

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ ПАВЛОВА ДМИТРИЯ ИГОРЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 19 июня 2024 года № 11

О присуждении Павлову Дмитрию Игоревичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 18.04.2024 г. (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Павлов Дмитрий Игоревич, 29 апреля 1996 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению магистратуры 18.04.01 «Химическая технология». В период подготовки диссертации с октября 2020 г. по настоящее время Павлов Дмитрий Игоревич обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с февраля 2021 г. по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

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

Официальные оппоненты:

**Луценко Ирина Александровна**, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

**Казанцев Максим Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий Лабораторией органической электроники, Федеральное государственное

бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором химических наук, профессором, академиком РАН Федюшкиным Игорем Леонидовичем, подготовленным доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Бубновым Михаилом Павловичем, указала, что диссертационная работа Д.И. Павлова на тему «Металлоорганические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов: синтез, структура и функциональные свойства», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Павлов Дмитрий Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв рассмотрен и утвержден на ученом совете ИМХ РАН, протокол № 6 от 30.05.2024 г.

Соискатель имеет 28 опубликованных работ, в том числе 12 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых российских и международных научных изданиях опубликовано 6 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 135 стр. (8,4 печ. л.), личный вклад автора – 5,5 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Работы по теме диссертации:*

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 (10 стр.).

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 (13 стр.).

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-карбоксифенил)-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<sup>3+</sup> // Molecules. 2021. Vol. 26, № 23. 7392 (12 стр.).

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 (67 стр.).

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **двенадцать** отзывов. Все отзывы положительные, десять из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Третьякова Евгения Викторовича**, доктора химических наук, заместителя директора по научной работе, заведующего Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва. Отзыв содержит вопросы: «1. С чем связаны рост, а затем падение предела обнаружения в ряду МА, ДМА и ДЭА? 2. Для МОКП-3, возможно ли вымывание или связывание ионов алюминия и восстановление исходной люминесценции координационного полимера?».

2. **Волостных Марины Владимировны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории новых физико-химических проблем, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва. Отзыв содержит замечание: «При описании квантово-химических расчетов не указаны использовавшиеся функционалы и базисы».

3. **Позднякова Ивана Павловича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории фотохимии, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск. Отзыв содержит замечания: «1. Положения, выносимые на защиту, сформулированы однотипно. 2. Непонятно, как автору удалось добиться точности определения иона алюминия в экспериментах с водопроводной водой».

4. **Постникова Павла Сергеевича**, доктора химических наук, профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Отзыв

содержит вопросы: «1. Могут ли полученные МОКП быть отмыты от аналита и использованы заново? 2. Проводились ли эксперименты по характеристике МОКП после взаимодействия с аналитом? 3. Проводились ли контрольные эксперименты по изучению влияния pH на флуоресценцию?».

5. **Ельцова Ильи Владимировича**, кандидата химических наук, доцента Кафедры общей химии, ФГАУО ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». Отзыв содержит замечания и вопросы: «1. Не все аббревиатуры в автореферате расшифрованы. 2. На каких ядрах проводилось исследование комплексов методом ЯМР и насколько он информативен? 3. Соискателю следовало бы делать больше акцента на собственные результаты».

6. **Грачевой Елены Валерьевны**, доктора химических наук, профессора Кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв содержит следующие замечания и вопросы: «1. Не приведено обоснование выбора металлов для синтеза МОКП. 2. Из семи полученных МОКП в автореферате обсуждаются только пять. 3. На С. 10 не описаны функциональные свойства. 4. Почему T<sub>orosPro</sub> использован лишь для МОКП-2 и МОКП-5? 5. Что такое относительная интенсивность и как она определяется? Почему не везде использована величина I/I<sub>0</sub>? 6. Отсутствие отклика на металлы для МОКП-5 связывается с отсутствием каналов, однако отклик на госсипол присутствует. 7. С чем связан гипсохромный сдвиг максимума эмиссии в МОКП-5? 8. Почему доверительный интервал указан не везде? 9. Почему при внесении мешающих определению факторов для МОКП-5 и госсипола предел обнаружения понижается? 10. Не обсуждаются сорбционные свойства МОКП-5. 11. Не освещен вопрос о влиянии дисперсности суспензий МОКП на их физико-химические свойства».

