

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 02 декабря 2025 г. № 24

О присуждении Арсенову Михаилу Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов» по специальности 1.4.8. (химия элементоорганических соединений) принята к защите 26 сентября 2025 года (протокол заседания №13) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1. Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Арсенов Михаил Анатольевич, «03» марта 1998 года рождения,

В 2021 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории π -комплексов переходных металлов и Лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных

соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель - доктор химических наук, Логинов Дмитрий Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория π -комплексов переходных металлов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией,

Борщев Олег Валентинович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники, заведующий лабораторией,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск, в своем положительном отзыве, подписанном Ивановым Андреем Викторовичем, доктором химических наук, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», (заключение составлено Львовым Андреем Геннадьевичем, доктором химических наук,

заведующим Лабораторией фотоактивных соединений) указала, что диссертационная работа Арсенова Михаила Анатольевича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Арсенов Михаил Анатольевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений. Работа Арсенова М.А. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: МГУ, СПбГУ, Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), ИОХ РАН (г. Москва), ИМХ РАН (г. Нижний Новгород), ИрИХ СО РАН (г.Иркутск), ИОС УрО РАН (г. Екатеринбург), НИОХ СО РАН (г. Новосибирск).

Соискатель имеет 8 опубликованных работ по теме диссертации в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Диссертационное исследование представлено на 8 Всероссийских и Международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Molotkov A. P. Effect of Cp-Ligand Methylation on Rhodium (III)-Catalyzed Annulations of Aromatic Carboxylic Acids with Alkynes: Synthesis of Isocoumarins and PAHs for Organic Light-Emitting Devices / A. P. Molotkov, **M. A. Arsenov**, D. A. Kapustin, D. V. Muratov, N. E. Shepel', Y. V. Fedorov, A. F. Smol'yakov E. I. Knyazeva, D. A. Lypenko, A. V. Dmitriev, A. E. Aleksandrov. E. I. Maltsev D. A. Loginov // ChemPlusChem. – 2020. – V. 85. – № 2. – P. 334-345.

2. **Arsenov M. A.** Recent advances in the synthesis of isocoumarins and polyaromatic hydrocarbons for photoactive materials / M. A. Arsenov, D. A. Loginov // *INEOS OPEN*. — 2021. — V. 4. — P. 133-139.
3. **Arsenov M. A.** Synthesis of isocoumarins and PAHs with electron-withdrawing substituents: impact of the substituent nature on the photophysical behavior / M. A. Arsenov, Y. V. Fedorov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov // *Dyes and Pigments*. — 2022. — V. 206. — P. 110653.
4. **Arsenov M. A.** Tandem C–H Annulation Reaction of Benzaldehydes and Aminobenzoic Acids with Two Equivalents of Alkyne toward Isocoumarin-Conjugated Isoquinolinium Salts: A Family of Organic Luminophores / M. A. Arsenov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2023. — V. 88. — № 13. — P. 9360-9371.
5. Kharitonov V. B. Facile two-step synthesis of isoquinolones from benzoic acids and alkynes and their comparative photoluminescent study vs isocoumarins / V. B. Kharitonov, **M. A. Arsenov**, A. A. Danshina, D. A. Loginov // *INEOS OPEN*. — 2023. — V. 6. — № 1. — P. 10-15.
6. Fedina E. S. Synthesis and photophysical activity of 6-substituted isocoumarins / E. S. Fedina, **M. A. Arsenov**, K. L. Isakovskaya, D. V. Muratov, D. A. Loginov // *Mendeleev Communications*. — 2024. — V. 34. — № 1. — P. 107-109.
7. **Arsenov M. A.** Step-by-step synthesis of unsymmetrically substituted pyranoisocoumarins from terephthalic acid / M. A. Arsenov, A. V. Semenikhin, D. A. Loginov // *INEOS OPEN*. — 2025. — V. 8. — P. 37-39.
8. **Арсенов М. А.** Синтез и фотофизические свойства изокумаринов / М. А. Арсенов, Д. А. Логинов // *Успехи химии*. — 2025. — Т. 94. — № 7. — С. 1-39.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. **Асаченко А.Ф.**, д.х.н., заведующего лабораторией органического катализа ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева; 2. **Свистуновой И.В.**, д.х.н., профессора Департамента химии и материалов Института наукоемких технологий и передовых материалов ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»; 3. **Федоренко Е.В.**, д.х.н.,

