

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Мохаммед Мохаммед Самир Мохаммеда на тему: «Новые функционализированные 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,3-триазолы: синтез и фотофизические свойства» по специальности 1.4.3.

### Органическая химия

Оптические методы обнаружения и анализа окружающей среды, взрывчатых веществ используют оптические свойства красителей или флуорофоров, которые изменяются под действием аналита, и эти изменения обнаруживаются с помощью спектрофлуориметрии, УФ- и Рамановской спектроскопии. Основные усилия современных исследований направлены на разработку методов, обладающих низким порогом обнаружения, высокой селективностью, возможностью дистанционного применения, а также мобильностью и оперативностью обнаружения. Для реализации этих задач требуется расширение базы молекулярных оптических сенсоров, отвечающих за связывание с аналитом и обеспечивающих возникновение аналитического сигнала. С этой точки зрения, тема диссертационной работы Мохаммед Мохаммед Самир Мохаммеда, посвященная синтезу хемосенсоров ряда 1,3,4-оксадиазолов и/или 1,2,3-триазолов, содержащих флуорофорные группы на основе полициклических ароматических углеводов (ПАУ) на нитросодержащие (взрывчатые) веществ, а также катионы металлов является **актуальной фундаментальной задачей**, решение которой **имеет огромное значение для практических целей**, ведущих к разработке высокочувствительных оптических компонент анализаторов загрязнений промышленных объектов и городской среды.

Целью рассматриваемой диссертационной работы явилось получение бис-азольных систем, включающих фрагменты 1,3,4-оксадиазола и/или 1,2,3-

триазола, соединенных ароматическими фрагментами или остатками полиэтиленгликолей, и выявление возможности использования их в качестве флуоресцентных сенсоров на катионы металлов и нитросоединения. Следует отметить, работы по этой теме ранее не проводились. Следовательно, **новизна** рассматриваемой диссертационной работы базируется как на разработке новых соединений, так и на результатах исследования их сенсорной активности.

Диссертационная работа содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы. Обзор литературы включает 102 ссылки современной литературы. Он рассматривает методы получения соединений, содержащих 1,3,4-оксадиазольный и/или 1,2,3-триазольный фрагмент, синтез гибридных соединений, содержащих 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,3-триазолы, и бола-соединений на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и других гибких линкеров. Из анализа литературы следует, что бис-азольные системы, включающие фрагменты 1,3,4-оксадиазола и/или 1,2,3-триазола, являются наименее разработанной темой исследования, потенциал таких соединений в полной мере не раскрыт. Следовательно, результаты работ по данной теме могут восполнить этот пробел.

Целями синтетической части диссертационной работы явились получение новых азааналогов красителя РОРОР. Соединения строились на основе 1,2,3-триазолов, в состав молекулы вводились фрагменты аннелированных и сопряженных поли(аза)циклов. Бис-1,2,3-триазолы образовывались путем объединения двух молекул линкерами на основе ПЭГ – молекул типа бола.

При синтезе соединений основным подходом явилась «клик»-реакция. Для оптимизации условий получения целевых продуктов проведены варьирование солей одновалентной меди и условий проведения синтеза. Результатом явилось получение соединений с высокими выходами. Было выявлено также преимущество «клик»-реакций в условиях механосинтеза в

шаровой мельнице в отсутствие растворителя и привнесенного катализатора для синтеза ПЭГ-связанных бис-1,2,3-триазолов. Причем, проведение реакции оказалось возможным даже в отсутствие катализа солями меди (I).

Структуры всех полученных новых соединений были доказаны с использованием совокупности физико-химических методов анализа, включая различные виды ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрию, элементный анализ, оптическую спектроскопию.

Следующим этапом исследования явилось изучение фотофизических характеристик синтезированных соединений. Для синтезированных соединений были измерены квантовые выходы флуоресценции и времени жизни возбужденных состояний, оценены Стоксовы сдвиги. Анализ спектров поглощения и люминесценции показал, что варьирование арильных фрагментов в составе соединений значительно влияет на квантовый выход флуоресценции. Также можно отметить подробный анализ оптических характеристик бис-1,2,3-триазолов с объяснением особенностей такого типа хромофорных систем. Соединения демонстрируют интенсивное поглощение света и высокие квантовые выходы флуоресценции.

Интересным и важным этапом исследование явилось изучение тушения флуоресценции в присутствии наиболее распространенных взрывчатых веществ, а именно 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) и 2,4-динитротолуол (ДНТ). Дополнительно был исследован трудно детектируемый тетранитрат пентаэритрита (ТЭН). Достоинством проведенных исследований является сочетание оптических экспериментов с применением для анализа модели статического тушения флуоресценции Штерна-Фольмера, поддержанной результатами DFT расчетами на уровне теории B3LYP/def2-TZVP//PM6 с помощью функции Gaussian-09. Также достоинством этого этапа работы явилось рассмотрение всех возможных моделей тушения (динамической, статистической и образование эксимеров). Важно, что были определены константы тушения ( $K_{sv}$ ) для хемосенсоров **7a,б**, **10a-в** оценен минимальный предел обнаружения (LOD). Измеренные данные указывают на

перспективность использования синтезированных соединений в качестве сенсоров на взрывчатые вещества.

Проведена оценка свойств хемосенсоров для катионов металлов на основе бис-1,2,3-триазолов. Для этого анализировали изменение интенсивности флуоресценции бис-1,2,3-триазолов **7а,б**, а также **10а-в** после добавления катионов металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Установлено, что только присутствие катионов  $\text{Hg}^{2+}$  (ацетат ртути (II)) вызывает заметное тушение флуоресценции.

Следует отметить, что на всех этапах проведения исследовательской работы были, в основном, решены поставленные задачи, а **также получены новые оригинальные результаты.**

Таким образом, Мохаммед Мохаммед Самир Мохаммедом выполнено большое по объему, интересное и обстоятельное исследование, направленное на поиск новых флуоресцентных сенсоров на катионы металлов и взрывчатые вещества, а также установление взаимосвязи их структуры с оптическими и сенсорными характеристиками. Выполненная работа представляет собой законченное междисциплинарное исследование, включающее синтез новых соединений, физико-химическое изучение структуры и установление характеристик полученных соединений, а также анализ их сенсорной активности. **Основные положения и выводы диссертации обоснованы** и не вызывают сомнений.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптических сенсоров на взрывчатые вещества, позволяющие обнаруживать в водных растворах нитросодержащие (взрывчатые) веществ, в том числе трудно обнаруживаемый пентаэритрит тетранитрата (ТЭН).

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, из них 3 статьи опубликованны в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, 7 тезисов докладов на международных конференциях.

Автореферат в основном отражает результаты, представленные в диссертации.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы.

**Однако по работе можно сделать следующие замечания.**

1. В диссертационной работе значительное внимание уделено рассмотрению сенсорных свойств синтезированных соединений. Представляется важным, чтобы и в литературном обзоре к диссертационной работе были бы представлены данные об использовании систем, включающих фрагменты 1,3,4-оксадиазола и/или 1,2,3-триазола, в качестве сенсоров. В этом случае можно было бы в полной мере оценить и сравнить сенсорные свойства разработанных в диссертации новых систем.
2. В Таблице 3 на стр. 50 приведены оптические характеристики **3а-ж** при варьировании в них заместителя R2. Однако, ни в представленной общей структуре соединений, ни в данных Таблицы 3 не указано, что из себя представляет радикал R1.
3. Квантовые выходы соединений **3а-ж** значительно варьируются в зависимости от заместителя R2. Кроме констатации этого факта хотелось бы, чтобы автор указал причины такого различия.
4. Причиной тушения флуоресценции соединения **3ж** в присутствии взрывчатых веществ является перенос электрона с молекулы флуорофора на молекулу тушителя. Известно, что такой перенос электрона возможен на коротких расстояниях, т.е. при тесном контакте флуорофора и тушителя. За счет чего две такие молекулы могут ассоциироваться друг с другом в растворе?
5. При анализе тушения флуоресценции в присутствии солей ртути необходимо было проанализировать влияние кислотности среды на флуоресценцию рассматриваемых лигандов. Известно, что соли ртути, как правило, сильно закислены. Не связано ли тушение флуоресценции в

присутствии солей ртути просто с протонированием гетероциклических фрагментов лигандов?

6. Поскольку изменения оптических характеристик лигандов при добавлении солей различных металлов не наблюдались (кроме солей ртути), то остается не ясным вопрос – происходит ли связывание катионов с флуорофорами? Для анализа комплексообразования полезным методом является ЯМР-спектроскопия. Добавление катионов металлов должно вызывать значительное изменение положения сигналов протонов групп, участвующих в комплексообразовании. Отсутствие таких изменений указывает на то, что металл с лигандом не координируется. Такие эксперименты следовало бы провести.

Высказанные замечания и ни в коей мере не умаляет достоинств работы. Считаю, что в диссертационной работе Мохаммед Мохаммед Самир Мохаммеда содержится решение научной задачи по разработке новых фотосенсибилизаторов, имеющих важное значение для развития сенсорных технологий, направленных на развитие экологического мониторинга окружающей среды.

Учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, новизну, научную и практическую значимость полученных результатов, достоверность выводов, считаю, что диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и отвечает критериям, изложенным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор – Мохаммед Мохаммед Самир Мохаммед, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ольга Анатольевна Федорова

Доктор химических наук, профессор,  
Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

О. А. Федорова  
01.12.2023

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

Адрес электронной почты: fedorova@ineos.ac.ru

Подпись Федоровой О. А. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



(Гулакова Е. Н.)