7. **Порываева Артема Сергеевича**, кандидата химических наук, младшего научного сотрудника Лаборатории ЭПР спектроскопии, ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск. Отзыв содержит вопросы: «1. Верно ли, что стабильность МОКП-1 подтверждали с помощью РФА? 2. Как именно проводились эксперименты по определению Al<sup>3+</sup> в водопроводной воде? 3. Верно ли, что отклик МОКП-5 обусловлен взаимодействием лишь с внешней поверхностью частиц? Изучалось ли влияние размера частиц на отклик?».

8. **Стрельника Игоря Дмитриевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории фосфорорганических лигандов, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань. Отзыв содержит вопросы и замечания: «1. В автореферате не обсуждается синтез лигандов. 2. Непонятны причины выбора тех или иных аналитов для определенных МОКП. 3. Для МОКП-3, каким будет влияние присутствия всех катионов

одновременно? 4. Из текста автореферата неясно, содержит ли МОКП-3 пустоты и каналы. 5. Является ли причиной отклика МОКП-5 на госсипол нековалентное связывание? Какова его природа? Какие фрагменты госсипола и каркаса могут взаимодействовать?».

9. **Хлебникова Андрея Ивановича**, доктора химических наук, профессора Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Отзыв содержит замечание: «1. В автореферате не обсужден синтез органических лигандов».

10. **Бажиной Евгении Сергеевны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва. Отзыв содержит замечания: «1. Из семи полученных полимеров, в автореферате обсуждаются только пять. 2. В обсуждении МОКП-1 отсутствуют особенности синтеза. 3. Для МОКП-3 не приведен выход. 4. Отсутствует обсуждение функциональных свойств МОКП-2».

11. **Семенова Николая Андреевича**, кандидата химических наук, заведующего Лабораторией гетероциклических соединений, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Отзыв содержит замечания и вопросы: «1. Проводились ли эксперименты по изучению стабильности в водных и органических средах для МОКП-1,2,3? 2. Рассматривался ли механизм детектирования через образование комплексов с переносом заряда и n-p взаимодействие для МОКП-1? 3. 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. Однако МОКП-4 реагирует на присутствие госсипола, а механизм действия предполагает взаимодействие с фрагментами бензотиадиазола в составе лиганда. Каким образом автор объясняет это противоречие? 4. 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 этом в тексте диссертации соответствующее обсуждение присутствует».

12. **Бакибаева Абдигали Абдиманатовича**, доктора химических наук, профессора, ведущего научного сотрудника Лаборатории органического синтеза, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Отзыв не содержит замечаний.

13. **Вацадзе Сергея Зурабовича**, доктора химических наук, профессора РАН, заведующего Лабораторией супрамолекулярной химии, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва. Отзыв не содержит замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Павлова Дмитрия Игоревича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

#### 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается высокой компетентностью ее сотрудников в области исследования координационных соединений металлов с органическими лигандами. Выбор в качестве *официального оппонента д.х.н., доцента Луценко Ирины Александровны* обусловлен ее высокой квалификацией в химии координационных полимеров переходных металлов с различными органическими лигандами и в области исследования их функциональных свойств. Выбор в качестве *официального оппонента к.х.н. Казанцева Максима Сергеевича* обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза и исследования люминесцентных органических соединений, люминесцентных полимеров и излучающих устройств на их основе.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** методы синтеза новых люминесцентных координационных полимеров на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, сделавшие эти соединения доступными для получения функциональных материалов;

**впервые получены** металл-органические координационные полимеры с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом или 4,7-ди(п-карбоксифенил)бензоксадиазолом в качестве лигандов;

**доказана** перспективность использования производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов для получения координационных полимеров, обладающих сенсорными свойствами.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

на основе данных квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии, спектрофлуориметрии **предложены механизмы** отклика люминесценции МОКП с фрагментами 2,1,3-бензотиадиазолов на присутствие госсипола – донорный или акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона, что в будущем облегчит направленный дизайн координационных полимеров с сенсорными свойствами;

из результатов квантово-химических расчетов было **установлено**, что центрами взаимодействия каркаса с молекулами аммиака являются атомы азота 2,1,3-бензоксадиазольных фрагментов;

**получены** фундаментальные данные о кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, сенсорных свойствах синтезированных соединений;

результаты рентгеноструктурного исследования новых соединений **размещены** в Кембриджской базе структурных данных (CSD);

**выявлен** новый тип топологии металл-органического каркаса, ранее не встречавшийся в структурах координационных полимеров.



**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что:

**показано**, что цирконий-органический каркас семейства UiO-68, модифицированный фрагментами 2,1,3-бензоксадиазола,  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH}_4)(\text{dcbod})_6]_n$  (МОКП-1), проявляет отклик с увеличением интенсивности люминесценции на алифатические амины и аммиак с пределами обнаружения 0,06-0,38 нмоль/л;

**продемонстрировано** селективное обнаружение катионов  $\text{Al}^{3+}$  с пределом обнаружения 0,12 мкмоль/л при помощи соединения  $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot\text{DMF}\}_n$ , причем количественному определению не мешают ионы, имеющиеся в составе водопроводной воды;

**показано**, что соединение  $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot\text{DMA}\}_n$  (МОКП-4) проявляет отклик со снижением интенсивности люминесценции на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,65 мкмоль/л, при этом МОКП-4 можно использовать для детектирования присутствия госсипола в хлопковом масле с пределом обнаружения 0,78 мкмоль/л;

**установлено**, что 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) демонстрирует отклик люминесценции с увеличением интенсивности на присутствие ионов  $\text{Ga}^{3+}$  с пределом обнаружения 1,1 мкмоль/л и отклик со снижением интенсивности на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,2 мкмоль/л, причем МОКП-5 **может применяться** для выявления образцов подсолнечного масла, фальсифицированных разбавлением неочищенным хлопковым маслом.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила** высокий экспериментальный и теоретический уровень работы, что подтверждено воспроизводимостью полученных результатов и согласованностью данных различных физико-химических методов исследования. Публикации в рецензируемых российских и международных журналах и обсуждение полученных результатов на научных конференциях свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании научным сообществом.

**Личный вклад соискателя заключается** в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальной части работы и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации было высказано следующее критическое замечание: в докладе было уделено недостаточно внимания характеристике суспензий МОКП, используемых для изучения сенсорных свойств, в частности, нет данных о размере частиц в них.

Соискатель Павлов Д.И. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что на каждом этапе приготовления суспензий и их использования для детектирования

аналитов (перетираание, обработка ультразвуком, флуориметрическое титрование, регенерация дисперсной фазы) проводился контроль сохранности структуры и люминесцентных свойств МОКП различными методами. Размер частиц суспензии не контролировали, при этом нет ни одной опубликованной работы, где такие исследования проводились.

На заседании 19 июня 2024 г., протокол № 11, диссертационный совет оценил исследование, посвященное синтезу и изучению физико-химических и функциональных свойств новых координационных полимеров на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, как вносящее существенный вклад в развитие химии металл-органических координационных полимеров, результаты которого могут быть использованы для получения соединений и материалов с заданными фотофизическими и сенсорными свойствами, и принял решение присудить Павлову Дмитрию Игоревичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 (двадцати четырех) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

19 июня 2024 г.

Подпись

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН

« 19 »

06

2024

ФЕДИНА В. П.

ПОТАПОВА

О. А. ГЕРБСЬКО

ИИХ СО РАН

