазоне света) в растворе этанола показано, что комплексы с HL^2 и phen / bipy обладают незначительной растворимостью в этаноле с сохранением эмиссии при облучении светом, что говорит об отсутствии тушения фосфоресценции растворителем. Заключительная часть главы 3 посвящена изучению *in vitro* цитотоксической активности лигандов и комплексов. В результате проведенных экспериментов был подобран кандидат для биовизуализации – комплекс **23** $[Tb_2(bipy)_2(H_2O)_2L^2_6]$, не проявляющий цитотоксичности в выбранном диапазоне концентраций.

В разделе «Заключение» сделаны выводы, которые согласуются с основными достижениями диссертационного исследования.

Список литературы представлен 185 источниками, включая источники 2026 года. В диссертации также имеется приложение, содержащее таблицы и рисунки.

Оценивая диссертационную работу Санжениковой Елизаветы Андреевны в целом, по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне и вносит существенный вклад в координационную химию в части структурных данных, оптических характеристик, цитотоксических свойств комплексов на основе РЗЭ.

Принципиальных замечаний по диссертации нет. Однако следует обозначить некоторые *вопросы и пожелания* по представленной работе:

- 1) Почему для комплексообразования были выбраны РЗЭ – Tb, Eu и Gd? Возможно, целесообразно было выбрать комплексообразователи, проявляющие оптическую активность в разных диапазонах свечения?
- 2) Для ряда соединений, например, **4, 5, 10, 11, 16, 17, 18** и др. присутствуют их двойники с добавлением «а», что приводит к небольшой путанице при прочтении. Чем они отличаются друг от друга и почему РСА проведен для форм с «а»?
- 3) Почему для группы соединений **4-6**, получаемых однотипным способом, для комплекса **5** выход значительно ниже, чем для двух других; чем это можно объяснить?
- 4) Элементный анализ для серы в ряде комплексов (4, 5, 7, 9, 12, 16а ...) сильно отличается между расчетными/вычисленными данными и значительно превышает допустимый порог соответствия. С чем это связано?
- 5) Рисунки 3 и 30 (на мой взгляд) являются дублирующими, поскольку анализируемые лиганды являются близкими друг другу. Достаточно было привести только один рисунок 30.
- 6) В подписи к рисунку 39 «π-Стэкинг (а) и нековалентные Cl-Cl взаимодействия (б)...» скорее нужно было показать пунктиром взаимодействие между атомами хлора.
- 7) Чем можно объяснить наиболее высокие времена жизни люминесценции для полимерных соединений?
- 8) В П.3.3 диссертант обозначает растворимость комплексов в различных биосовместимых растворителях, однако исследование проводится только в растворе этанола. Была ли исследована устойчивость в физиологическом растворе/фосфатном буфере и если да, то насколько комплексы остаются стабильными?

В работе встречаются опечатки: с. 28 - нитрато-группы, литературные источники 122, 124 - J Struct Chem. – отсутствуют точки в сокращении журнала.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции от 16.10.2024 г.), а ее автор Санженакова Елизавета Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:
Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт общей и
неорганической химии имени
Н.С. Курнакова РАН»
Луценко Ирина Александровна

17.08.2026 г.

Контактные данные:
Тел.: 8(925)6322939, e-mail: irinalu05@rambler.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:
119071 Москва, Ленинский пр., д.31.
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

17.08.2026

