

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмеда на тему: «Разработка методов механосинтеза оксо- и азацепных олиго/полимеров и их производных» по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа вносит значительный вклад в изучение актуальной проблемы создания новых функциональных материалов, а также в разработку эффективных «зеленых» технологических методов синтеза в условиях растущей экологической нагрузки на окружающую среду. В современном мире, где экологические проблемы становятся все более острыми, поиск альтернативных, экологически чистых методов производства полимерных материалов является необходимостью.

Автор диссертации исследует так называемые «зеленые методы» синтеза, которые представляют собой инновационные подходы к созданию новых материалов с минимальным воздействием на окружающую среду. В частности, в работе рассматриваются механохимические процессы, которые позволяют минимизировать реакционные стадии и уменьшить использование катализаторов на основе переходных металлов. Это значительно уменьшает количество отходов и снижает вредное воздействие на окружающую среду.

Особое внимание в работе уделено систематизации условий механосинтеза полимеров. Автор стремится разработать единые подходы и методики, которые позволят стандартизировать процесс механосинтеза и повысить его эффективность. Кроме того, в работе рассматривается возможность расширения применимости механополимеризации для синтеза новых полимеров и сополимеров. Это открывает новые горизонты для создания функциональных материалов, которые могут быть использованы в различных областях, от медицины до электроники.

Результаты работы могут быть использованы как в научных исследованиях, так и в промышленности для разработки и внедрения новых технологий. Описанные факторы определяют **актуальность** темы рассматриваемой диссертации.

Цель исследования, сформулированная во введении диссертационной работы, соответствует заявленной теме и фокусируется на изучении применимости механосинтеза для синтеза оксо- и азацепных полимеров, инкорпорирующих мономерные блоки различной природы и строения, а также функциональные группы. Постановка задач исследования выполнена в соответствии с целью работы.

Научная новизна и теоретическая значимость работы заключается в том, что впервые показана эффективность метода механосинтеза функциональных полимеров, содержащих в своем составе фрагменты ароматических иминов, мочевины, полиэфиров, фенолов, хромана, пентиптицена, феназина, пиррола, тиофена, остатков фосфорных кислот. Особое внимание уделяется механополимеризации в условиях реакции Кабачника-Филдса, что позволило получить соответствующие полимерные α -аминометилфосфонаты. Это представляет собой значительный прогресс в области синтеза функциональных полимеров. Также впервые методом механосинтеза были синтезированы гетероциклические полимеры, включая производные дибензо[а,с]феназина и 2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диона. В диссертации также впервые осуществлен механосинтез пентиптицен-содержащих полиэфиров и поликарбонатов. Полученные диссертантом результаты расширяют границы возможностей синтеза полимеров с использованием метода механосинтеза. Наконец, автором впервые был осуществлен механосинтез хиральных полиэфиров и поликарбоната с участием природного соединения эквола. Таким образом, диссертация вносит

важный вклад в область механосинтеза функциональных полимеров, открывая новые возможности для создания материалов с заданными свойствами.

Работа имеет **практическую ценность**, так как в ней представлены новые методы получения оксо- и азацепных полимеров/олигомеров различного типа, формы и степени полимеризации без использования растворителя в условиях шарового измельчения. Это дало возможность сформировать набор полезных рекомендаций для практического применения.

Степень достоверности результатов, полученных в ходе исследования, гарантирована комплексным применением современных физико-химических методов анализа, их взаимной корреляцией, а также соответствием существующим мировым научным публикациям.

Положения, выносимы на защиту, отражают ключевые полученные результаты для всех изученных в работе объектов.

Апробация работы. Основные выводы и результаты данного исследования были представлены и обсуждены на различных конференциях. Пять статей, основанных на данной работе, были опубликованы в научных журналах и изданиях, прошедших рецензирование и утвержденных ВАК РФ. Три из них индексируются в международных базах цитирования Scopus и WoS. Кроме того, была подана одна заявка на патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмеда изложена на 149 страницах, состоит из трех основных глав: аналитического обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы и условных сокращений. Работа содержит 259 ссылок на литературные источники, 5 таблиц, 34 схемы и 52 рисунка.

Во введении автор приводит краткую характеристику работы, включающую актуальность, степень разработанности темы, объекты и предмет исследования, цель исследования и соответствующие ей задачи, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, описание объектов исследования и методологию работы, обоснование степени достоверности и апробацию результатов, положения, выносимые на защиту, и сведения о публикациях, в которых описаны основные результаты работы.

В первой главе диссертационного исследования представлен аналитический обзор существующей научно-технической литературы, включающий подробное описание методов механосинтеза гомо- и сополимеров различной архитектуры и химического состава. Обзор содержит детальное изложение химических реакций, условий их проведения, а также основных свойств синтезированных полимеров и сополимеров. Показано, что механосинтез функциональных полимеров обладает целым рядом преимуществ перед традиционными методами синтеза, включая сокращение времени реакции, независимость от растворителя, низкую массоемкость и высокую производительность. Ключевую роль в достижении высокой конверсии мономера играют такие факторы, как величина приложенной механической силы, степень твердости и масса/размер мельничных шаров, а также интенсивность процесса помола. Механосинтез органических полимеров с высокой пористостью и большой площадью поверхности, используемых для разделения газов или катализа, представляет собой перспективный метод, не требующий применения растворителей. Термическая деструкция полимеров является важным параметром в процессе механосинтеза и может быть использована для анализа полученных полимеров. Деполимеризация с использованием шаровой мельницы может служить более экологичной альтернативой другим методам.

Вторая глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных автором результатов исследования и разделена на несколько основных частей. В первой части обсуждаются результаты, представляющие основную научную новизну работы: получение полиазаметинов, полимочевин, полиэфиров, поликарбонатов и фосфорсодержащих полимеров методом механосинтеза за короткое время реакции при комнатной температуре и в отсутствие растворителя. Подобраны оптимальные технологические режимы поликонденсации полимеров на шаровой мельнице, такие как время реакции и скорость вращения. Для полученных соединений был проведен структурный анализ методами ИК-спектроскопии и ЯМР¹H. Среднечисловую молекулярную массу и степень полимеризации полученных соединений определяли методом анализа концевых групп по полученным спектрам ЯМР¹H.

Для феназин-содержащих полимеров были исследованы электрохимические свойства, результаты которых позволяют рекомендовать данные полимеры в качестве материалов для молекулярной электроники. Были проведены исследования по сенсорному отклику полимочевин на присутствие фторид- и гидроксид-анионов методами УФ- и флуоресцентного титрования основания Шиффа для визуального обнаружения цианид-аниона в растворах. Приведен материальный баланс получения полиазаметина.

Эта глава дает дополнительное преимущество работе, поскольку подчеркивает ее междисциплинарность и «экологический» подход автора к потенциальному внедрению разрабатываемых методик по механосинтезу полимеров.

Экспериментальная часть работы представлена в **третьей главе** диссертации. Автор подробно описывает методики и условия механосинтеза гомо- и сополимеров, характеризует все использованные в работе исходные вещества. Отдельно описаны физико-химические методы исследования выбранных объектов. В целом, экспериментальная часть диссертации производит вполне хорошее впечатление по объему и детализации

прописанных синтетических подходов, а также квалифицированному выбору и уровню современных физических и физико-химических методов исследования.

В **Заключении** работы автор формулирует выводы, которые полностью отражают результаты выполненного исследования и соответствуют поставленным задачам, а также имеют научную и практическую значимость. Сделанные в работе выводы являются корректными и обоснованными.

Автореферат диссертации полностью отражает основные положения и выводы диссертационной работы.

По результатам работы Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмеда опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ, в том числе 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и Wos, также подана заявка на патент РФ, что подтверждает достоверность полученных результатов.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В диссертационной работе на странице 49 указано, что увеличение скорости вращения до 500 оборотов в минуту и продолжительности реакции до 6 часов приводят к повышению степени конверсии реакции. Однако, данные об этом не представлены в таблице 2.1.

2. На той же странице в описании автор использовал некоторое количество трифторуксусной кислоты или пара-толуолсульфокислоты, как катализатора при проведении реакции между изомерными диаминобифенилами и терефталевым ангидридом, но не предоставил данных о влиянии этих катализаторов на скорость и конверсию реакции. Также было бы полезно представить результаты исследований, которые подтверждают утверждение автора о том, что оптимальное время реакции составляет 45 минут.

3. На страницах 52 диссертации и 8-9 автореферата автор приходит к выводу, что синтезированные полиазометины с N,N-диметиланилиновыми концевыми группами имеют более высокую степень полимеризации. Однако, синтез сравниваемых полимеров (13-15 и 16-18) проводился при различных временных параметрах механосинтеза. Для наглядности можно было бы представить сравнительную таблицу свойств.

4. В процессе синтеза полимочевин структур 28-31 следует учесть, как положение аминогрупп в бифениле влияет на скорость образования полимера. Согласно результатам, приведенным в таблице 2.4 на странице 63 диссертации, наибольшие значения молекулярной массы достигаются при использовании 2,2'-диаминодифенила, хотя ожидалось, что 4,4'-диаминодифенил будет иметь большую реакционную способность. Требуется объяснение этого механизма.

5. Что вызывает бимодальный пик на кривой гель-проникающей хроматографии полимера 41 на рисунке 2.20 на странице 70 диссертации?

6. На странице 75 представлена схема синтеза фосфорсодержащих полимеров, где в качестве растворителя использовались 1,4-диоксан и ДМСО. Почему реакция проводилась при более высокой концентрации реакционного раствора при синтезе полимеров 46 и 47 в случае использования ДМСО в качестве растворителя?

7. Для некоторых полимеров, синтезированных автором, невозможно измерить молекулярно-массовые характеристики с помощью гель-проникающей хроматографии. Однако, можно было бы провести исследования по растворимости полимеров в полярных и неполярных растворителях и представить значения характеристической вязкости образцов.

8. В заключение хотелось бы увидеть более конкретные выводы по оптимальным технологическим режимам механосинтеза и свойствам полученных полимеров.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности; диссертация является законченным исследованием, в

которой решена важная научно-техническая задача – получение оксо- и азоцепных полимеров методом механозинтеза, применимых в качестве материалов в устройствах молекулярной электроники, а также в качестве зондов для визуального обнаружения анионов.

Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных выводов не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком уровне, а её результаты представляют научный и практический интерес в области технологии органических веществ.

Диссертационная работа полностью отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а соискатель Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмед заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Старший научный сотрудник
Центра прогрессивных материалов
и аддитивных технологий
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарского
государственного университета
им. Х.М. Бербекова»
кандидат химических наук

Шахмурзова Камила Тимуровна

Email: k.shakhmurzova@kbsu.ru
Тел.: 8(8662) 72 30 48
360001, КБР, г. Нальчик, ул. Толс

Подпись К.Т. Шахмурзовой
ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарского
государственного университета
им. Х.М. Бербекова»
Доктор филологических наук

Ирина Викторовна