ведущего научного сотрудника лаборатории светотрансформирующих материалов ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук; 4. **Данилкиной Н.А.**, к.х.н., доцента кафедры органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»; 5. **Зайцева К.В.**, д.х.н., ведущего научного сотрудника кафедры органической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Арсенова М.А. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической и фундаментальной значимостью, научной новизной. В диссертационной работе установлено влияние природы циклопентадиенильного лиганда, а также растворителя и окислителя на селективность образования изокумаринового и нафталинового каркаса в родий-катализируемых реакциях С-Н активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами. Исследование является важным вкладом в элементоорганическую и органическую химию, а также металлокомплексный катализ. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. — химия элементоорганических соединений (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. Автор констатирует, что замена растворителя о-ксилола на ДМФА приводит к повышению селективности по изокумаринам, но не объясняет, почему это происходит.
2. Увеличение интенсивности спектра испускания изокумарина **3oa** в смесях ТГФ/Н₂О при повышении содержания воды от 90% до 99%, представленное на Рисунке 1, автор связал с образованием димеров или более протяженных агрегатов. На мой взгляд, структура спектра не изменилась, положение максимумов полос люминесценции осталось прежним, следовательно, доказательств образования димеров не приведено. Увеличение

интенсивности в случае АІЕ часто объясняют уменьшением вращения фенильных колец, это основной канал безызлучательной дезактивации возбужденного состояния одиночной молекулы. Следовательно, квантовый выход люминесценции возрастает.

4. Почему в случае несимметричных алкинов наблюдается представленная продуктоселективность и наблюдалось ли образование изомерных продуктов в реакциях С-Н активации/аннелирования ароматических кислот с алкинами?

5. При изучении фотофизических свойств изокумарина **3oa** (Рис. 1) было показано, что уменьшение содержания воды с 99 до 90% в системе вода/ТГФ приводит к существенному снижению интенсивности флуоресценции, тогда как дальнейшее увеличение в системе процента THF практически не влияет на интенсивность. Принимая во внимание предполагаемый АІЕ механизм флуоресценции для изокумарина **3oa**, как можно объяснить наблюдаемую зависимость?

6. При помощи квантово-химических расчетов показано, что в соединении **16qxd** граничные орбитали разнесены по разным несопряженным фрагментам молекулы (ВЗМО – на изокумарине, НСМО – на изохинолиниевом катионе). Может ли фотоиндуцированный перенос электрона (РЕТ) рассматриваться в этом случае как причина гашения флуоресценции?

7. Структуры родиевых катализаторов отличаются не только типом циклопентадиенильного лиганда (Cr^* vs. Cr), но и Hal (Cl vs. I), что также должно влиять на каталитическую активность.

8. В чем разница в образовании продуктов **4hf** на Схеме 3 («0 %» vs. «-%»)?

9. В чем принципиальное отличие селективности реакции с близкими по своим электронодонорным свойствам альдегидами **15** и **15m** (Схема 14 vs. Таблица 1)?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что д.х.н. Третьяков Е.В., д.х.н. Борщев О.В. и сотрудники Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» являются крупными специалистами в области химии фотоактивных соединений, элементоорганической и органической химии, а также металлокомплексного катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны подходы к использованию циклопентадиенильных комплексов родия в синтезе широкого круга ценных органических соединений, способных проявлять перспективные фотофизические свойства.

Установлено, что природа циклопентадиенильного лиганда, а также заместителей в промежуточных комплексах родия оказывает непосредственное влияние на селективность образования изокумаринового и нафталинового каркаса в реакциях ароматических кислот с алкинами.

Предложены подходы к увеличению эффективности и селективности каталитических реакций путем варьирования растворителя и окислительной добавки. **Разработан** простой одностадийный подход к синтезу соединений донорно-акцепторного типа, перспективных для использования в качестве светоиспускающих материалов, основанный на каскадной родий-катализируемой реакции С-Н активации/аннелирования бензальдегидов и аминокислот с интернальными алкинами. **Установлен** механизм каскадной реакции сочетания бензальдегидов и аминокислот с алкинами и **определены** способы управления ее селективностью в синтезе изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей, индениминов и индениламинов.

Новизна полученных результатов в области элементоорганической химии заключается в определении взаимосвязи между структурой комплексов родия и селективностью катализируемых ими реакций. Впервые на широком круге субстратов была продемонстрирована ключевая роль метильных групп в циклопентадиенильном лиганде комплекса родия на

образование изокумаринов или нафталинов в реакциях сочетания бензойных кислот с ацетиленами. Детально исследован механизм родий-катализируемых реакций сочетания ароматических соединений, содержащих карбоксильную группу, с алкинами, и определены основные факторы, влияющие на их эффективность и хемоселективность. Установлено, что в случае гетроциклических карбоновых кислот основным путем деактивации катализатора является образование стабильных хелатных координационных комплексов родия. Впервые было показано, что комплексы родия могут быть использованы в синтезе таких практически значимых органических соединений как пираноноизокумарины, антрацены и изокумарин-замещенные изохинолиниевые катионы. Таким образом, представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений в областях исследования: 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что была установлена закономерность между природой циклопентадиенильного лиганда в комплексах родия и их селективностью в реакциях C-H активации. На основании данных DFT-расчетов обнаружено, что процесс обратимого фотохимического раскрытия изокумаринового кольца может являться основной причиной безызлучательной релаксации, а также найдены возможные пути стабилизации изокумаринов в возбужденном состоянии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в разработке высокоэффективных металл-катализируемых подходов к селективному синтезу фотоактивных органических соединений из легкодоступных исходных прекурсоров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ и подтверждения строения полученных соединений, а также изучения их свойств были использованы современные

методы физико-химического анализа: спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрия электронного удара (MS-EI), масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия и элементный анализ. Полученные экспериментальные данные получены с использованием современного научного оборудования, согласуются с литературными источниками и являются полностью достоверными;

теория построена на известных фактах, полученных экспериментальных зависимостях, данных компьютерного моделирования и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных современным методам синтеза изокумаринов и изучению их фотофизических свойств, который был проведен в литературном обзоре;

использованы известные подходы и методы обработки и интерпретации экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам;

установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, изучении фотофизических свойств полученных соединений, а также в анализе и подготовке к публикации полученных результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Вы судите о раскрытии изокумаринового цикла при фотовозбуждении на основании удлинения связи углерод-кислород. А насколько механизм этого раскрытия сложен и пробовали ли Вы его рассчитать квантово-химическими методами?
2. Какова была Ваша цель при исследовании фотофизических свойств? У Вас есть один замечательный пример с отличной люминесценцией, а есть другие,

которые гораздо хуже. Можно ли было в таком случае провести предварительный скрининг с помощью тех же квантово-химических расчетов и после этого уже синтезировать лишь целевые соединения с перспективными фотофизическими свойствами?

3. Вы экспериментально наблюдали, комплексы Rh(I) с координированными изокумаринами, изображенные на схеме с механизмом реакции, или может быть встречали такие примеры в литературе?

4. С Вашей точки зрения, проблема с акцепторными заместителями в субстрате связана именно с тем, что их окислить не удастся или все-таки с тем, что сама C-H активация идет плохо? И в чём заключается положительное влияние ДМФА?

5. Каким образом Вы оцениваете энергию между синглетным и триплетным состоянием? Вероятно, чтобы оценивать надёжно такие небольшие значения энергии, уровень теории должен быть существенно выше.

6. Вы в самом начале обсуждали селективность между образованием изокумарина и нафталина, и целенаправленно шли именно к получению изокумаринов, однако нафталины также выглядят вполне перспективными фотоактивными молекулами. Могут ли быть использованы разработанные Вами подходы для селективного синтеза именно тетразамещенных нафталинов?

7. Если в Вашей реакции использовать донорно-акцепторный ацетилен, то будет ли в этом случае достигаться региоселективность и приведет ли это к повышению квантовых выходов?

8. Какие растворители Вы используете при измерении квантовых выходов? Это происходит в одних и тех же растворителях или в разных? И каково влияние растворителя на величину квантового выхода в данных системах?

9. Вы отметили, что в случае с третбутильным объёмным заместителем происходит инверсия селективности. Какова природа этого явления, и как Вы поняли, что третбутильный заместитель находится именно в таком положении?

10. В начале своего доклада Вы отмечали, что изокумарины гораздо менее изучены, чем кумарины. По итогам проделанной Вами большой работы, как Вы считаете, есть ли области применения производных изокумаринов, где бы они превосходили по своим свойствам кумарины?

11. Реакции с участием ацетата меди (II) в качестве окислителя идут в инертной атмосфере или нет? И во что в конечном счете переходит сама медь?

12. В одной из Ваших реакций с участием трех эквивалентов меди образуются имины. Как Вы выделяли потом продукт из этой смеси, потому что известно, что медь может координировать азотсодержащие соединения?

Соискатель Арсенов М.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. В своей работе мы не ставили перед собой задачу посчитать полностью механизм раскрытия и поэтому ограничились предположением, что такой процесс может оказывать влияние на дестабилизацию возбужденного состояния, приводящую к увеличению безызлучательных потерь энергии. При этом в литературе есть несколько примеров, где такой фотохимический процесс наблюдался экспериментально.

2. Да, мы проводили предварительный скрининг в том случае, когда планировали создавать донорно-акцепторные системы с минимальной разницей между энергиями первых синглетного и триплетного возбужденных состояний. И, как раз, эти предварительные исследования показали, что использование альдегидов с акцепторными группами этому способствует. Поэтому в итоге мы стремились получить эти целевые соединения, но возникла проблема с тем, что при замене донорных групп на акцепторные изменяется хемоселективность реакции и целевые соединения либо вовсе не образуются, либо получаются с низкими выходами.

3. В ходе данной работы в случае родия мы экспериментально не наблюдали таких комплексов, однако в литературе известны примеры их рутениевых аналогов. Для родия точно известны комплексы с α -пиронами.

4. На самом деле, в данном случае, увеличение акцепторных способностей заместителей должно негативно сказываться и на стадии С-Н активации, и на стадии окисления этих комплексов. Но при этом тут можно отметить, что в ряде случаев мы наблюдали не просто увеличение эффективности реакции за счет улучшения протекания С-Н активации, а смену селективности с образованием изокумариновых производных вместо нафталиновых. А роль ДМФА, в первую очередь, заключается в увеличении полярности среды, которое приводит к увеличению растворимости окислителя. Кроме того, есть предположение, что полярный растворитель стабилизирует переходные состояния в окислительно-восстановительных процессах, и поэтому они протекают легче, чем в случае неполярного о-ксилола.

5. Разница в энергии оценивалась методом TD-DFT расчетов. Мы использовали B3LYP/6-31G(d), поскольку в литературе этот уровень теории наиболее часто используется для такого рода расчетов. Кроме того, на предварительных этапах работы мы пытались использовать более высокий уровень расчета, но каких-то принципиальных изменений в тенденциях мы не заметили, поэтому ограничились наименее времязатратным методом расчёта.

6. В ходе оптимизации мы старались оптимизировать как получение изокумаринов, так и нафталиновых производных. И в ряде случаев нам это удалось. Например, при реализации постадийного подхода к синтезу окта-замещенных антраценов, на первой стадии нами были селективно синтезированы именно нафталины.

7. Региоселективность будет сильно зависеть от природы алкина в следствие двух различных факторов. В первую очередь это электронный фактор. Обычно акцепторный заместитель идет в положение 3 изокумаринового каркаса, а донорный – в положение 4. В случае с арил,алкил-замещенными ацетиленами такая реакция обычно идет с высокой региоселективностью. Однако, если это, допустим, два арильных

заместителя, то селективность, скорее всего, будет хуже. Стерический фактор может также значительно влиять на региоселективность.

8. В большинстве случаев мы проводили измерения квантовых выходов в одном и том же растворителе – дихлорметане. В ряде случаев на первом этапе работы было проведено исследование в ацетонитриле. Также на отдельных примерах для каждого этапа работы было произведено изучение влияния растворителя на люминесценцию и было показано, что для молекул с основными переходами π - π типа, растворитель не оказывает влияния на максимумы испускания, а вот в случае молекул с переносом заряда мы наблюдали батохромные сдвиги. Кроме того, в ряде случаев природа растворителя также оказывает влияние на квантовые выходы, например, в экспериментах с добавками воды, что связано с эффектом агрегационно-индуцированной эмиссии.

9. Известно, что обычно арильный заместитель идет в положение 3, а алкильный в положение 4 и это контролируется электронным фактором. Мы предполагаем, что в случае третбутильной группы смена региоселективности происходит на стадии внедрения алкина из-за ее большого объема. При координации подход алкина объемной группой к арильному кольцу бензойной кислоты оказывается стерически невыгодным, в результате чего мы наблюдаем образование только обратного региоизомера. Экспериментально это было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа для одного из полученных продуктов.

10. На счет того, будут они лучше или нет, сказать очень сложно. Но, в принципе, практически все те же самые области применения, которые известны для кумаринов, так или иначе потенциально доступны и для изокумариновых производных. В начале своего доклада я как раз говорил о том, что в литературе уже есть ряд успешных примеров использования изокумаринов в качестве светоиспускающих материалов, в том числе в OLED-технологиях.

11. Реакции могут идти как в инертной атмосфере, так и на воздухе. И даже известны примеры, когда кислород воздуха используется в качестве окислителя в данных процессах. В свою очередь медь восстанавливается до Cu(I) , а дальше она диспропорционирует до Cu(0) и Cu(II) , то есть, в конечном счёте, мы наблюдаем выпадение рыжего осадка металлической меди в реакционной смеси.

12. При выделении мы сначала избавляемся от осадка меди при помощи центрифугирования, после чего проводятся экстракция и колоночная хроматография, в результате чего мы полностью отделяемся от соединений меди и получаем чистые органические продукты.

На заседании 02 декабря 2025 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых доступных металл-катализируемых подходов к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов и полиароматических углеводородов, обладающих перспективными свойствами для практического применения, присудить Арсенову М.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 23, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета 24.1.161.01
д.х.н.

Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна

02 декабря 2025 г.

