

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
д.х.н., профессор, академик РАН Федюшкин И.Л.



30 мая 2024 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**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.**

Актуальность темы диссертационной работы Павлова Дмитрия Игоревича, посвящённой синтезу новых металл-органических координационных полимеров (МОКП), содержащих в своем составе люминесцентные 2,1,3-бензохалькогенадиазольные фрагменты, обусловлена важностью решения целого ряда практически значимых задач на стыке неорганической, координационной и аналитической химии. Уникальным свойством координационных полимеров является формирование поровой структуры синтезируемого материала, внутренние полости которого способны избирательно сорбировать те или иные ионы, малые молекулы или органические субстраты. Невалентные взаимодействия между

адсорбатов и люминесцентными фрагментами МОКП приводят к возникновению аналитического отклика – тушения или разгорания люминесценции. Это позволяет качественно и количественно определять содержание анализируемого вещества с высокой селективностью и точностью. Химический дизайн МОКП позволяет в широком спектре варьировать поровую структуру материала, что, в свою очередь, дает возможность тонко настраивать селективность в определении различных аналитов, в том числе в условиях большого числа мешающих агентов. Бензохалькогенадиазолы являются хорошими люминесцентными маркерами и при этом способны взаимодействовать как с электронодонорными, так и электроакцепторными молекулами, что определяет перспективу предложенного подхода к решению поставленной задачи.

**Научная новизна** диссертационной работы Павлова Д.И. заключается в разработке подходов к синтезу ранее неизвестных люминесцентных МОКП на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию вредных веществ. Для достижения этой цели были отработаны методики синтеза новых органических лигандов-линкеров – производных бензохалькогенадиазолов, функционализированные N-донорными гетероциклическими заместителями или карбоксильными группами, синтезированы и полностью охарактеризованы новые координационные полимеры на основе полученных лигандов, изучены их люминесцентные свойства и установлена способность детектировать некоторые ионы металлов и органические вещества.

### **Значимость полученных результатов для науки и практики**

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что исследуемые им типы металл-органических координационных полимеров изучены достаточно слабо, а их потенциал в качестве люминесцентных сенсоров раскрыт лишь фрагментарно. К основным научным и практическим достижениям, полученным в ходе выполнения представленной диссертации, следует отнести нижеперечисленные результаты.

- Разработаны методики синтеза люминесцентных дитопных лигандов, содержащих фрагменты 2,1,3-бензокса-, тиа-, селенадиазола, способных выступать дианионными карбоксилатными либо N-донорными мостиками при построении металл-органических координационных полимеров.

- Синтезирован первый пример люминесцентного МОКП, содержащего остатки 2,1,3-бензоксадиазола и оксоциркониевое комплексообразующее ядро. Полученный полимер демонстрирует способность к люминесцентному определению аминов и аммиака с ранее не достижимыми пределами обнаружения.

- Получены первые примеры некоторых строительных архитектур в структурной химии МОКП. Для координационных полимеров на основе цинка (МОКП-2) обнаружена новая топология координационной сети, а для соединения кадмия (МОКП-5) удалось показать возможность формирования 13-связанного вторичного строительного блока.

- Впервые обнаружена возможность селективного обнаружения трехзарядных катионов алюминия при использовании в качестве люминесцентного МОКП цинка на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола.

- Установлено, что использование 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола для построения МОКП кадмия позволяет получать каркасы с беспрецедентно высоким квантовым выходом люминесценции.

- Разработана целая серия рекомендаций по использованию люминесцентных МОКП кадмия для обнаружения и количественного определения госсипола, в том числе и в образцах пищевых продуктов.

- На основании экспериментальных и теоретических данных выработаны положения, позволяющие объяснить механизмы разгорания и тушения люминесценции вновь синтезированных координационных полимеров в присутствии исследуемых аналитов.

- Предложено использование соединения циркония (МОКП-1) для изготовления тестовых бумажных полосок для обнаружения аммиака в водных растворах.

### **Структура диссертации**

Диссертация построена по классическому образцу и состоит из четырех основных глав. Во введении диссертантом обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулирована цель и положения, выносимые на защиту. Литературный обзор разбит на три смысловых части, в которых обсуждаются дизайн, структура и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров, области применения люминесцентных металл-органических каркасов и известные к настоящему моменту металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. В экспериментальной части приводятся сведения о методиках синтеза исследуемых соединений и их характеристики. Описываются использованные в работе методы исследования, приборный парк и методы физико-химического анализа. Обсуждение результатов раскрывает основные научные результаты работы. В завершении работы даются заключение и выводы, а также список литературы (264 источника). Работа изложена на 132 страницах, содержит 79 рисунков, 7 таблиц и 12 схем.

