

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Павлова Дмитрия Игоревича
«Металл-органические координационные полимеры на основе
производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и
функциональные свойства»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) выступают перспективными соединениями, которые находят свое применение в области сенсорики, хранения и/или разделения газов, катализа, нанесения люминесцентных меток. Такие соединения способны проявлять уникальные физико-химические и структурные характеристики – эффективную фотолюминесценцию (ФЛ), сорбционные свойства и сенсорный отклик на различные ионы и малые, в том числе органические, молекулы. Одним из преимуществ данных материалов выступает возможность варьирования структуры МОКП и, соответственно, их функциональных свойств. Однако, для целенаправленного дизайна и получения материалов с заданными свойствами необходимы систематические исследования строения и характеристик, и сопутствующая разработка синтетической методологии МОКП. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Павлова Дмитрия Игоревича не вызывает сомнений. Целью работы выступала разработка подходов к синтезу люминесцентных МОКП на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию вредных веществ. В задачи, которые необходимо было решить соискателю, входил весь спектр синтетических и физико-химических исследований: синтез, кристаллизация, исследования физико-химических свойств, исследование люминесценции, в том числе в присутствии различных веществ и квантовохимические расчеты. Цель работы, поставленные задачи и методы исследования, а также результаты научно-квалификационной работы

полностью соответствуют п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п. 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные»; п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Научная новизна диссертационной работы Павлова Д.И. заключается в разработке синтетических методик, установлении кристаллической структуры и топологии МОКП, обнаружении сенсорного отклика ряда полученных материалов на различные вредные вещества, получении новых данных о механизмах взаимодействия избранных аналитов, в частности аммиака, госсипола и катионов металлов с МОКП. Полученные фундаментальные знания о механизмах сенсорного отклика, а также о структуре и физико-химических свойствах МОКП определяют высокую **теоретическую значимость** диссертации. **Практическая значимость** диссертационной работы Дмитрия Игоревича заключается в разработке серии люминесцентных координационных полимеров, обладающих сенсорным откликом на амины, аммиак с рекордно низким пределом обнаружения; откликом на ионы алюминия и галлия в водных растворах; а также люминесцентным откликом на госсипол, что позволило автору продемонстрировать возможность непосредственного практического использования полученных материалов для выявления поддельных образцов подсолнечного масла. Для достижения поставленной цели и решения задач диссертационного исследования автором использовался современный комплекс физико-химических методов, включая рентгеновские методы, термический анализ, ИК-спектроскопию, ЯМР, элементный анализ и методы люминесцентной спектроскопии, в том числе с временным разрешением. Представленный комплексный подход, а также апробация результатов работы на международных научных конференциях и независимая оценка экспертных

коллегий высокорейтинговых рецензируемых издательств определяют высокую **достоверность** представленной диссертационной работы.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 132 страницах, содержит 79 рисунков, 7 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, включающего 264 наименования (большинство из которых – престижные зарубежные современные журналы) и приложений.

Во **введении** к диссертационной работе Дмитрия Игоревича сформулирована актуальность и выбор темы исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень разработанности темы исследования, поставлены цель и задачи работы. В данном разделе также изложены методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследований, апробация работы, данные о публикациях, соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия и указан личный вклад автора.

Литературный обзор диссертации Павлова Дмитрия Игоревича состоит из трех частей, посвященных дизайну, структуре и свойствам люминесцентных металл-органических координационных полимеров, их областям применения и обсуждению имеющихся в литературе данных о МОКП на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Литературный обзор хорошо структурирован и позволяет читателю ознакомиться с современным состоянием исследований в области металл-органических координационных полимеров и их функциональных свойств. Литературный обзор завершается заключением, где сделан вывод о необходимости систематического исследования МОКП на основе 2,1,3-бензоксадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола и сформулирована мотивация к диссертационному исследованию.

Вторая глава диссертационной работы представляет собой экспериментальную часть и содержит перечень используемых реагентов и растворителей, подробное описание оптимальных условий синтетических

экспериментов и необходимые первичные данные характеристики соединений, в частности результаты элементного анализа, РФА, ЯМР, ИК спектроскопии. Далее следует раздел с описанием используемого приборного парка и физико-химических методов, подробно описаны физико-химические методы характеристики и использованные рентгеновские методы. В следующем разделе представлены вычислительные детали и используемое программное обеспечение. Завершается глава разделом с описанием протоколов по люминесцентному детектированию различных вредных соединений.

Третья глава диссертации содержит пять разделов, каждый посвящен синтезу и исследованию МОКП одного типа. *Первый раздел* третьей главы диссертационной работы описывает синтез, структуру и функциональные свойства координационного полимера циркония(IV) с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом (МОКП-1). Автором был получен аналог МОКП семейства UiO-68, который обладает схожей структурой, с 2,1,3-бензоксадиазолом внутри пор каркаса. Это позволяет полученному соединению проявлять уникальные люминесцентные свойства и сенсорный отклик на амины/аммиак. Можно отметить, что соискателем в данной части работы проведено систематическое исследование влияния условий синтеза на структуру и свойства продукта. В частности, в работе представлены убедительные данные об использовании L-пролина в качестве наиболее эффективного модулятора – это позволило получить образец с самой высокой удельной площадью поверхности. Далее в работе представлены данные об исследовании люминесцентного отклика полученного МОКП-1 на амины и аммиак, продемонстрированы рекордно низкие пределы обнаружения, а с помощью квантовохимических расчетов предложен механизм изменения люминесценции при взаимодействии с аммиаком.

