

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 19 » апреля 2024 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Павлова Дмитрия Игоревича на тему «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по настоящее время Д. И. Павлов обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, с февраля 2021 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению магистратуры 18.04.01 Химическая технология.

Справка о сданных кандидатских экзаменах выдана Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук 14 марта 2023 года.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН Потапов Андрей Сергеевич.

На семинаре отдела присутствовали: 57 сотрудников отдела, в том числе 9 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., доцент Конченко С.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н. Миронов Ю.В., д.х.н. Миронов И.В., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор РАН Соколов М.Н., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Абрамов П.А., д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 30 кандидатов наук (к.х.н. Артемкина С.Б., к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Бардин В.А., к.х.н. Баширов Д.А., к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Васильченко Д.Б., к.х.н. Ермолаев А.В.,

к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Коренев В.С., к.х.н. Комаров В.Ю., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Лысова А.А., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Павлова В.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Поповецкий П.С., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Руднева Ю.В., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Сухих Т.С., к.х.н. Усольцев А.Н., к.х.н. Уланчиков А.А., к.х.н. Харламова В.Ю.).

Слушали: доклад соискателя Павлова Дмитрия Игоревича по диссертационной работе «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства».

Рецензент – д.х.н., доцент, заведующий Лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН Конченко Сергей Николаевич.

Вопросы задавали: **к.х.н. Руднева Ю.В.** (Что наблюдали на дифрактограммах? Какой делали вывод? Почему отличается интенсивность рефлексов в экспериментальных и расчетных дифрактограммах?); **к.х.н. Усольцев А.Н.** (Исследовались ли все аналиты для всех представленных веществ?); **к.х.н. Кальный Д.Б.** (В какой форме находится аммиак? Растворяли аммоний или аммиак? Чувствительность действительно к аммиаку или к аммонию? Что такое люминесцентное титрование? По оси x концентрация равновесная аммиака или общая?); **д.х.н. Абрамов П.А.** (Сможете ли пояснить цифры в точечном символе сети? Пробовали ли детектировать аммиак из газовой фазы? Как добавляли масло в суспензию? Смешивается ли масло с этанолом?); **д.х.н. Артемьев А.В.** (Почему аммиак в газовой фазе не вызывает отклик? Каково время люминесцентного отклика?); **к.ф.-м.н. Березин А.С.** (Как делается вывод о том, что эффект внутреннего фильтра не играет большой роли? Какова эффективность тушения? Какое нужно значение оптической плотности, чтобы полностью погасить люминесценцию? Учитываете ли перепоглощение? Какова погрешность определения оптической плотности? Достаточно ли она?); **д.х.н., профессор Коренев С.В.** (Зачем на графике две шкалы? К чему относятся подписи? Расчеты выполнены для газовой фазы? Имеет ли это смысл для объяснения механизма в растворе? При детектировании алюминия зависит ли предел обнаружения от pH? При детектировании в водопроводной воде?); **д.х.н., профессор РАН Брылев К.А.** (Будет ли оказывать влияние хлорид аммония? Диметиламин?); **к.х.н. Иванов А.А.** (Как выбирали металлы, для чего нужны со-лиганды? Можно ли получить полимер без со-лиганда? Почему изменяется положение максимума эмиссии при добавлении галлия?); **к.х.н. Васильченко Д.Б.** (Учитывали ли формы, в которых существуют ионы в растворах? В эксперименте с водопроводной водой?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Павлова Дмитрия Игоревича выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2024 гг. Данное исследование проводилось по плану НИР ИНХ СО РАН, в рамках проектов РФИИ № 20-33-70026 (руководитель Потапов А.С.) и РНФ № 23-43-00017 (руководитель В.П. Федин).

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация результатов РФА, ТГА, элементного анализа, ИК-спектров, спектров поглощения и люминесценции. Решение и уточнение

структур соединений на основе дифракционных данных проводились диссертантом самостоятельно, в некоторых случаях совместно с к.х.н. Самсоненко Д.Г. и к.х.н. Сухих Т.С. Исследование люминесцентных свойств выполнено автором совместно с к.ф.-м.н. Рядуном А.А. Запись изотерм адсорбции газов выполнена к.х.н. Коваленко К.А., квантово-химические расчеты проводились д.х.н. Потаповым А.С. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Актуальность темы исследования. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это класс координационных соединений, которые построены на основе неорганических блоков (ионов металлов или кластеров ионов) и органических полициклических лигандов. Эти соединения являются объектом пристального внимания исследователей на протяжении последних трех десятилетий. В первую очередь, это связано с чрезвычайной широтой проявляемых МОКП функциональных свойств, и, соответственно, их возможных областей применения. Одним из главных преимуществ МОКП является возможность тонкой настройки их свойств под требующие решения задачи. Это достигается за счет использования строительных блоков как неорганической, так и органической природы.