### **Достоверность выводов и полученных результатов**

Диссертация выполнена на высоком научно-методическом уровне. В ходе работы получена серия новых соединений, проанализирован большой материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, соответствующих поставленным задачам. Достоверность результатов подтверждается детально описанными в экспериментальной части методиками и подходами и сомнений не вызывает.

## **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы**

Полученные в диссертации результаты являются решением актуальных задач в области неорганической, координационной и аналитической химии и могут служить стимулом для дальнейших исследований в области координационных полимеров, содержащих в составе органических линкеров бензохалькогендиазольную группировку. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также учебных курсах Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов Российской Федерации.

### **Замечания по диссертации**

- Для подтверждения механизма внутреннего перепоглощения при снижении квантового выхода МОКП-1 были синтезированы изоструктурные «разбавленные» каркасы (МОКП-1a, МОКП-1b). В то же время автор не предоставил доказательств того, что полученные продукты являются индивидуальными соединениями, а не смесью гомолигандных производных.

- На рисунке 30a (стр. 55) приведено сравнение порошковых дифрактограмм для установления устойчивости каркаса в различных средах. Однако не понятно, почему сравнение производится с рассчитанной дифрактограммой, а не экспериментальной.

- Учитывая, что МОКП-1 дает люминесцентный отклик на непротонированную форму амина, его содержание в исследуемом образце будет зависеть от кислотности среды. Как контролировался рН в экспериментах по определению предела обнаружения и изменяется ли кислотность среды в ходе сорбции амина каркасом?

- Снижение квантового выхода люминесценции МОКП-2 по сравнению с исходным лигандом автор объясняет безызлучательным переносом энергии при взаимодействии близко расположенных в структуре каркаса 2,1,3-бензоксадиазольных циклов. Можно ли утверждать, что такое взаимодействие отсутствует в кристаллах исходного органического лиганда?

- На странице 71 говорится о неизменности структуры МОКП-3 на основании сравнения порошковых рентгеновских спектров, однако представленный рисунок 47 не позволяет безоговорочно утверждать о полной идентичности экспериментальной и расчетной дифрактограммы.

- На мой взгляд диссертант излишне структурировал подачу информации в результатах и обсуждении. Так, обсуждение строения и свойств близких по составу МОКП-4 и МОКП-5 разнесено в разные подразделы. При этом обсуждаются одинаковые свойства (тушение люминесценции госсиполом). Логично было бы эту информацию объединить. Как результат, в выводах читателю сначала (вывод 6) предлагается использовать для анализа госсипола МОКП-4 с пределом обнаружения почти в четыре раза хуже, чем для схожего производного МОКП-5 (вывод 7). И что интересно, механизм тушения люминесценции этих МОКП на основании квантово-химических расчетов предложен различный. Только в первом случае расчет граничных орбиталей проводился для фрагмента МОКП-4 с металлом, а во втором, как следует из текста, для свободных лигандов. Возможно, различный подход в расчетах и объясняет выявленную смену механизма.

- Содержание исследований по первому выводу диссертации, касающегося синтеза органических лигандов, отсутствует в разделе «Результаты и обсуждение» автореферата, однако исчерпывающе представлено в самой диссертации.

## Заключение

В представленной научно-квалификационной работе содержится решение научной задачи молекулярного дизайна металл-органических координационных соединений путем введения в состав органических линкеров бензохалькогендиазольной группировки, имеющей значение для развития области неорганических сенсорных материалов. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствуют современным требованиям к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук. Научные работы, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают основные положения диссертационной работы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в пунктах:

- 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;
- 2) Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- 3) Химическая связь и строение неорганических соединений;
- 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы;
- 7) Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему и уровню проведенных исследований и значимости полученных результатов диссертация Павлова Дмитрия Игоревича «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» полностью соответствует критериям, 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 редакции



от 25.01.2024 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Выступление по материалам диссертационной работы заслушано, отзыв утвержден и одобрен на Ученом совете ИМХ РАН, протокол № 6 от 30.05.2024.

Отзыв ведущей организации составлен Бубновым Михаилом Павловичем – доктором химических наук, шифр специальности – 1.4.8 – химия элементоорганических соединений, 1.4.4. – физическая химия.

Д.х.н., Ведущий научный сотрудник

Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

М.П. Бубнов

30.05.2024

Согласен на обработку персональных данных.

**Контактная информация:**

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Адрес: 603137, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49

Телефон: +7 (831) 462-7709; факс: +7 (831) 462-7497

Адрес электронной почты: [office@iomc.ras.ru](mailto:office@iomc.ras.ru)

Адрес сайта: <http://iomc.ras.ru>

Контакты Бубнова М.П.: E-mail: [bmp@iomc.ras.ru](mailto:bmp@iomc.ras.ru), тел. +7 (831) 462-7682.

Подпись М.П. Бубнова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН,

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова