

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 репоглощения 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

