

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы диссертационной работы Павлова Дмитрия Игоревича «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) являются объектами пристального внимания исследователей благодаря разнообразным свойствам, которые МОКП способны проявлять, что обуславливает широкие возможности их практического применения. МОКП находят свое применение в адсорбции газов и других субстратов, в гетерогенном катализе, в качестве сенсоров и датчиков для измерения физических параметров среды или обнаружения химических соединений. Важным преимуществом МОКП является возможность придания определенных свойств и их настройки за счет рационального использования органических лигандов и металлов.

В диссертационной работе Павлова Д.И. поставлена цель разработки методов синтеза люминесцентных МОКП на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с катионами переходных металлов, таких как Zn, Zr и Cd. В рамках поставленной цели соискателем синтезированы 3 новых лиганда, а именно 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазол, 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол и 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол. На основе этих лигандов синтезированы 7 новых МОКП и изучены их люминесцентные свойства, а также способность выступать в качестве люминесцентных сенсоров на катионы металлов или органические субстраты. Автором обнаружено, что ряд полученных МОКП проявляет люминесцентные отклики на катионы металлов или же на госсипол (токсичный полифенол). Кроме того, в рамках диссертации проведены исследования по определению фальсификации подсолнечного масла хлопковым маслом, содержащим госсипол, что имеет непосредственную практическую значимость.

При прочтении автореферата диссертации возникает несколько вопросов и замечаний, имеющих дискуссионный характер:

1. Первой задачей в рамках цели исследований являлся синтез производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, с которой автор, несомненно, справился судя по главе автореферата «Результаты и обсуждение». Однако, сама глава начинается с обсуждения структур и свойств полученных МОКП, а сами синтез самих лигандов не обсуждается. Кроме того, в автореферате отсутствует схематическое изображение самих лигандов, что затрудняет идентификацию структур МОКП.
2. В иллюстрациях структур МОКП следовало бы отдельно выделить структуру ядра, содержащего катион металла, масштабированным изображением для лучшей визуализации структуры всего координационного полимера.



3. На подписи рис.9 часть (б) опечатка. Очевидно, что график рисунка 9б относится к соединению МОКП-4, а не к МОКП-3.
4. Автором проведены исследования люминесцентной сенсорики полученных координационных полимеров к органическим аминам, катионам металлов и органическим субстратам, включая госсипол. Однако, непонятны причины, по которым автор выбрал те или иные субстраты для каждого из полученных им соединений. Так, для МОКП-1 была изучена сенсорики по отношению к аминам, для МОКП-3 и МОКП-4 к катионам металлов, а для МОКП-4 и МОКП-5 к госсиполу. А для МОКП-2 в автореферате диссертации отсутствует упоминание люминесценции в целом.
5. В ходе изучения люминесцентной сенсорики МОКП-3 автором выявлена селективность люминесцентного отклика по отношению к катионам  $Al^{3+}$ . Не уверен, что этот термин в данном случае уместен. Как следует из рисунка 6, к изменению интенсивности люминесценции (увеличению или уменьшению) приводит присутствие всех исследуемых катионов металлов. Отсюда непонятно какой будет интенсивность люминесценции при наличии в растворе нескольких катионов. Например, присутствие катионов алюминия приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции, а катионы хрома, меди, кобальта или никеля к ее уменьшению. Будет ли меняться интенсивность люминесценции при анализе раствора, содержащего все указанные выше катионы? Или же присутствие набора катионов будет приводить к усредненному значению интенсивностей, и как следствие интенсивность будет меняться не предсказуемо?
6. Автор постулирует, что МОКП-4 не проявляет отклика на исследуемые катионы металлов. При этом выдвинуто предположение, что отсутствие отклика может быть связано с отсутствием в структуре полимера открытых каналов и пор. В тоже время, из текста автореферата неясно есть ли такие каналы и поры в МОКП-3, который проявляет отклик на катионы металлов. Исходя из описания структуры МОКП-3, приведенной в автореферате, можно предположить, что упаковка полимера достаточно плотная, и в ней также могут отсутствовать необходимые «пустоты».
7. Для МОКП-5, показавшего лучший люминесцентный отклик на наличие госсипола, автором достаточно подробно обсуждаются возможные причины этого отклика. При этом обсуждение сводится к электронным эффектам, установленным различными методами. В тоже время, для лучшего представления было бы полезным изучить структурное взаимодействие госсипола с полимером. Является ли причиной такого взаимодействия нековалентное связывание? Какая природа этого связывания? И какие фрагменты полимера и госсипола способствуют взаимодействию?

Все указанные выше замечания и вопросы имеют рекомендательный, дискуссионный характер и отражают субъективное мнение автора отзыва. Хотел бы также подчеркнуть, что возникающие вопросы к данному исследованию лишь подчеркивают его актуальность, значимость и научный интерес. Диссертационная работа «Металл-органические



координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» по своей актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ No 842 от 24 сентября 2013 г.), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для неорганической химии, а её автор Павлов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия

07.06.2024

Кандидат химических наук по специальности 1.4.8 (02.00.08) – химия элементоорганических соединений

Стрельник И.Д.

с.н.с. лаборатории фосфорорганических лигандов

Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, +7 927-408-73-28, e-mail: igorstrel'nik@iopc.ru

Подпись Стрельника И.Д.  
Заверяю вед. документовед отг. ДИ  
Гузатуллина Л.И.  
" 7 " июня 2024 г.

