

ОТЗЫВ

Официального оппонента на кандидатскую диссертацию Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмеда «Разработка методов механосинтеза оксо- и азацепных олиго/полимеров и их производных», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Диссертационная работа Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмеда посвящена разработке методов механосинтеза оксо- и азацепных полимеров, олигомеров. В последнее время исследователями все больше внимания уделяется внедрению в лабораторную практику, а также в промышленные производства так называемых «зеленых методов» синтеза. Характерными чертами (и несомненными достоинствами) таких процессов являются минимизация числа реакционных стадий (и времени реакции), возможность осуществления реакций в отсутствие катализа переходными металлами, проведение реакций в водных растворах, а также в отсутствие растворителя, при комнатной температуре и т.д.. Все эти подходы могут эффективно быть реализованы в механохимических процессах, в том числе для получения функциональных полимеров, что подтверждается большим количеством публикаций, посвящённых синтезу функциональных полимеров, например, полианилинов, полифениленов, полиацетиленов и др., особенно за последнее десятилетие. Следует отметить, что на настоящий момент не существует единого подхода к механосинтезу полимеров различной природы и структуры, а условия механосинтеза (тип мельницы, природа и количество мелющих шаров, интенсивность перемешивания, а также время реакции) исследователями подбираются индивидуально в зависимости от типа получаемого полимера и природы мономеров. В связи с вышесказанным **актуальными** являются исследования, направленные на систематизацию условий механосинтеза для синтеза разнообразных полимеров, а также направленные на расширение применимости механосинтеза для конструирования новых полимеров.

Целью настоящей работы является изучение возможности применения процессов механополиконденсации в условиях измельчения в шаровой мельнице для получения оксо- и азацепных олигомеров и полимеров, содержащих мономерные блоки различной природы. **Задачи**, поставленные автором, заключались в следующем: провести анализ литературных данных по механосинтезу олигомеров и полимеров; осуществить подбор оптимальных условий синтеза в зависимости от природы реагентов и конечного продукта; установить структуру полученных продуктов и определить их молекулярную массу;

изучить влияние природы реагентов и условий синтеза на структуру конечного продукта и, в завершение, исследовать прикладные свойства полученных полимеров.

Научная новизна и теоретическая значимость исследований и полученных в работе результатов заключаются в следующем. Диссертантом были разработаны, в том числе, для некоторых представителей, впервые, эффективные методы механосинтеза функциональных полимеров, содержащих в своем составе фрагменты ароматических иминов, мочевин, полиэфиров, фенолов, хромана, пентиптицена, (аза)гетероциклов и остатков фосфорных кислот. Впервые показана возможность проведения механополиконденсации в условиях реакции Кабачника-Филдса с образованием полимерных аминотилфосфонатов. Впервые методом механосинтеза синтезированы полимеры на основе дибензо[а,с]феназина и 2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диона, пентиптицен-содержащие полиэфиры и поликарбонаты. Впервые осуществлен механосинтез хиральных полиэфира и поликарбоната с участием метаболита природного изофлавона, эквола.

Практическая значимость полученных в работе результатов вполне прослеживается и заключается в разработке эффективных технологических методов получения широкого ряда гетероцепных олигомеров и полимеров, имеющих различную природу, геометрию и степень поликонденсации. Также по итогам работы были продемонстрированы прикладные свойства некоторых из полученных макромолекул, а именно перспективные электрохимические свойства полифеназинов, а также возможность распознавания фторид- и гидроксид анионов с использованием некоторых полимочевин.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Текст диссертации изложен на 149 страницах, в работе имеется 5 таблиц, 52 рисунка и 34 схемы. Список цитируемых работ включает в себя 259 ссылок на российские и зарубежные источники.

Во введении обоснован выбор тематики, объектов предмета исследования, обозначена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

Литературный обзор (**Глава 1**) представляет аналитический обзор имеющейся информации о механохимическом синтезе функциональных полимеров, таких как проводящие полимеры (полиацетилены, полипирролы, полифенилены, полианилины и др.), а также полистиролов и поли(2-винилнафталина), пористых и разветвленных

полимеров на основе полиаминов, полиазаметинов, биополимеров и биodeградируемых полимеров. Наряду с описанием механохимических методов получения полимеров, определенное внимание в обзоре уделено механохимической постмодификации полимеров, в том числе путем нековалентных взаимодействий. Также автором уделено внимание описанию использованного оборудования для механосинтеза и условий реакции, а также методам анализа физико-химических свойств полученных полимеров.

Обзор грамотно выстроен с точки зрения логичного изложения материала, и по итогам данной главы диссертантом было сделано мотивированное обоснование направления настоящего диссертационного исследования.

