

## ОТЗЫВ

официального оппонента Бурындына Виктора Гавриловича на диссертационную работу Зен Еддина Мохамеда на тему: «Синтез стиролов, модифицированных ароматическими флуорофорами, и полимеров на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

**Актуальность темы исследования.** Диссертационная работа вносит значительный вклад в развитие химии стиролов, модифицированных флуорофорами, а также в создание новых полимерных светоизлучающих материалов – потенциальных сенсоров для определения нитроароматических взрывчатых соединений. Сегодня, в условиях повышенной угрозы террористических актов их предотвращение является особенно острой проблемой, поэтому существует огромная потребность в создании новых простых и более чувствительных сенсорных соединений для обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ в полевых условиях.

Детектирование взрывчатых веществ нитроароматического ряда на основе тушения флуоресценции привлекает особое внимание. В этом случае основными рабочими элементами служат флуорофоры, способные обратимо образовывать  $\pi$ -комплексы с нитроароматическими соединениями. В качестве флуорофоров могут выступать сополимеры стирола, содержащие фрагменты полициклических ароматических соединений.

В работе рассмотрены методы синтеза новых стиролов, содержащих остатки ароматических флуорофоров с различным числом конденсированных бензольных колец, получены полимеры на их основе, а также изучены их оптические и сенсорные свойства.

Особое внимание в работе уделено оптимизации условий методов синтеза стиролов, основанных на металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания в условиях их активации микроволновым излучением.

Результаты работы могут быть использованы как в дальнейших научных исследованиях, так и в промышленности.

**Цель исследования**, сформулированная во введении, соответствует заявленной теме и фокусируется на синтезе новых флуоресцирующих полимеров стирольного ряда, модифицированных химически путем введения в фенилы фрагментов флуорофорных ароматических веществ, а также путем допирования полистирольной матрицы флуорофорами.

**Научная и практическая значимость** заключается в том, что синтезирован ряд новых стиролов, в которых фенильные остатки в пара-положении модифицированы ароматическими флуорофорами с различным числом конденсированных бензольных колец. Особое внимание уделяется активации реакций кросс-сочетания микроволновым излучением, что позволило уменьшить время проведения реакций до 1 минуты. Синтезирован также ряд новых полимеров на основе 4-арилстиролов и 4-N-ариламино-стиролов. В диссертации впервые изучены фотофизические свойства полученных мономеров и полимеров в растворах и в твердом состоянии; изучены сенсорные свойства полученных полимеров по отношению к нитроароматическим соединениям в растворах, а также возможность их применения в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

Полученные диссертантом результаты расширяют возможности создания новых флуоресцирующих полимерных материалов. Наконец,

диссертантом изучены сенсорные свойства известного флуорофора - 1,3,6,8-тетраakis-[(триметилсилил)-этинил]пирена - по отношению к нитроароматическим соединениям в растворе, а также оценена возможность его применения в чистом виде, или как допирующей добавки к полистиролу, в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

Таким образом, диссертация вносит важный вклад в химию стиролов и полимеров на их основе, открывая новые возможности для создания флуоресцентных материалов для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

Работа имеет **практическую ценность**, так как в ней разработаны методы синтеза 4-арил- и 4-N-ариламинозамещённых стиролов, и на основе этих стиролов получены новые полимеры, которые могут быть использованы в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений как в растворах, так и в газовой фазе. Собраны прототипы сенсорных устройств для мобильного детектора нитроароматических соединений, способные к многократному, обратимому и быстрому обнаружению следовых количеств паров нитробензола и 2,4-динитротолуола в воздухе.

**Достоверность результатов**, полученных в ходе исследования, обеспечена комплексным применением современных физико-химических методов анализа, их взаимной корреляцией, а также публичной апробацией.

**Положения, выносимые на защиту**, отражают ключевые результаты исследований.

**Апробация работы.** Основное содержание исследований опубликовано в 11 научных работах, в том числе 6 научных статьях в

рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и 5 тезисах докладов научных конференций международного и российского уровней.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа Зен Еддина Мохамеда изложена на 178 страницах, состоит из трех основных глав: аналитического обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы и условных сокращений.

Во **введении** автор приводит краткую характеристику работы, включая актуальность, степень разработанности темы, цель исследования и соответствующие ей задачи, а также научную новизну, теоретическую и практическую значимость, обоснование достоверности, положения, выносимые на защиту, и сведения о публикациях.

**В первой главе** диссертационного исследования представлен аналитический обзор существующей научно-технической литературы, включающий подробное описание методов синтеза 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов, сопоставление различных химических инициаторов полимеризации стирола и данные об использовании полимеров на их основе.

Обзор содержит детальное изложение химических реакций, условий их проведения, а также основных свойств синтезированных полимеров и сополимеров на основе 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов. В обзоре представлены и обсуждены все необходимые для работы литературные данные.

**Вторая глава** диссертационной работы посвящена обсуждению полученных автором результатов исследования, и она разделена на несколько

частей. В первой части обсуждаются результаты по синтезу и исследованию фотофизических свойств стиролов, модифицированных флуорофорами. Диссертантом подобраны оптимальные условия синтеза ряда 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов, основанные на металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания в условиях их активации микроволновым излучением. Изучены оптические свойства синтезированных стиролов в растворах и в твердом состоянии. Во второй части обсуждаются особенности синтеза полимеров на основе синтезированных стиролов, а также изучение их фотофизических свойств в растворах и в твердом состоянии.

Для всех полученных полимеров были исследованы фотофизические свойства в растворах и в твердом состоянии, результаты которых позволяют рекомендовать данные полимеры в качестве сенсорных материалов для обнаружения нитроаренов. В третьей части обсуждаются сенсорные свойства полученных полимеров в растворах и в газовой фазе.

Экспериментальная часть работы представлена в **третьей главе** диссертации. Автор подробно описывает использованные в работе методы синтеза и анализа, методики синтеза новых стиролов и полимеров на их основе. Все соединения охарактеризованы современными методами физико-химического анализа. Экспериментальная часть диссертации производит хорошее впечатление по объему и детализации прописанных синтетических подходов, а также по выбору 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 Зен Еддина Мохамада опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и индексируемых в международных базах цитирования Scopus и Wos и 5 тезисах докладов научных конференций международного и российского уровней.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В заключении п.2 приведено, что при радикальной сополимеризации использовалось мольное соотношение стирол : модифицированные стиролы = 8-14 : 1. Считаю, что состав сополимера, в большинстве случаев, не соответствует исходному составу и зависит от констант сополимеризации.

2. Синтез 4-арил-, 4-N-ариламинозамещенных стиролов осуществляли по реакциям кросс-сочетания стиролов с применением различных катализаторов. Чем обусловлен различный выход соединений (3а – 3е), который изменяется от 90 % до 32 %.

3. При осуществлении реакций кросс-сочетания стирола существует ли опасность не сохранения двойной связи.

Все вышеуказанные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работе. Работа является законченным научным исследованием, обладает научной новизной и хорошей перспективой для практического применения, а также для дальнейших исследований.

Таким образом, диссертационная работа Зен Еддина Мохамада соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на

