

ОТЗЫВ

на диссертационную работу 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

Изучение и применение металл-органических координационных полимеров (МОКП) в различных областях обусловлены широким спектром их функциональности. Правильный подбор лигандов (как органической, так и неорганической природы) позволяет целенаправленно получать МОКП с заданной топологией и свойствами (сорбционными, каталитическими, детектирование физических параметров). Одно из достаточно молодых исследований МОКП относится к созданию люминесцентных сенсоров, отличительной особенностью которых является возможность детектировать взрывоопасные, токсичные и загрязняющие вещества, а разработка новых люминесцентных МОКП, проявляющих селективный отклик люминесценции, является новой, нетривиальной задачей. В связи с этим, диссертационная работа Павлова Дмитрия Игоревича, посвященная разработке подходов к синтезу люминесцентных МОКП на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию вредных веществ, является, безусловно, **актуальной**.

Объектами исследования выступили МОКП Zr(IV), Zn(II), Cd(II) с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, содержащих O-донорные или N-донорные заместители – карбоксильные группы и гетероциклические фрагменты. Все полученные соединения охарактеризованы широким набором физико-химических методов – термогравиметрический анализ (ТГА), Фурье-ИК спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (CHNS) анализ, электронная спектроскопия (УФ), а также записывались спектры люминесценции в твердом виде и суспензиях, исследовалась адсорбция газов. Структуры

координационных соединений разрешены прямым методом – рентгеноструктурным анализом. В связи с этим достоверность полученной информации о новых МОКП не вызывает сомнений.

Научная новизна данного исследования характеризуется оригинальными подходами к получению МОКП с функциональными блоками на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, способные селективно детектировать различные вещества и ионы: $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$ (МОКП-1) – детектирование органических аминов и аммиака в воде с рекордно низкими пределами обнаружения; $\{[Zn(tr_2btd)(bpdc)] \cdot DMF\}_n$ (МОКП-3) – селективное детектирование Al^{3+} ; $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$ (МОКП-4) – показана возможность детектирования госсипола в различных образцах. Для $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$ (МОКП-2) найдена не встречающаяся ранее топология координационной сети $\{3^3.4^{18}.5^5.6^2\}$, а в структуре МОКП-5 $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(dcdps)_{16}(H_2O)_3(EtOH)] \cdot 15DMF\}_n$ идентифицирован новый тип 13-связанного вторичного строительного блока $\{Cd_4(tr)_5(COO)_8\}$ (tr – 1,2,4-триазол-1-ил). Для МОКП-5 было установлено одно из самых высоких значений квантового выхода фотолюминесценции (74 %) среди МОКП на основе ионов переходных металлов.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.
2. На основании результатов квантово-химических расчетов предложены механизмы отклика люминесценции МОКП $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$ на присутствие в растворе аминов и аммиака, а также МОКП $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$ и $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$ на присутствие госсипола.
3. Предложено использование соединения $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$ для детектирования аммиака в воде с рекордно низким пределом обнаружения 6.5

ppb, также показана возможность изготовления тест-полосок на основе $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$.

4. 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.

5. 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.

6. 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).

Степень достоверности и апробация результатов. Все полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Они опубликованы в виде 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Полученные результаты докладывались на Всероссийских и международных конференциях по химии.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, списка сокращений, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 7 таблиц и 80 рисунков. **Введение** содержит обоснование актуальности темы и выбора объектов исследования, включая формулировку цели и задач работы, научную новизну и практическую значимость, а также основные положения, выносимые на защиту. **В первой главе** проведен обзор научной литературы по развитию и становлению представлений о МОКП, рассмотрены вопросы структурных особенностей и люминесцентных свойств координационных полимеров. Автору удалось продемонстрировать зависимость комбинации комплексообразователя и лигандного окружения при формировании каркаса на эффективность проявления люминесценции, а также факторы, влияющие на «разгорание» или «тушение» люминесценции. Кроме этого, показана

перспективность выбранных в диссертационном исследовании лигандов и сформулирована цель настоящей работы. **Во второй главе** представлены используемые реагенты, физические методы исследования, синтез лигандов и комплексов, условиях их проведения, эксперименты по люминесцентному детектированию. **В третьей главе** обсуждаются строение и свойства семи новых координационных полимеров, пять из которых относятся к различному структурному типу. Так МОКП-1, в котором в качестве комплексообразователя выступает $Zr(IV)$, синтезировано с использованием подхода ретикулярной химии, позволяющий получить каркас UiO-68, поры которого содержат остатки 2,1,3-бензоксодиазола. Показано, что на пористость структуры оказывает природа карбоновой кислоты, а, следовательно, и на сорбционные свойства полученного материала. Использование в качестве модуляторов L-пролина и соляной кислоты позволило получить образец с самой высокой удельной площадью поверхности. Изучение люминесцентных свойств МОКП-1 показал лиганд-центрированную люминесценцию, связанную с $\pi-\pi^*$ переходом в ароматических циклах, (что является характерным для комплексов, содержащих d^0 -катионы) и достаточно высокий квантовый выход в 35%, что существенно выше его аналогов на основе 2,1,3-бензотиадизола и 2,1,3-бензоселенадизола (7% и 3%, соответственно). Важный в практическом плане аспект, установленный для МОКП-1 – возможность детектировать аммиак и амины в питьевой воде. Так было установлено, что с увеличением интенсивности люминесценции проявляется отклик на амины и аммиак с низкими пределами обнаружения 2-18 ppb. Грамотно подобранные синтетические условия позволили с высокими выходами выделить монокристаллы и установить структуры МОКП-2 и МОКП-3 с цинком в качестве комплексообразователя. В структуре МОКП-2 присутствуют два неэквивалентных катиона $Zn(II)$, а надмолекулярный уровень содержит сеть каналов, содержащий 24% свободного объема, доступный для молекул растворителя. Специфической особенностью каркаса МОКП-2 – наличие

уникальной топологии, не встречающейся ранее в структурах координационных полимеров. В отличие от «ленточной» структурной организации МОКП-2, топология МОКП-3 представляет 4-связную унинодальную сеть. Возможность селективного детектирования катионов Al^{3+} и определение механизмов отклика люминесценции с пределом обнаружения 0,12 мкМ открывает перспективы практического применения данного соединения для анализа воды различного назначения (поскольку определению не мешают другие катионы). Соединения МОКП 4 и МОКП-5 представляют координационные соединения, в которых комплексообразователем выступает $Cd(II)$, формирующий (при схожем наборе реагентов) разные типы каркасов – МОКП-4 взаимопрорастающий с крупными цилиндрическими полостями, заполненные молекулами ДМА, и МОКП-5, представляющий плотную шестисвязанную одноузловую сеть, состоящая из 13-связанного блока, ранее не встречающийся в структурах МОКП. Установлено, что МОКП-4 / МОКП-5 проявляют отклик со снижением интенсивности люминесценции на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,65 мкМ / 0,2 мкМ, соответственно, что может быть использовано для детектирования присутствия госсипола в хлопковом и подсолнечном масле.

В разделе **«Заключение»** подведены итоги проделанной работы. В разделе **«Основные результаты и выводы»** представлены выводы, которые согласуются с основными достижениями диссертационного исследования. Список литературы включает 264 источника, включая источники 2024 года. В диссертации также имеется приложение, содержащее 2 таблицы и 8 рисунков.

Оценивая диссертационную работу Павлова Дмитрия Игоревича в целом, по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне и вносит вклад в такую новую область координационной химии как синтез и характеристика металл-органических координационных полимеров, а также перспективы их практического применения.

Принципиальных замечаний по работе нет: диссертация хорошо структурирована, все поставленные задачи исследования выполнены. Однако следует обозначить некоторые *вопросы и комментарии*:

1) В списке сокращений для ряда растворителей приводится до трех разных аббревиатур (например, ДМАА/ДМА/dma), что при прочтении вызывает путаницу;

2) с. 31 (Литературный обзор) – действительно ли в составе координационного полимера $\{[Zn_4(bpy_2btd)_2(bdc)_4] \cdot 2H_2O_2 \cdot (bpy_2btd)\}_n$ сольватными молекулами выступают молекулы перекиси водорода?

3) с. 52, рис. 27 – не соглашусь с автором со стабильностью МОКП-1 до 550 °С: активное разложение каркаса начинается уже при 450 °С, но для точной характеристики процесса следовало бы представить дифференцированную кривую потери массы ТГ и кривую ДСК, отражающую наличие и интенсивность эндо/экзо-эффектов. Желательно привести расчетные и экспериментальные массы для внешнесферных сольватных молекул, чтобы быть уверенным в полноте процесса десольватации (поскольку от этого параметра зависят далее адсорбционные характеристики);

4) Какими факторами (условиями) можно объяснить, что использование бензойной кислоты приводит к возрастанию пористости в отличие неароматических кислот?

5) С чем связано, что предел обнаружения МОКП-4 на присутствие госсипола 0,65 мкМ в хлопковом масле возрастает до 0,78 мкМ?

Встречающиеся опечатки по тексту: с. 10 положение 2 «топологическОм»; Апробация работы - «научно практическая» следует писать через дефис, с.20 – «на Рисунок 8» не правильный падеж, с. 22 при записи формулы координационного соединения $Zn(dcbtd)(DMA) \cdot H_2O$ пропущены квадратные скобки; с. 24 в формуле $\{[(CH_3)_2NH_2]_{0,7}[Tb_2(BTDBA)_{1,5}(lac)_{0,7}(H_2O)_2]\}_n$ пропущена финальная фигурная скобка.

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не снижают научной и практической значимости работы.

Диссертационная работа Павлова Д.И. соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия п. п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы». В целом диссертационная работа Павлова Дмитрия Игоревича «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» отвечает требованиям как научно-квалификационная работа и по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, ведущий научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



Луценко Ирина Александровна

119991 Москва, Ленинский проспект, 31
электронный адрес: irinalu05@rambler.ru

Подпись Луценко Ирины Александровны
заверяю:

30.05.2024