Основной областью применения люминесцентных МОКП является создание люминесцентных сенсоров для детектирования взрывоопасных, токсичных и загрязняющих веществ. Использование 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.

Один из подходов к синтезу люминесцентных МОКП, проявляющих люминесцентные свойства и селективный отклик люминесценции, является использование люминесцентных органических лигандов, содержащих заместители, способные к специфическим взаимодействиям с какими-либо аналитами. Один из таких заместителей – фрагмент 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, как правило, обладают превосходными люминесцентными свойствами и являются амфолитами, то есть способны взаимодействовать как с электроноизбыточными, так и с электрононедостаточными частицами.

Несмотря на это, в литературе описано небольшое число примеров люминесцентных МОКП, построенных на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Кроме того, абсолютное большинство работ посвящено производным 2,1,3-бензотиадиазола, в то время как о люминесцентных МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензоселенадиазола встречаются лишь единичные упоминания, а примеров люминесцентных МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензоксадиазола, не упоминаются вовсе.

Данная работа направлена на разработку методов синтеза, установление строения и исследование функциональных свойств, прежде всего – люминесцентных, новых металл-органических координационных полимеров, полученных с использованием лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

Научная новизна. На основе 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола (H_2dcbod) синтезирован первый пример люминесцентного МОКП, содержащего остатки 2,1,3-бензоксадиазола – $\{[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n \cdot 30H_2O\}$ (МОКП-1), и показана его способность к детектированию органических аминов и аммиака в воде с рекордно низкими пределами обнаружения.

Для МОКП $\{[Zn_3(dcbod)_3(dim)_2] \cdot 4DMF\}_n$ (МОКП-2) найдена не встречавшаяся ранее топология координационной сети $\{3^3.4^{18}.5^5.6^2\}$, а в структуре МОКП

$\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{dcdps})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})]\cdot 15\text{DMF}\}_n$ (МОКП-5) идентифицирован новый тип 13-связанного вторичного строительного блока $\{\text{Cd}_4(\text{tr})_5(\text{COO})_8\}$ (tr – 1,2,4-триазол-1-ил).

Впервые синтезированы и 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 $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot \text{DMF}\}_n$ (МОКП-3) впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензотиадиазола, показана возможность селективного детектирования ионов алюминия(III).

Соединение $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$ (МОКП-5, dcdps^{2-} – 4,4'-сульфонилдибензоат-анион) имеет одно из самых высоких значений квантового выхода фотолюминесценции (74 %) среди МОКП на основе ионов переходных металлов.

На примере соединения $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot \text{DMA}\}_n$ (МОКП-4, 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.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

Предложено использование соединения $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$ для детектирование аммиака в воде с рекордно низким пределом обнаружения 6.5 ppb, также показана возможность изготовления тест-полосок на основе $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$.

Показано, что соединение $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot \text{DMF}\}_n$ возможно использовать для селективного определения содержания алюминия в водопроводной воде.

Показано, что МОКП $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot \text{DMA}\}_n$ может быть использован для обнаружения госсипола, в том числе в образцах хлопкового масла.

Для соединения $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$ показана возможность использования для выявления поддельных образцов подсолнечного масла и определения ионов галлия(III) в воде.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа относится к области химии координационных полимеров. Значительной частью работы является получение и характеристика металл-органических координационных полимеров, оптимизация методик синтеза для получения пригодных для РСА кристаллов. Для характеристики МОКП в работе использовались следующие методы: термогравиметрический анализ (ТГА), Фурье-ИК спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, S) анализ. Для дальнейшей характеристики и изучения свойств использовалась электронная спектроскопия (УФ), а также записывались спектры люминесценции в твердом виде и суспензиях, исследовалась адсорбция газов.

Положения, выносимые на защиту:

Методика синтеза, данные о строении, и люминесцентных и сенсорных свойствах МОКП $[\text{Zn}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{dcbod})_6]_n$ (МОКП-1).

Методика синтеза, данные о строении, топологическом представлении и люминесцентных свойствах соединения $\{[\text{Zn}_3(\text{dcbod})_3(\text{bim})_2]_n\cdot 4\text{DMF}\}_n$ (МОКП-2).

Методика синтеза, данные о строении и люминесцентных свойствах соединения $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot \text{DMF}\}_n$ (МОКП-3); результаты исследования сенсорных свойств МОКП-3 по отношению к катионам алюминия.

