

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

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) это один из наиболее широко исследуемых классов координационных соединений. Эти координационные полимеры, собранные на основе ионов металлов и органических мостиковых лигандов, демонстрируют широкое разнообразие физико-химических свойств в зависимости от природы составляющих их «строительных блоков». Дизайн функциональных материалов на основе МОКП направлен, в частности, для создания материалов для хранения и разделения газов, катализа, контроля физических параметров среды, сенсинга органических молекул и ионов металлов и т.д.

Одним из классов МОКП является семейство люминесцентных каркасов, построенное с использованием флуоресцентных органических лигандов. Основным их применением является создание люминесцентных сенсоров для детектирования разнообразных веществ, в том числе, опасных. Очевидно, что создание люминесцентных МОКП, проявляющих селективный отклик люминесценции на различные субстраты, является актуальной задачей, поэтому работа Павлова Д.И., демонстрирующая положительные результаты в области методов синтеза, установления строения и исследования функциональных свойств новых МОКП на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, вносит вклад как в фундаментальные представления о химии координационных полимеров, так и в потенциальное развитие технологий так называемых «умных» материалов.

В результате проведенных в Павловым Д.И. исследований были разработаны методики синтеза новых лигандов, а именно производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, содержащих O-донорные или N-донорные заместители, на основе которых были получены новые МОКП и установлена их структура. В работе описано исследование люминесцентных свойств полученных МОКП, включающее их способность к детектированию некоторых ионов металлов и органических молекул, а также описана выявленная взаимосвязь между структурой и фотолюминесцентными свойствами полученных МОКП.

Все вновь полученные соединения полностью охарактеризованы комплексом современных спектральных методов: термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, элементный анализ. Для исследования оптических и фотофизических свойств полученных соединений использовались электронная спектроскопия в УФ и ближнем видимом диапазоне и флуоресцентная спектроскопия. Для описания топологии МОКП в некоторых случаях был использован программный пакет ToposPro.

Замечания по тексту автореферата:

1. Отсутствие структурных формул и систематизированной расшифровки аббревиатур лигандов и использованных растворителей очень сильно затрудняет прочтение текста автореферата. То же можно сказать про непоследовательное введение нумерации МОКП.
2. В автореферате не приведено обоснование выбора металлов для синтеза МОКР.
3. Стр. 8. Выражение «...описан синтез и исследование свойств для семи новых координационных полимеров, пять из которых относятся к различному структурному типу» оставляет место для вопроса о природе еще двух МОКП.
4. Стр. 9. Указано, что для аммиака LOD составляет 384 нМ, однако на Рис. 3 постулирован LOD 384 мкМ и шкала концентраций также дана в мкМ.
5. Стр. 10. В разделе под заголовком «Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера циркония(IV) с 4,7-...» не описаны никакие функциональные свойства МОКП.
6. Стр. 11. Почему для описания топологии МОКП программный пакет ToposPro был использован только для **МОКП-2** и **МОКП-5**?
7. Стр. 12, Рис. 6. Что такое «относительная интенсивность» и как она определялась? Почему для оценки люминесцентного отклика на катионы (и в дальнейшем, на органические молекулы) не везде была использована стандартная величина I/I_0 , где I_0 это интегральная интенсивность люминесценции МОКП в холостом опыте (как это сделано, например, на Рис. 9(б), стр. 15 или на Рис. 11(г), стр. 17)?
8. Тот же вопрос должен быть адресован диаграммам, приведенным на Рис. 7(б), стр. 13 и на Рис 11(б), стр. 17.
9. Стр. 14. **МОКП-4** не демонстрирует люминесцентного отклика на катионы металлов, что автора связывает с отсутствием подходящих по размеру каналов в структуре этого МОКП, однако значительно большая по размерам молекула госсипола легко детектируется. Это наблюдение выглядит противоречивым и, возможно, требует другой интерпретации полученных данных.
10. Стр. 16. Гипсохромный сдвиг эмиссии комплекса металла (в данном случае, **МОКП-5**) по отношению к эмиссии свободного лиганда крайне необычный пример. Как было интерпретировано это явление?
11. Стр. 17. Почему доверительный интервал измерений указан только на Рис. 11(г) и не приведен для всех остальных аналогичных по содержанию диаграмм?
12. Стр. 17-18. Как автор объясняет понижение предела обнаружения госсипола при помощи **МОКП-5** при внесении в тестируемую систему существенных мешающих факторов?
13. Стр. 19. Схема 2 не имеет подписи, а структурная формула госсипола приведена на ней второй раз в тексте (см. Схему 1, стр. 14).
14. На стр. 19-20 обсуждаются некоторые результаты DFT расчетов, но они не были выполнены лично диссертантом.

15. Стр. 21, Вывод 4. В тексте автореферата нет упоминания об исследовании селективности адсорбционных свойств каркаса **МОКП-5**.
16. Вопрос о том, как влияет дисперсность суспензий МОКП на их физико-химические свойства не освещен в автореферате.

Приведенные вопросы носят, в основном, технический и/или дискуссионный характер и не снижают общего положительного впечатления от самой работы. Достоверность полученных в работе результатов не ставится под сомнение, поставленные задачи выполнены, защищаемые положения вполне обоснованы. Результаты исследований представлены в 6 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых изданий в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованы ВАК РФ, и в тезисах 6 докладов на профильных конференциях. Структура и объем автореферата соответствует общепризнанным требованиям, список опубликованной литературы достоверно отражает содержание работы.

В диссертационной работе Павлова Д.И. содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития неорганической химии, как отрасли знаний. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная работа соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание степени кандидата наук, а ее автор, Павлов Дмитрий Игоревич, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Неорганическая химия.

Доктор химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Грачева Елена Валерьевна

31.05.2024



Университетский пр., д. 26
198504, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф
тел: +7 (911) 280 9327
e-mail: e.grachova@spbu.ru
web: <https://go.spbu.ru/egrachova>

