

**Отзыв на автореферат диссертационной работы Павлова Дмитрия Игоревича «МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия**

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются объектом пристального внимания исследователей на протяжении последних трех десятилетий. Одним из главных преимуществ МОКП является возможность тонкой настройки их свойств под различные задачи. Это достигается за счет использования строительных блоков как неорганической, так и органической природы. Одним из интересных подклассов функциональных МОКП являются люминесцентные каркасы, которые активно используются для создания люминесцентных сенсоров на взрывоопасные, токсичные и загрязняющие вещества. Одним из подходов к синтезу люминесцентных МОКП является использование люминесцентных органических лигандов, содержащих заместители, способные к специфическим взаимодействиям с какими-либо аналитами. Производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, как правило, обладают превосходными люминесцентными свойствами и являются амфолитами, то есть способны взаимодействовать как с электроноизбыточными, так и с электронодефицитными частицами, что делает их перспективными органическими строительными блоками для получения люминесцентных металл-органических каркасов.

В диссертационной работе Павлова Дмитрия Игоревича разработаны методики синтеза люминесцентных строительных блоков – 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензокса-, тиа-, селенадиазола. На основе синтезированных лигандов и различных катионов переходных металлов получен ряд новых функциональных МОКП, а именно  $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$  (МОКП-1),  $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$  (МОКП-2),  $\{[Zn(tr_2btd)(bpdc)] \cdot DMF\}_n$  (МОКП-3)  $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$  (МОКП-4)  $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$  (МОКП-5). Для достоверного установления строения полученных координационных полимеров использован широкий набор физико-химических методов: рентгеноструктурный и элементный (CHNS) анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), Фурье-ИК спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазовый анализ (РФА).

Автором проведено детальное описание всех синтезированных МОКП структур, исследованы их люминесцентные свойства, в том числе способность к детектированию ионов металлов, антибиотиков, токсичных органических соединений. Показано, что

цирконий-органический каркас  $[Zr_6O_4(OH_4)(dcbod)_6]_n$  (МОКП-1) в форме водной суспензии, проявляет отклик на алифатические амины и аммиак, заключающийся в увеличении интенсивности люминесценции; пределы обнаружения составляют 2-18 ppb. Для МОКП-2 выявлена уникальная топология - униодальная 8-связанная сеть с символом {33.418.55.62}. Установлено, что МОКП-3 на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола демонстрирует способность к селективному обнаружению катионов  $Al^{3+}$  с пределом обнаружения 0,12 мкМ. Показано, что соединение  $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$  (МОКП-4) проявляет отклик со снижением интенсивности люминесценции в присутствии госсипола с пределом обнаружения 0,65 мкМ. Для координационного полимера  $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$  (МОКП-5) обнаружен отклик с увеличением интенсивности люминесценции в присутствии ионов  $Ga^{3+}$  с пределом обнаружения 1,1 мкМ, и отклик со снижением интенсивности люминесценции в присутствии госсипола с пределом обнаружения 0,2 мкМ.

К автореферату имеется ряд незначительных замечаний, не снижающих, тем не менее, общего высоко положительного впечатления от проведенной работы:

- В работе приводятся данные квантово-химических расчетов DFT, позволяющие предположить механизмы люминесцентных откликов при обнаружении госсипола (акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона для МОКП-4 и донорный фотоиндуцированный перенос электрона для МОКП-5). Однако автор не указывает, какие функционалы и базисы использовались для расчетов.

- В первом пункте раздела «Основные результаты и выводы» имеется опечатка в названии соединения «4,7-ди(п-карбоксивфенил)-...». Также, вместо прилагательного «электронедостаточный» лучше использовать термин «электродефицитный» (стр. 4).

Основные результаты диссертации опубликованы в шести статьях в профильных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК РФ. Работа прошла апробацию на шести конференциях различного уровня, как всероссийских, так и международных. Автореферат оформлен на высоком уровне, написан грамотным научным языком.

В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи получения новых функциональных координационных полимеров, способных детектировать ионы металлов, антибиотики, а также токсичные органические соединения в жидких средах, имеющей большое значение для развития координационной и аналитической химии.

Диссертация соответствует критериям, установленным пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства

РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Павлов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. — неорганическая химия.

Согласна на обработку персональных данных.

Кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия, 02.00.01- неорганическая химия)

Старший научный сотрудник лаборатории

новых физико-химических проблем

Федерального государственного бюджетного

Учреждения науки Института физической

химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,



Волостных М.В.

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: [marinavolostnykh@gmail.com](mailto:marinavolostnykh@gmail.com)

Тел. +7(910)084-06-34

20.05.2024 г.

Подпись руки Волостных М.В. заверяю,

Секретарь ученого совета ИФХЭ РАН, к.х.н.



Варшавская И.Г.