Глава 2 диссертации посвящена обсуждению полученных диссертантом результатов. Данный раздел работы состоит из 6 подразделов, в рамках которых автором описан механосинтез гетероцепных полимеров различной природы, исследованы прикладные свойства данных макромолекул и представлен материальный баланс стадии получения ключевого полимера на основе полиазометина.

Так, в разделе 2.1 представлено описание механосинтеза азацепных полимеров, полиазаметинов, путем поликонденсации ароматических диаминов различного строения с терефталевым альдегидом. Изначально, для подбора условий механосинтеза было исследовано на примере реакции модельных соединений (терефталевого альдегида и 4-нитробензальдегида) при различной скорости перемешивания и длительности процесса. Автором установлено, что оптимальным условием является проведение реакции при 500 об/мин. Эти оптимальные условия были использованы для синтеза полиазометинов. Причем, наряду с широко-описанными полиазометинами (на основе изомерных диаминобифенилов), некоторые из которых в разработанных диссертантом условиях были синтезированы с более высокой степенью поликонденсации, для расширения применимости методики, были получены функциональные полимеры, содержащие фрагменты феназина. Причем, для синтеза последнего автором успешно использовались два подхода, а для синтеза мономерных компонент была продемонстрирована применимость механосинтеза. Полученные полимеры были охарактеризованы методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . Исходя из низкой растворимости полимеров в ТГФ, а также в других растворителях, среднечисловую молекулярную массу методом ГПХ определить не удалось, поэтому автором был предложен метод анализа молекулярной массы с использованием спектроскопии ЯМР ^1H путем так называемого анализа концевых групп, когда рассчитывается отношение числа протонов концевой группы, в данном случае $\text{N}(\text{Me})_2$, к общему числу протонов основной части полимера. В результате чего автором

были рассчитаны среднечисловые молекулярные массы полиазаметинов, которые, кстати, были выше, чем значения, описанные в литературе для некоторых из полиазаметинов. Также, на примере полиазаметина **15(6)** диссертантом было осуществлено масштабирование синтеза, и было показано, что выход реакции не зависит от загрузки реагентов, что, по мнению диссертанта, может быть использовано для промышленного применения.

В разделе 2.2 автором приведены данные по механосинтезу таких перспективных полимеров как полимочевины. Первоначально автором был выбран более применимый с точки зрения «зеленых методов» метод получения полимочевин путем взаимодействия диаминобифенилов с диэтилкарбонатом, однако превращение не привело к ожидаемому результату, поэтому диссертантом в реакцию был введен трифосген и в итоге были получены ароматические полимочевины, включая производные феназина. В том числе, для целей анализа среднечисловых молекулярных масс методом ЯМР ^1H , были получены полимочевины, содержащие концевые группы – фрагменты $\text{N}(\text{Me})_2$. Строение полученных полимочевин было также подтверждено методами спектроскопии ИК- и ЯМР ^1H , в том числе была установлена среднечисловая молекулярная масса для $\text{N}(\text{Me})_2$ -содержащих продуктов.

В разделе 2.3 диссертации представлен механосинтез полиэфиров и поликарбонатов. Полимеры данных рядов являются, пожалуй, самыми распространёнными, например, поликарбонат, полиэстер, ПЭТ и др. Тем не менее, наряду с синтезом полиэфира на основе бисфенола А и широко-распространенного поликарбоната (для определения среднечисловой массы последнего успешно были применены анализы методами ЯМР ^1H и гель-хроматографии и при этом оба метода показали довольно близкие результаты), диссертантом был предложен метод синтеза довольно интересного и перспективного пористого полимера на основе пентиптицена – представителя семейства иптиценов, которые характеризуются высокими значениями «свободного объема». Также были синтезированы два представителя хиральных полимеров – поликарбоната и полиэфира – на основе *rac*-эквиола, метаболита природного изофлавола даидзеина. Структура полученных полимеров была подтверждена спектральными методами. Легкое сожаление вызывает отсутствие информации о стереохимических аспектах реакции, в частности о стереоконфигурации полученных полимеров.

В разделе 2.4 автором продемонстрирован пример механосинтеза полимерных *альфа*-аминометилфосфонатов с применением известной реакции Кабачника-Филдса между изомерными диаминобифенилами, диэтилфосфонатом и терефталевым альдегидом

в условиях шарового измельчения в присутствии небольших количеств со-растворителей. Наряду с данными спектроскопии ИК- и ЯМР ^1H структура одного из полимеров, в том числе наличие фосфорсодержащего фрагмента в полимерной цепи, была доказана данными ЯМР ^{31}P спектроскопии.