Второй раздел третьей главы диссертационной работы посвящен синтезу, изучению структуры и люминесцентных свойств координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом и ди(имидазол-1-ил)метаном (МОКП-2). Отличительной особенностью полученного соединения

выступает уникальная топология каркаса, не встречавшаяся ранее в структуре МОКП. Автором были исследованы фотолюминесцентные свойства МОКП-2, показан квантовый выход фотолюминесценции 19%.

Третий раздел третьей главы диссертационной работы посвящен синтезу, исследованию структуры и свойств координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и 4,4'-бифенил дикарбоновой кислотой (МОКП-3). Структура данного МОКП представлена взаимопроросшими отдельными слоями, связываемыми слабыми СН-π взаимодействиями между молекулами 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола. Для суспензий данного соединения автором был обнаружен сенсорный отклик на катионы Al^{3+} , причем селективность достаточно высока, даже в присутствии других катионов металлов. Эксперименты по флуорометрическому титрованию позволили продемонстрировать предел обнаружения Al^{3+} с помощью МОКП-3 0.12 мкМ, что является одним из наименьших значения представленных в литературе. Далее соискателем была продемонстрирована возможность практического применения МОКП-3 для определения содержания Al^{3+} в водопроводной воде и оценке влияния присутствия других соединений в образце. В конце раздела предложен механизм сенсорного отклика, заключающийся во взаимодействии катионов Al^{3+} с атомами азота 2,1,3-бензотиадиазола.

Четвертый раздел третьей главы диссертационной работы содержит данные о синтезе, структуре координационного полимера Cd(II) с 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и ди(п-карбоксифенил)сульфоном (МОКП-4). Структура данного полимера содержит крупные цилиндрические полости, которые в свежеполученном соединении заняты неупорядоченными молекулами растворителя, однако, данные полости закрыты лигандами 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, что не позволяет проникать внутрь катионам металлов. Вследствие этого для данного производного не обнаружено сенсорного отклика на катионы. Однако, соискателем было найдено другое, не менее интересное применение полученного МОКП-4 – возможность

люминесцентного детектирования госсипола – токсичного вещества, содержащегося в хлопке. Предел обнаружения госсипола составил 0.65 мкМ. В качестве механизма тушения люминесценции МОКП-4 госсиполом соискателем рассмотрен акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона.

Пятый раздел третьей главы диссертационной работы посвящен синтезу, изучению структуры и свойств координационного полимера Cd(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазолом и ди(п-карбоксифенил)сульфоном (МОКП-5). МОКП-5 кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе P-1. Независимая часть МОКП-5 содержит восемь катионов Cd²⁺. Кроме того, в ней содержится пять кристаллографически независимых лигандов и восемь анионов с небольшими конформационными различиями. Таким образом, структура данного МОКП содержит уникальный 13-связный строительный блок. Автором были исследованы сорбционные свойства полученного каркаса и показано, что объем пор составил 0.222 см³/г, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Кроме того, для данного МОКП соискателем был обнаружен сенсорный отклик на катионы Ga³⁺ с пределом обнаружения 1.1 мкМ. Также был исследован отклик МОКП-5 на госсипол и антибиотики. Соединение продемонстрировало отклик люминесценции на присутствие госсипола, причем отклик наблюдался даже при очень низких концентрациях, рассчитанный предел обнаружения составил 0.20 мкМ. Кроме того, диссертантом была показана возможность определения госсипола в реальных образцах подсолнечного масла, что безусловно, является выдающимся практически-важным результатом диссертационной работы.

Таким образом, совокупность полученных диссертантом данных позволяет сделать заключение, что полученная и исследованная серия МОКП является перспективной для флуорометрического определения ряда вредных веществ, а некоторые производные превосходят по пределам обнаружения имеющиеся в литературе аналоги. **Выводы** диссертации Павлова Дмитрия Игоревича основываются на полученных результатах, **достоверность которых не вызывает сомнений.**

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации содержит большой объем данных, хорошо структурирован и логично представлен, количество опечаток минимально, литературный обзор и обсуждение результатов хорошо отражают достижения соискателя, новизну, актуальность, высокую теоретическую и практическую значимость проведенных исследований.

В качестве **замечаний** к диссертационной работе можно выделить следующее:

1) В работе несколько размыто представлены принципы подбора аналитов к исследуемым МОКП, в частности, не совсем ясно, почему для детектирования аминов в работе использовался только МОКП-1 а не другие; для исследования сенсорного отклика на госсипол – МОКП-4 и МОКП-5; для МОКП-3 не исследовался отклик на катионы галлия. Кроме того, на мой взгляд, было бы логично исследовать сенсорные свойства МОКП-3 и МОКП-5 на ионы ртути, которые являются более токсичными, чем ионы алюминия и галлия. Есть ли у автора какие-либо соображения, структуры какого типа могли бы быть подходящими для дизайна люминесцентных сенсоров на те или иные соединения? В этой связи, также не совсем ясно, почему не исследовались сенсорные свойства МОКП-2.

