

ОТЗЫВ

официального оппонента Стрельникова Владимира Николаевича
на диссертационную работу Зен Еддина Мохамата
«Синтез стиролов, модифицированных ароматическими флуорофорами,
и полимеров на их основе», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3 – Органическая химия

Разработка новых хемосенсоров и их использование для обнаружения взрывчатых веществ нитроароматического ряда является важной задачей для исследователей с целью обеспечения глобальной безопасности. За последнее время наибольшее внимание в данной области исследований акцентировано на флуоресцентных датчиках, к преимуществам которых относится их низкая стоимость, высокая скорость отклика, возможность бесконтактного обнаружения, а также высокая чувствительность. Известно, что органические полимеры, содержащие фрагменты полициклических ароматических углеводородов, являются подходящими флуорофорами из-за их химической стабильности и высоких квантовых выходов. В связи с этим диссертация Зен Еддина Мохамата, направленная на расширение исследований, связанных с синтезом новых флуорофоров для хемосенсоров, является **актуальной**, а полученные результаты, безусловно, представляют большой научный и практический интерес.

Целью диссертационной работы Зен Еддина Мохамата являлся синтез новых полимеров на основе стиролов, модифицированных флуорофорными ароматическими фрагментами, а также исследование возможности их применения в качестве сенсоров по отношению к нитроароматическим соединениям.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена классическим образом. Она состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), заключения, списка сокращений и

условных обозначений, списка используемой литературы. Работа изложена на 178 страницах и включает 48 схем, 24 таблицы, 74 рисунка и 318 ссылок.

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная и практическая значимость, описаны методология и методы диссертационного исследования, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор структурирован в соответствии с разработанностью синтетических методов получения 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов и полимеров на их основе, а также согласно возможности их применения. Важно отметить, что при анализе методов синтеза 4-арил- и 4-*N*-ариламиностиролов автором сделан особый акцент на реакциях кросс-сочетания по Сузуки-Мияура и Бухвальду–Хартвигу, протекающих в небольшое количество стадий с высокими выходами целевого продукта при использовании доступных исходных реагентов с высокой реакционной способностью. Во второй части обзора представлены результаты исследований по использованию химических инициаторов с целью получения аморфного полистирола. Заключительная часть обзора обоснованно содержит данные об использовании полимеров на основе 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов для создания полимерных светоизлучающих и зарядотранспортных материалов для светодиодов, органических транзисторов и других устройств органической электроники.

Стоит отметить, что при написании обзора автором систематизированы и детально проанализированы актуальные исследования в области синтеза 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов и полимеров на их основе, опубликованные за последние несколько лет. Анализ литературного обзора логически обосновывает основные цели и направления представленной работы.

В разделе **Обсуждение результатов** детально представлены оптимизация условий получения и синтез стиролов, модифицированных

флуорофорами, а также полимеров на их основе. Важно подчеркнуть, что проведенные автором диссертационной работы исследования позволили выявить эффективные методы получения широкого ряда 4-арилстиролов и 4-*N*-ариламиностиролов, основанные на металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания в условиях их активации микроволновым излучением. Использование микроволнового излучения в реакциях Сузуки-Мияуры и Бухвальда–Хартвига позволило повысить выходы целевых продуктов и существенно снизить время реакции. Синтетическая часть данного раздела также включает оптимизацию методов синтеза сополимеров на основе 4-арил- и 4-*N*-ариламиностиролов с целью получения наиболее высокого выхода продуктов полимеризации и достижения наименьшей полидисперсности. Выполненные исследования и полученные результаты однозначно доказывают **высокую научную новизну и теоретическую значимость** диссертации.

Несомненным украшением диссертационной работы является подробное исследование фотофизических свойств синтезированных стиролов и полимеров на их основе, как в растворе, так и в твердом состоянии. Важная часть данного раздела диссертации, определяющая ее **практическую значимость**, заключается в исследовании сенсорных свойств полученных полимеров по отношению к нитроароматическим соединениям в растворах, а также их применение в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

В **экспериментальной части** диссертации представлены методики синтеза новых соединений и описание их физико-химических данных.

В **заключении** приведены основные научные и практические результаты работы, которые полностью соответствуют целям и задачам исследования, а также положениям, выносимым на защиту.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, которые рекомендованы ВАК РФ, которые индексируются в международных базах цитирования, таких как Scopus и Web of Science. Результаты работы были представлены автором на научных конференциях

международного и российского уровней, по материалам которых опубликовано 5 тезисов докладов.

В процессе ознакомления с диссертационной работой возникли следующие замечания и вопросы, представленные ниже.

Замечания:

1. В разделе 2.1.3 для 4-*N*-ариламиностиролов **5 a-h** представлены исследования фотофизических свойств, как в растворе, так и в твердом состоянии. При этом для 4-арилстиролов **3 a-e** приведены данные оптических свойств только для растворов этих веществ в дихлорметане.

2. В экспериментальной части (Глава 3) отсутствуют данные ^{13}C ЯМР спектроскопии для полученных полимеров **P1-P5, P7-P12**.

Вопросы:

1. Для синтеза 4-арилстиролов и 4-*N*-ариламиностиролов были оптимизированы условия проведения металл-катализируемых реакций Сузуки-Мияуры и Бухвальда–Хартвига при микроволновом облучении. В качестве модельных реакций были выбраны реакция кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола с 2-нафталинбороновой кислотой и реакция C–N кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола с анилином, соответственно. Однако, автором диссертационной работы установлено, что с ростом числа аннелированных бензольных колец полиароматической системы выходы целевых продуктов значительно падают и это, вероятно, связано с увеличением стерических затруднений. Проводились ли дополнительные исследования по подбору условий проведения реакций кросс-сочетания с целью увеличить выход таких соединений, как **3d, 3e, 5f, 5h**?

2. С чем связан выбор трифениламинового фрагмента наряду с аннелированными полициклическими фрагментами в случае синтеза 4-арилстиролов?

3. С чем связан выбор дихлорметана в качестве растворителя при исследовании фотофизических свойств 4-арилстиролов **3 a-e** и 4-*N*-ариламиностиролов **5 a-h**, а также сополимеров на их основе? При этом сравнительный анализ фотофизических свойств гомополимера **P14** и

сополимера **P4** был проведен для растворов этих соединений в тетрагидрофуране. Автору следует уточнить причину использования разных растворителей, а также разных концентраций, например концентрация образца в дихлорметане составила $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, а в тетрагидрофуране – $1 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹.

4. Проводился ли сравнительный анализ сенсорных свойств впервые синтезированных сополимеров на основе 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов с ранее изученными полимерами? В чем преимущество использования представленных сополимеров с точки зрения детектирования нитроароматических взрывчатых веществ?

5. Какие полимеры получают авторы – аморфные или кристаллические? Чем это доказывается?

6. Учитывая довольно низкую среднюю молекулярную массу полимеров, хотелось бы, чтобы авторы сравнили деформационно-прочностные характеристики полученных полимеров с ранее известными полимерами на основе стирола.

Необходимо отметить, что замечания и вопросы носят лишь частный характер и нисколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов не вызывает сомнений. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают результаты, представленные в диссертации. Достоверность полученных автором диссертации данных подтверждено комплексом современных физических и физико-химических методов установления структуры полученных соединений (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия на ядрах ¹H и ¹³C, рентгено-структурный анализ, масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография) и исследования их термических, оптических и сенсорных свойств (термогравиметрический анализ, электронная и флуоресцентная спектроскопия).

Диссертационная работа Зен Еддина Мохамеда «Синтез стиролов, модифицированных ароматическими флуорофорами, и полимеров на их основе» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на