Изучению прикладных свойств некоторых из полученных полимеров посвящен раздел 2.5. Так, для двух феназин-содержащих полимеров (полимочевины **31(22)** и полиазаметина **21(12)**) путем исследования электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии были рассчитаны значения ВЗМО и НСМО и было показано, что данные полимеры обладают достаточно низкими значениями запрещенной зоны, что дает возможность их использования в качестве материалов для молекулярной электроники. Также, с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H , а также УФ- и флуоресцентной спектроскопии, диссертантом была продемонстрирована способность полученных в работе полимочевин на основе изомерных диаминобифенилов к селективному флуоресцентному обнаружению гидроскид- и фторид-аниона в растворах. Все вышеизложенной подчеркивает практическую ориентированность настоящей диссертационной работы.

В заключительном разделе второй главы (раздел 2.6) приведен материальный баланс на примере получения полиазаметина 15.

В экспериментальной части (**Глава 3**) представлено описание методик синтеза исходных мономеров, гетероцепных олигомеров и полимеров, а также приведены физико-химические характеристики для полученных продуктов. Для анализа полученных продуктов диссертантом использован целый комплекс современных физико-химических методов (ИК-, ЯМР ^1H -, ЯМР ^{31}P -, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также гель-хроматография), что подчеркивает достоверность полученных результатов и высокий уровень настоящей работы.

При прочтении работы возникли следующие замечания и вопросы:

Замечания:

1. В работе присутствуют опечатки и неудачные выражения (стр. 12, 14, 48, 51, 54-56 и т.д.). В таблицах на стр. 92 и 95 диссертации произошло смещение строк.
2. В экспериментальной части отсутствует информация об оборудовании для регистрации ИК-спектров, элементного анализа, также используемом для масштабирования.

3. Для всех полимеров указано, что $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$, что не совсем информативно.
4. Автором использован термин хиральные полимеры. Между тем отсутствуют данные, подтверждающие данное утверждение, например, измерения дисперсии оптического вращения.
5. Для всех полимеров отсутствуют данные спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Вопросы:

6. Каковы могут быть перспективы для практического использования полученных полимеров?
7. Почему эксперименты по гель-хроматографии не проводились в других растворителях?
8. Для полимеров, содержащих концевые группы автором данные фрагменты указаны, а какие концевые фрагменты содержат остальные полимеры, например, полиазометины, полимочевины и т.д.? Исследовалось ли влияние соотношения мономеров на степень поликонденсации и тип образующийся концевой группы?
9. Насколько корректно соотносить среднечисловые массы полимеров с концевыми группами к массе таковых, полученных в отсутствие соединений – источников концевых групп? Ведь концевая группа вводится с целью обрыва полимерной цепи.
10. С чем связано ограничение по частоте вращения (500 об/мин)?

Следует отметить, что высказанные вопросы и замечания носят лишь уточняющий характер и ни коим образом не умаляют достоинств данной диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов сомнений не вызывает. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и представленных публикациях. Заключение плотно отражает основные результаты диссертационной работы. Достоверность полученных диссертантом данных подтверждено совокупностью физико-химических методов, а именно ЯМР ^1H , ЯМР ^{31}P спектроскопии, элементного анализа, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, ИК-спектроскопии, а также гель-проникающей хроматографии.

Таким образом, диссертационная работа Аль-Итхави В.К.А. представляет собой **завершенное целостное исследование**, посвященное решению важной научно-практической задачи, а именно разработке научных основ механосинтеза практически ценных аза- и оксоцепных полимеров/олигомеров различной природы. Все результаты

работы получены диссертантом лично или при его непосредственном участии. Полученные в работе данные являются новыми и, несомненно, представляют научный и практический интерес.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени достоверности результатов и обоснованности выводов диссертационная работа Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмеда «Разработка методов механосинтеза оксо- и азацепных олиго/полимеров и их производных» полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а также соответствует паспорту специальности 2.6.10 - Технология органических веществ, а ее автор - Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмед - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10 — Технология органических веществ.

Официальный оппонент,
доктор технических наук
(специальность 05.21.03 – технология и
оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины), профессор,
профессор кафедры технологий целлюлозно-
бумажных производств и переработки полимеров
Химико-технологического института
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Уральский государственный
лесотехнический университет»

Подпись Буриндына В.В. заверяю
(ФИО)
Ведущий документооборот А.В. Кочегаров
(ФИО)
« 11 » 20 23 г.

Буриндына Викт



620100, Екатеринбург,
Сибирский тракт, 37
e-mail: buryndinvg@m.usfeu.ru
тел.: +7(922)609-67-48