

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Дмитрия Игоревича посвящена разработке методов синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе комплексов циркония, цинка и кадмия и полидентатных лигандов содержащих фрагменты бензохалькогенадиазолов. Эти лиганды являются хорошими люминофорами, и были выбраны поскольку синтезируемые в работе МОКП рассматриваются в качестве люминесцентных сенсоров на различные соединения. В последние десятилетия МОКП привлекают большой интерес исследователей в различных областях химии благодаря привлекательному набору свойств, ключевым из которых является пористая структура, декорированная фрагментами лигандов, и возможности тонкой настройки посредством вариации строительных блоков. Благодаря такому набору свойств МОКП могут найти применение в самых разных областях, которые так или иначе связаны с захватом каких-то частиц и их взаимодействием со структурными элементами каркаса, например для разделения газовых смесей, сенсорики, адресной доставки лекарств и т.д. Таким образом представленная работа является весьма актуальной.

В результате выполнения диссертационного исследования автор разработал методы синтеза нескольких лигандов, содержащих бензохалькогенадиазольные фрагменты и являющихся люминофорами, а также методики синтеза пяти ранее неизвестных МОКП, установил их строение и изучил их сорбционные, люминесцентные и сенсорные свойства. Жесткий каркас снижает конформационную подвижность лиганда улучшая таким образом его люминесцентные свойства. Таким образом работа обладает определенной новизной и теоретической значимостью. Основная идея работы заключается в том, что МОКП выступает не только каркасом для фиксации люминофоров, но и матрицей для захвата аналита, а лиганд-люминофор, собственно, отвечает за аналитический отклик. Такой дизайн позволяет проводить качественный и количественный анализ различных аналитов, включая ионы металлов. Таким образом работа несет очевидную практическую значимость.

В заслугу автору также следует отнести установление строения МОКП с помощью РСА, при том, что удается выполнить далеко не всегда в силу сложности получения подходящих монокристаллов. Представленные результаты по распознаванию различных аналитов весьма любопытны с точки зрения механизма действия, и подкреплены рассмотрением с позиций супрамолекулярной химии и нековалентных взаимодействий, а также фотофизических эффектов, подтвержденных результатами квантовохимических расчетов.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 статьях в одном российском и 5 международных рецензируемых высокорейтинговых журналах, а также представлены на 6 конференциях, то есть прошли достойную апробацию. Достоверность полученных данных и надежность сделанных выводов сомнений не вызывает.

При общем положительном впечатлении от работы по тексту автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) В разделе посвященном МОКП-4 показано, что данный полимер не устойчив в воде. По всей видимости аналогичным образом ведет себя и МОКП-5. Проводились ли подобные тесты в отношении МОКП-1, -2, -3? Поскольку анализировать содержание аммиака и аминов предполагается в воде, не будет ли потенциальное разрушение МОКП мешать определению?

- 2) В разделе, посвященном определению содержания аммиака и аминов с помощью МОКП-1 представлен возможный механизм действия, основанный на образовании водородно-связанных комплексов. Рассматривался ли альтернативный механизм через образование комплексов с переносом заряда и п-π взаимодействие?
- 3) На странице 14 автореферата указано, что МОКП-4 не имеет открытых пор и каналов, из-за чего катионы металлов не могут проникнуть в объем МОКП-4 и не дают значимого аналитического отклика. И тут же указано, что МОКП-4 реагирует на присутствие госсипола, а механизм действия предполагает взаимодействие с фрагментами бензотиадиазола в составе лиганда и «спрятаны» внутри объема МОКП, т.е. молекулы госсипола должны проникнуть внутрь пор каркаса. Каким образом автор объясняет это противоречие?
- 4) В тексте автореферата значительную долю занимает описание строения и топологии МОКП, что само по себе безусловно важно, но кажется несколько избыточным для сжатого формата автореферата. При этом выводы 1 и 4 (о синтезе лигандов и об обратной селективности адсорбции из смеси N_2 / CO_2) никак не отражены в обсуждении результатов, при том что в тексте диссертации соответствующее обсуждение присутствует.

Указанные замечания относятся не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. В целом представленная диссертационная работа вносит оригинальный вклад в химию координационных соединений и по объёму проведенных исследований, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.). Считаю, что соискатель Павлов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заведующий лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
Кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия



Семенов Николай Андреевич

Почтовый адрес:
630090 г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д.9
Телефон: +7 (383) 330-96-64
Email: klaus@nioch.nsc.ru

«17» июня 2024 г.

Подпись Н. А. Семенова заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН



Бредихин Р. А.