

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию
Валиевой Ирины Айваровны на тему:
«СОПОЛИАМИДЫ И СОПОЛИГИДРАЗИДЫ С
АНТРАЗОЛИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Получение новых фотоактивных полимеров и создание на их основе материалов для оптоэлектронных устройств, в том числе светоизлучающих диодов, фототранзисторов, фотоэлементов и фотоприёмников, является одним из перспективных и востребованных на практике современных направлений исследований. Основными требованиями к материалам такого типа является наличие люминесцентных свойств, фотопроводимость, хорошая плёнкообразующая способность, гибкость, термостойкость и др.

В связи с этим актуальным является разработка направленных методов синтеза фотоактивных мономеров с целью получения на их основе макромолекулярных систем с прогнозируемыми фотофизическими, механическими и термическими характеристиками. Для успешного решения данной проблемы необходимы синтетические подходы, позволяющие легко варьировать структуру фотоактивного мономера и, как следствие, элементарного звена полимера путём изменения природы и положения заместителей в фотоактивном фрагменте.

Удачными объектами исследования в данном направлении являются азотсодержащие гетероциклические соединения, среди большого числа которых особое место занимают антразолины, или диазаантрацены, благодаря сочетанию фотолюминесцентных свойств с термостойкостью. Именно исследованию сополиамидов и сополигидразидов с антразолиновыми фрагментами в основной цепи посвящена данная работа.

С учётом всего вышеуказанного тему диссертации, представленную к защите

Валиевой И.А., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Валиевой И.А. написана по традиционному плану, изложена на 136 страницах и состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка использованной литературы (122 наименования). Диссертация включает 5 таблиц и 78 рисунков.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулированы актуальность, основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В *главе I* проанализированы и интересно изложены литературные данные о полимерах с люминофорами как в основной цепи, так и в качестве боковых заместителей. Тщательно проработаны публикации о флуоресцирующих полимерах с азотсодержащими гетероциклами. Подробно рассмотрены полимеры с антразолиновыми фрагментами в основной цепи, включая методологию получения исходных антразолинов.

В *главе II* автор описывает экспериментальную часть, а именно все реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, включая ИК, ЯМР, УФ спектроскопию, элементный анализ, ВЭЖХ, ТМА, ТГА и др.

В *главе III* подробно представлены собственные результаты Ирины Айваровны.

Отличительной особенностью данной диссертации является наличие трудоёмкой синтетической части, направленной на получение фотоактивных мономеров и сополимеров на их основе, а также надёжное экспериментальное подтверждение полученных результатов. Особенно поражает массив синтезированных Ириной Айваровной органических соединений – 21 мономер и 22 сополимера! По мнению оппонента, получение такого рода сополимеров является нетривиальной задачей, решение которой требует особого мастерства и терпения синтетика. Кроме того, все полученные соединения были охарактеризованы, проведено комплексное сравнение синтезированных сополимеров между собой.

Основные итоги тщательно проведённой работы сводятся к следующему:

- с использованием реакций Зандмейера и Пфитцингера осуществлён синтез трёх групп новых бифункциональных мономеров с антразолиновыми звеньями: производных пиридо[3,2-g]хинолин-2,8-диилданилина, 2,8-дифенилпиридо[3,2-

- g]хиолин-3,7-диамина и 2,8-дифенилпиридо[3,2-g]хиолин-4,6-дикарбогидразида;
- на основе антразолинсодержащих мономеров, 4,4'-диаминодифенилового эфира и дихлорангидрида терефталойл-бис(3-метокси-4-оксibenзойной) кислоты в условиях низкотемпературной поликонденсации осуществлён синтез сополиамидов и сополигидразидов с фрагментами 1,9-антразолина в основной цепи;
 - показано влияние природы заместителей и их положения в антразолиновом фрагменте на интенсивность и длину волны максимума фотолюминесценции полученных полимерных пленок;
 - установлено, что все синтезированные сополиамиды и сополигидразиды вне зависимости от химического строения антразолинового фрагмента являются термостойкими ($\tau_5=280-390^\circ\text{C}$) и обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. Наибольшей жёсткостью характеризуются полимеры, в которых амидная связь полимерной цепи присоединена непосредственно к антразолиновому фрагменту. Все полимеры обладают способностью к формированию эластичных, высокопрочных и термостойких самонесущих плёнок;
 - сформулированы подходы к получению диффузионных мембран на основе сополимеров с варьируемым содержанием антразолиновых звеньев в основной цепи для первапорационного разделения смеси метанол-толуол.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для получения новых полимерных материалов на основе сополиамидов и сополигидразидов с антразолиновыми фрагментами в основной цепи, отличающиеся хорошими люминесцентными, деформационно-прочностными, термическими и транспортными свойствами для оптических и аналитических устройств.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, легко читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Каким образом доказывали состав полученных сополимеров? В экспериментальной части (стр. 69) приведены только данные ИК-спектроскопии,

которые автор никак не комментирует в главе Результаты и их обсуждение. Почему не характеризовали полученные сополимеры методом ЯМР спектроскопии? На рисунках 57 (стр. 83) и 58 (стр. 84) автор указывает соотношение между антразолинами (n) и вторым диамином (4,4'-диаминодифениловый эфир, m), равное $n:m=10:90$, т.е. исходные загрузки компонентов реакционной смеси. Однако это не означает, что все 10% антразолина войдут в состав полимерной цепи. По мнению оппонента, без данных ЯМР оценить содержание антразолина в цепи не представляется возможным.

В продолжение этого вопроса, по всей видимости, на рис. 58 (стр. 84) опечатка – в получаемом антразолинсодержащем сополимере должно быть указано n, а не m мономерных звеньев исходя из условий загрузки.

2. На стр. 85 автор пишет: «В роли второй диаминной компоненты выступал 4,4'-диаминодифениловый эфир, так как мостиковый атом кислорода в его структуре оказывает положительное влияние на растворимость полимеров». Однако нет комментариев, как именно содержание второго диамина в реакционной смеси влияет на растворимость получаемого полимерного продукта и в каких конкретно растворителях?
3. По мнению оппонента, главы 2.4 (Экспериментальная часть, «Методика синтеза сополимеров») и 3.1.2 (Результаты и их обсуждение, «Синтез сополиамидов и сополигидразидов») описаны недостаточно полно. Например, не указан цвет полученных сополимеров, методы их очистки, выходы?
4. В главе 3.1.2 «Синтез сополиамидов и сополигидразидов» на рисунках 57 (стр. 83) и 58 (стр. 84) автор приводит только одно соотношение между антразолинами (n) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром (m), равное $n:m=10:90$. Однако в главе 3.2.4 «Транспортные свойства сополимеров» на рис. 74 появляются соотношения $n:m=20:80$ и $30:70$ для сополимера P1, о которых ранее автор не упоминает. Почему для изучения транспортных свойств были выбраны другие соотношения?
5. В главе 3.2.3 следовало привести значения квантовых выходов, которых явно не хватает для полного анализа люминесцентных свойств полученных сополимеров.
6. В автореферате, по мнению оппонента, формулировка актуальности больше соответствует цели работы: «Актуальность настоящей работы определяется необходимостью разработки способов синтеза новых мономеров, различающихся природой заместителей в антразолиновом цикле, и получения на их основе

пленкообразующих, термостойких полимерных материалов с варьируемыми фотолюминесцентными свойствами».

Указанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и публикаций отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в трёх статьях в журналах WoS и Scopus и тезисах восьми докладов на международных и всероссийских конференциях.

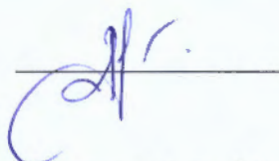
В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы химии высокомолекулярных соединений, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработан и теоретически обоснован новый метод получения фотоактивных, механически прочных, термостойких сополиамидов и сополигидразидов с антразолиновыми фрагментами в основной цепи, которые могут использоваться в качестве материалов для оптоэлектроники, а также в качестве разделительных фильтрационных мембран.

Выполненное И.А. Валиевой исследование соответствует паспорту специальности *02.00.06 – высокомолекулярные соединения* п. 2 «Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Считаю, что диссертация И.А. Валиевой **«Сополиамиды и сополигидразиды с антразолиновыми фрагментами в основной цепи»** полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14) в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №

335, а её автор, Ирина Айваровна Валиева, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,
профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений
Санкт-Петербургского государственного университета,
доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения),
доцент по специальности (02.00.06 – высокомолекулярные соединения)

 _____ Исламова Регина Маратовна

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,
Институт химии СПбГУ, Исламова Регина Маратовна
Тел.: +7(812)3241270 доб. 5867, e-mail: r.islamova@spbu.ru
20 ноября 2020 г., Санкт-Петербург

Подпись Р.М. Исламовой заверяю



И.В. Шагаловская
кадров №3 ЮУХИИ И.И. Конюхов

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей