

## Отзыв

официального оппонента Борщева Олега Валентиновича на диссертационную работу Зен Еддин 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»

Диссертационная работа Зен Еддин Мохамата посвящена синтезу новых стиролов путем химической прививки фрагментов флуорофорных ароматических веществ и получение полимеров на их основе, и изучению их физико-химических свойств.

Детектирование взрывчатых веществ нитроароматического ряда на основе тушения флуоресценции активно исследуется благодаря низкой стоимости датчиков, высокой скорости отклика, а также возможности дистанционного управления и чрезвычайно высокой чувствительности. Проблема обнаружения взрывчатых веществ является особенно острой сегодня, когда в условиях повышенной угрозы террористических актов существует огромная потребность в разработке простых и эффективных хемосенсоров для обнаружения нитроароматических соединений. В качестве таких сенсоров могут выступать органические молекулы и полимеры, содержащие фрагменты полициклических ароматических углеводов. Поэтому синтез новых полимеров на основе стиролов, модифицированных химически введением фрагментов флуорофорных ароматических веществ, в качестве потенциальных сенсоров по отношению к нитроароматическим соединениям – **актуальное направление исследований.**

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы не вызывают сомнений. Это обусловлено тем, что в работе синтезирован ряд новых стиролов, модифицированных в положении 4 ароматическими флуорофорами с различным числом конденсированных бензольных колец, и полимеры на их основе. Для полученных мономеров и полимеров изучены

оптические свойства в растворах и в твердом состоянии. Показано, что люминесценция полученных материалов гасится в присутствии нитроароматических соединений. Также стоит отметить, что структура синтезированных соединений позволяет предполагать их практическое применение в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений как в растворах, так и в газовой фазе.

Диссертационная работа изложена на 178 страницах и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы, включающий 318 библиографических ссылок.

Во *введении* автором в полной мере обозначена актуальность, новизна и научно-практическая значимость исследования. Также приводится обоснование выбора именно стиролов, модифицированных флуорофорами в качестве потенциальных сенсоров по отношению к нитроароматическим соединениям.

*Литературный обзор*, представленный автором, состоит из трех разделов. Первый раздел литературного обзора посвящен анализу химических путей модификации стиролов с использованием металл-катализируемых процессов образования C-C связей и C-N связей. Во втором разделе проводится сопоставление различных химических инициаторов, используемых для получения аморфного полистирола. И в третьем рассмотрены данные об использовании полимеров на основе 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов. Литературный обзор изложен логично и последовательно, и в нём представлены и обсуждены все необходимые для работы литературные данные.

Основное содержание диссертационной работы приведено в главе «*Обсуждение результатов*». Глава разбита на четыре больших раздела. Первый раздел посвящён синтезу и исследованию фотофизических свойств стиролов, модифицированных флуорофорами. Оптимизированы методы синтеза последовательного ряда 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов,

содержащих остатки ароматических флуорофоров с различным числом конденсированных бензольных колец, основанные на металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания в условиях их активации микроволновым излучением. Изучены оптические свойства синтезированных стиролов в растворах и в твердом состоянии. Следующий раздел описывает синтез статистических сополимеров полученных стиролов со стиролом в разных молярных соотношениях. Показано, что все сополимеры имеют выраженную флуоресценцию в диапазоне 340–520 нм с высокими квантовыми выходами. Для сополимеров на основе 4-N-ариламиностиролов выявлено образование эксимеров. Третий раздел посвящен сенсорным свойствам полученных сополимеров. Показано, что пределы обнаружения нитроароматических соединений для сополимеров на основе 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов достигали до  $10^{-7}$  моль/л в растворе. Выявлено, что сополимеры на основе 4-арилстиролов обладают лучшими сенсорными свойствами в сравнении с сополимерами на основе 4-N-ариламиностиролов. Проведено сравнение фотофизических и сенсорных свойств гомополимера 4-пиренил-стирола, а также его сополимера со стиролом. Продемонстрировано, что сополимер обладает лучшими сенсорными свойствами (детектирование нитроароматических соединений) по сравнению с гомополимером. Получены сенсорные материалы на основе ряда сополимеров, которые позволяют надежно обнаруживать пары нитробензола в концентрации 1 ppm с экспозицией менее 5 минут для флуорофоров на основе 4-арилстиролов, а для флуорофоров на основе 4-N-ариламиностиролов - в концентрации 0.5 ppm при 100-секундном воздействии паров нитробензола. Заключительный раздел описывает исследование сенсорных свойств 1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирена в чистом виде или в качестве допирующего компонента, распределенного в полистирольной матрице. Исходя из приведённых в этой главе данных, можно сделать вывод, что полученные в работе результаты обладают большим потенциалом для практического применения.

В экспериментальной части представлено описание использованных в работе методов анализа, очистки и исследования, методики синтеза новых стиролов и полимеров на их основе. Все синтезированные соединения в полной мере охарактеризованы современными методами физико-химического анализа: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия (в случае индивидуальных соединений), элементный анализ. Методики синтеза описаны достаточно подробно, и нет никаких сомнений в том, что, в случае необходимости, их удастся успешно воспроизвести.

Диссертационная работа Зен Еддин Мохамеда написана хорошим научным языком, изложена логично. Полученные в работе результаты имеют высокий научный уровень и не вызывают сомнений.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в высокорейтинговых изданиях, из чего следует, что полученные результаты признаны международным научным сообществом, что, в свою очередь, дополнительно подтверждает их высокий научный уровень. Результаты работы также представлены в 5 тезисах докладов на конференциях.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1) Из литературного обзора следует, что соединения 3c и 3d получены с использованием тех же исходных прекурсоров и простого катализатора с выходами более 90%. В работе же эти стиролы синтезировали с выходом 69 и 45%, соответственно. Почему не использовали описанные подходы для получения этих стиролов?

2) Чем можно объяснить, что выход реакции C–N кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу при взаимодействии  $\alpha$ -бром-4-винилбензола 1 с анилином выше через 1 мин, чем через 5 или 10 минут?

3) В таблице 2.3 (автореферат таблица 3) значения коэффициента экстинкции для соединений 3a и 3b не соответствуют данным приведенным на рис. 2.7 (рис. 6 автореферата). В таблице 2.3; (автореферат таблица 3) перепутаны значения для максимумов люминесценции соединений 3f и 3b.

4) Оптические свойства полученных 4-N-ариламиностиролов 5a-h были исследованы в растворах и в твёрдом виде, а оптические свойства 4-арилстиролов 3a-e были исследованы только в растворах. Почему не исследовали соединения 3a-e в твёрдом виде?

5) Как удалось записать спектр люминесценции в твердом виде для соединения 5e, если квантовый выход был менее 1%?

6) Почему для полимеров P9 и P10 температура разложения значительно ниже, чем для остальных полимеров?

7) В тексте работы указано, что «в спектрах сополимеров без аминогруппы P1, P2, P3 и P4 наблюдаются полосы флуоресценции арилстирольных заместителей», а на рисунке 2.19 для полимера P4 указан эксимер?

8) В работе утверждается, что «умеренные и высокие значения квантовых выходов (0.20 – 0.73) наблюдаются для растворов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  почти для всех исследуемых сополимеров», а в таблице 2.7 для этих полимеров указано минимальное значение 0,01 и максимальное 0,39?

Все вышеуказанные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа является законченным научным исследованием, обладает значительной научной новизной, а её результаты обладают большим потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Таким образом, диссертационная работа Зен Еддин Мохамада «Синтез стиролов, модифицированных ароматическими флуорофорами, и полимеров на их основе» соответствует требованиям, изложенным в пунктах 9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее

автор, Зен Еддин Мохамад, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

**Официальный оппонент:** заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

доктор химических наук (специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения)

Телефон: +7 (495) 332-58-97

Email: [borshchev@ispm.ru](mailto:borshchev@ispm.ru)

**Борщев Олег Валентинович**

«28» ноября 2024 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Почтовый адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Телефон организации: +7 (495) 335-91-00

Адрес электронной почты организации: [getmanovaev@ispm.ru](mailto:getmanovaev@ispm.ru)

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Борщева Олега Валентиновича удостоверяю.

Учёный секретарь ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, кандидат химических наук

Гетманова Елена Васильевна

«28» ноября 2024 г.