Методика синтеза, данные о строении и люминесцентных и сенсорных свойствах соединения $\{[\text{Cd}(\text{dcdps})(\text{im}_2\text{btd})]\cdot \text{DMA}\}_n$ (МОКП-4).

Методика синтеза, данные о строении, люминесцентных свойствах соединения $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$ (МОКП-5). Данные о механизме люминесцентного детектирования госсипола.

Степень достоверности результатов исследований. Экспериментальные данные получены комплексом современных физико-химических методов анализа. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует направлениям: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Полнота опубликования результатов

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых российском и международных журналах, индексируемых в информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Опубликовано тезисы 6 докладов на российских и международных научных конференциях.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Sun N., Sun Y., Fedin V.P., Potapov A.S. Multiresponsive luminescent metal–organic framework for cooking oil adulteration detection and gallium(III) sensing // *Food Chem.* 2024. Vol. 445, 138747.

2. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. Luminescent Metal-Organic Framework with 2,1,3-Benzothiadiazole Units for Highly Sensitive Gossypol Sensing // *Chemosensors.* 2023. Vol. 11, № 1. 52.

3. Павлов Д.И., Поклонова В.В., Рядун А.А., Самсоненко Д.Г., Дороватовский П.В., Лазаренко В.А., Федин В.П., Потапов А.С. Синтез и кристаллическая структура люминесцентного металл-органического каркаса на основе 4,7-(4-карбокисфенил)-2,1,3-бензоксадиазола // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71, № 5. С. 974-979.

4. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A., Matveevskaya V.V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S. A luminescent 2,1,3-benzoxadiazole-decorated zirconium-organic framework as an exceptionally sensitive turn-on sensor for ammonia and aliphatic amines in water // *J. Mater. Chem. C.* 2022. Vol. 10, № 14. P. 5567–5575.

5. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S. A Zn(II)-based sql type 2D coordination polymer as a highly sensitive and selective turn-on fluorescent probe for Al^{3+} // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 23. 7392.

6. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D., Yakunenkov A., Potapov A. Coordination polymers based on highly emissive ligands: Synthesis and functional properties // *Materials.* 2020. Vol. 13, № 12. 2699.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Pavlov D.I., Sukhikh T., Potapov A. Luminescent metal-organic frameworks for the detection of pollutants in water // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – пос. Ольгинка, 2021. – С. 197-197.

2. Павлов Д.И., Потапов А.С. Высоколюминесцентные аналоги металл-органических каркасов серии UiO на основе бензохалькогендиазолов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – Томск, 2020. – С. 216-217.

3. Павлов Д.И. Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов как люминесцентные сенсоры // XXIII Международная научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2022. С. 268.

4. Pavlov D.I., Potapov A.S. 2,1,3-benzochalcogenadiazole decorated MOF: synthesis, structure and luminescent properties. // New Emerging Trends in Chemistry – Yerevan, 2023. – P. 262.

5. Павлов Д.И. Люминесцентные сенсоры на основе халькогендиазол-содержащих металл-органических каркасов // XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» ТИМ – Новосибирск, 2023. С. 175.

6. Павлов Д.И., Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов: соединения включения и люминесцентный отклик на токсичный природный полифенол. // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» - Томск, 2023. – С. 310.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что в них представлены результаты комплексного исследования по синтезу и изучению структуры металл-органических координационных полимеров на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов, демонстрирующий ценные функциональные свойства – низкие пределы обнаружения токсичных веществ в воде и пищевых маслах, газоадсорбционные свойства.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Павлова Дмитрия Игоревича. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Павлов Дмитрий Игоревич является сложившимся исследователем, способным самостоятельно формулировать задачи и находить способы их решения. Павлов Д.И. имеет хорошую теоретическую подготовку и владеет экспериментальными техниками на высоком уровне. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Павловым Д.И., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н., доцент Потапов А.С., рецензент д.х.н., доцент Конченко С.Н., д.х.н. Артемьев А.В., к.ф.-м.н. Берёзин А.С., к.х.н. Кальный Д.Б., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Павлова Д.И. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком современном

экспериментальном и теоретическом уровне. Работа содержит большой объем материала с глубокой проработкой исследованных явлений и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация **«Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства»** ПАВЛОВА ДМИТРИЯ ИГОРЕВИЧА рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 57 человек. Результаты голосования «за» – 55 (пятьдесят пять) чел., «против» – 0 (нет) чел., «воздержавшиеся» – 2 (два) чел., протокол № 301 от 15 марта 2024 г.

Председатель семинара
заведующий Лабораторией металл-органических
координационных полимеров
д.х.н., чл.-корр. РАН

Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко