

## Отзыв

на автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

ПАВЛОВА Дмитрия Игоревича

«МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА»

по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Интерес к химии металл-органических координационных полимеров (МОКП), образованных координацией ионами металлов органических политопных лигандов, обусловлен перспективами их использования в качестве систем для хранения и разделения газов, катализа, измерения физических параметров среды (температуры, давления) или концентрации органических молекул и ионов металлов. Привлекательным свойством МОКП является возможность тонкой настройки их свойств под требующие решения задачи. Это достигается за счет использования подходящих строительных блоков как неорганической, так и органической природы. Использование органических лигандов соответствующей длины, геометрии и содержащих необходимые заместители позволяет получать МОКП с заранее известным строением (топологией) и сорбционными свойствами. В частности, востребованы люминесцентные металл-органические каркасы для детектирования взрывоопасных, токсичных и загрязняющих веществ. Использование люминесцентных МОКП для создания люминесцентных сенсоров позволяет сделать процесс распознавания близких по свойствам молекул селективным, быстрым и простым. В связи с этим, разработка новых люминесцентных МОКП, проявляющих селективный отклик люминесценции, является актуальной задачей.

Перспективным классом люминесцентных МОКП могут быть соединения, полученные с использованием специфических лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, которые обладают превосходными люминесцентными свойствами и являются амфолитами, то есть способны взаимодействовать как с электроноизбыточными, так и с электрононедостаточными частицами. Синтез и исследование таких люминесцентных МОКП представляет собой комплексную задачу, на решении которой в своей диссертационной работе сконцентрировался воспитанник химической школы Института неорганической химии им. А.В. Николаева РАН Дмитрий Игоревич Павлов. Цель диссертационной работы: разработка подходов к синтезу люминесцентных МОКП на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию вредных веществ.

В ходе проведенного исследования Дмитрием Игоревичем были разработаны подходы к синтезу уникальных люминесцентных МОКП. На основе 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола ( $H_2dcbod$ ) синтезирован первый пример люминесцентного МОКП, содержащего остатки 2,1,3-бензоксадиазола –  $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$ , и показана его способность к детектированию органических аминов и аммиака в воде с рекордно низкими пределами обнаружения. Для нового МОКП  $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$  найдена не встречающаяся ранее топология координационной сети  $\{3^3 \cdot 4^{18} \cdot 5^5 \cdot 6^2\}$ , а в структуре МОКП  $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(dcdps)_{16}(H_2O)_3(EtOH)] \cdot 15DMF\}_n$  идентифицирован новый тип 13-вязанного вторичного строительного блока  $\{Cd_4(tr)_5(COO)_8\}$  ( $tr$  – 1,2,4-триазол-1-ил). В работе впервые синтезированы, установлена структура и исследованы люминесцентные свойства МОКП, построенных на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола ( $tr_2btd$ ). Для соединения  $\{[Zn(tr_2btd)(bpdc)] \cdot DMF\}_n$  впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензотиадиазола, показана возможность селективного детектирования ионов алюминия(III). Соединение  $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$  ( $dcdps^{2-}$  – 4,4'-сульфонилдibenзоат-анион) имеет близкое к рекордным значение квантового выхода фотолюминесценции (74 %) среди МОКП на основе ионов переходных металлов. На примере соединения  $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$  ( $im_2btd$  – 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол) впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, показана возможность детектирования госсипола в различных образцах.

Диссертационная работа Дмитрия Игоревича Павлова является высококлассной работой, выполненной в области химии координационных соединений с привлечением современных инструментальных методов анализа сложных структур. Результатом работы служит получение и исследование новых металл-органических координационных полимеров на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. В результате работы выявлены корреляции между особенностями строения, люминесцентными и сенсорными свойствами полученных МОКП, получены люминофорные материалы с рекордной чувствительностью к различным реагентам: аммиаку, аминам, ионы  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ , госсипол. Выводы связаны с поставленной в работе задачей и с полученными результатами, они не вызывают сомнений. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей и тезисы 6-ти докладов.

Замечаний по автореферату нет. Вопросы по работе: с чем связаны рост, а затем падение предела обнаружения в ряду МА, ДМА и ДЭА, составляющие 63 нМ, 240 нМ и 90 нМ? Для **МОКП-3**, обладающего уникальной селективностью люминесцентного отклика на катионы  $Al^{3+}$ , возможно ли вымывание или связывание ионов алюминия и восстановление исходной люминесценции координационного полимера?

Заключение:

Представленные в автореферате материалы диссертационной работы «МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Дмитрий Игоревич Павлов, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1 – неорганическая химия.

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)  
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.  
Тел.: +7 499 137-29-44  
e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

e-mail: ikk@ioc.ac.ru

И. К. Коршевец

13 мая 2024 г.