2) В работе проводилась систематическая оптимизация синтетических условий для получения многих МОКП, однако, представлены данные лишь для изменения модулятора, а в синтетической части описаны наилучшие условия. На мой взгляд, было бы полезно представить (например, в приложениях) и «отрицательные эксперименты» с варьированием температуры, концентрации, растворителя, pH среды, соотношения реагентов. Эти данные, были бы полезны специалистам в области синтеза МОКП.

3) Наряду со спектрами возбуждения и ФЛ лигандов в твердом виде было бы полезно также и обсудить фотофизические характеристики лигандов в разбавленных растворах.

4) Для объяснения причин недостаточно высокого квантового выхода МОКП-1 автором было сделано предположение о влиянии внутреннего перепоглощения на фотофизику данного материала. Для проверки данной гипотезы были приготовлены изоструктурные «разбавленные» каркасы (МОКП-1а, МОКП-1б), в которых лиганд-производное 2,1,3-бензоксадиазола присутствует в виде небольшой добавки (10 % или 1 % соответственно). Хотелось бы более детального обсуждения полученных данных, а также сравнения с МОКП на основе 1,4-ди(п-карбоксифенил)-2,5-диметилбензола без добавки производного 2,1,3-бензоксадиазола. Также интересным, на мой взгляд, выглядел бы эксперимент по детектированию аминов с МОКП на основе 1,4-ди(п-карбоксифенил)-2,5-диметилбензола – это бы, возможно, позволило получить дополнительные экспериментальные данные, подтверждающие предложенный механизм детектирования аминов.

5) На стр. 63 указано, что «...молекула аммиака нарушает симметрию распределения электронной плотности, что приводит к большему разделению зарядов в возбужденном состоянии с последующим увеличением квантового выхода флуоресценции, что и наблюдается экспериментально» – такая формулировка не совсем корректна, поскольку в диссертации не представлены квантовые выходы МОКП-1 при добавлении аминов/аммиака. В данных экспериментах измерено изменение *интенсивности* люминесценции при добавлении аналитов, однако на квантовый выход влияет и поглощение, которое может также меняться при взаимодействии с амминами/аммиаком (о чем косвенно свидетельствуют данные о степени разделения зарядов для лиганда и аддукта с аммиаком).

6) На стр. 70 представлено обсуждение люминесцентных свойств МОКП-3, где делается предположение «...поскольку в спектре эмиссии МОКП-3 не наблюдается дополнительных полос, можно предположить процесс переноса заряда от лиганда к лиганду.» – на мой взгляд, было бы также уместно рассмотреть перенос *энергии* от лиганда к лиганду.

7) На рис. 63 представлен предположительный механизм тушения люминесценции МОКП-4 при добавлении госсипола, который заключается в переносе электрона с последнего на каркас. Поскольку, как было показано, уровни ВЗМО для исследуемых соединений близки (численных значений не представлено), на мой взгляд, возможен также и обратный перенос электрона с лиганда/каркаса на госсипол при фотовозбуждении.

8) На стр. 101 указано, что «Пористая структура МОКП-5 и наличие некоординированных донорных атомов азота в 2,1,3-бензотиадиазольных циклах позволяют предположить возможность взаимодействия катионов Ga^{3+} с поверхностью пор, что приводит к увеличению оптической плотности...» – это можно было бы продемонстрировать, представив спектры поглощения исследуемых суспензий при добавлении Ga^{3+} .

Указанные замечания **не снижают** качества и значимости диссертационной работы Павлова Дмитрия Игоревича, во многом носят дискуссионный характер и могут служить направлением для дальнейшего развития исследований соискателя и соавторов.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 6 статьях в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Кроме того, автором опубликованы тезисы 6 докладов на профильных международных и российских научных конференциях.

Таким образом, работа Павлова Дмитрия Игоревича на тему «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена доступным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. В работе решается задача синтеза и применения люминесцентных металл-органических координационных полимеров с сенсорным откликом на вредные вещества, что, безусловно, является ценным вкладом в химию координационных

соединений и материаловедение. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием выполненных синтетических и фотофизических экспериментов. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание исследования. По новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам представленная диссертационная работа **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор, Павлов Дмитрий Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия),

Старший научный сотрудник,

Заведующий лабораторией органической электроники

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

Тел. +7(383)3307387

e-mail: kazancev@nioch.nsc.ru

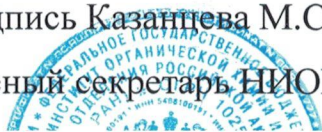


Казанцев Максим Сергеевич

14.05.2024

Подпись Казанцева М.С. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.



Бредихин Р.А.

« 14 » мая 2024 г.