

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ощепковой Маргариты Владимировны “*Новые оптические сенсорные полимерные пленочные и гелевые материалы*”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Ощепковой Маргариты Владимировны посвящена разработке методики получения флуоресцирующих полимерных гелей и композиционного материала на основе поливинилхлорида (ПВХ) качестве оптических сенсоров на катионы металлов в органических и водных средах.

Научная новизна диссертационной работы состоит в синтезе и оптимизации свойств флуоресцирующих криогелей на основе N,N-диметилакриламида (ДМА) и аллил-производных 1,8-нафталимида. В работе проведен систематический анализ влияния условий проведения сополимеризации (концентрации и соотношения компонентов полимеризационной системы, температуры и др.) на свойства криогеля.

Анализ селективной сорбции ряда ионов металлов синтезированными гелями, показал, что гель проявляет селективное комплексообразование с катионами кальция и бария.

Разработаны условия получения композиционного материала на основе ПВХ и краунсодержащего стирилового красителя, демонстрирующего комплексообразование с катионами меди (II).

Практическая значимость диссертационной работы заключается в успешной демонстрации возможности использования 1) синтезированных гелей в качестве флуоресцентных сенсоров на щелочноземельные металлы в среде ацетонитрила, а также 2) материала на основе ПВХ и краунсодержащего стирилового красителя для определения катионов меди (II) в водных средах.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа построена традиционно и включает в себя введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы.

Работа изложена на 124 страницах печатного текста и содержит 71 рисунок, 27 таблиц и 208 библиографических ссылок.

Во введении показана актуальность разработки высокоселективных и высокочувствительных сенсоров, кратко описаны наработки, на основе которых предложены подходы к получению оптических сенсоров в настоящем исследовании, сформулирована цель работы, научная новизна результатов и практическая значимость.

В литературном обзоре автор подчеркивает преимущества химических сенсоров на основе оптического (абсорбционного или флуоресцентного) отклика и рассматривает нафталимиды как универсальные флуорофоры. Первый раздел литературного обзора посвящен производным 1,8-нафталимида и его сополимерам, отмечены возможности их модификации. Большое внимание уделено анализу полимерных нафталимидсодержащих материалов в качестве сенсоров на различные ионы: рассмотрены разнообразные системы, структуры флуорофоров и ионов, отмечено изменение селективности при варьировании внешних условий. Также показано, что флуоресцентные сополимеры являются перспективными системами в качестве ингибиторов солеотложения в водооборотных системах. На основе обзора литературы автор сделала заключение, что мономеры винилового ряда являются хорошими кандидатами для создания сенсоров с флуоресцентным мономером.

Второй раздел литературного обзора посвящен оптическим сенсорам на основе поливинилхлорида и органических сенсорных молекул. Приведены примеры оптимизации свойств оптических мембран на основе ПВХ, их основные компоненты, оптические свойства и условия эксплуатации. Из обзора литературы автор делает вывод, что состав и соотношение исходных компонентов определяют свойства флуоресцентных полимерных сенсоров.

Обсуждение результатов представлено во второй главе. Первая часть посвящена определению условий получения флуоресцентных криогелей на основе сополимеров N,N-диметилакриламида (DMA) и аллилпроизводных 1,8-нафталимида, демонстрирующих высокую интенсивность флуоресценции. Описаны условия и результаты серии экспериментов: синтез гелей при варьировании концентрации DMA, 1,8-нафталимида, инициатора, времени полимеризации, температуры. Систематический анализ выхода гель-фракции, степени набухания гелей и интенсивности флуоресценции позволил определить условия получения криогелей с максимальным выходом гель-фракции, минимальной степенью набухания сополимерного криогеля и наивысшем уровне флуоресценции. Показано, что флуоресценция зависит от исходной концентрации как DMA, так и аллилпроизводных 1,8-нафталимида. Также систематически были исследованы

условия сополимеризации N,N-диметилакриламида с аллильными производными 1,8-нафталимида в среде формамида, используя N,N'-метилден-бис-акриламид (МБА) как сшивающий агент, и установлены оптимальные условия реакции.

Для изучения влияния катионов металлов на оптические свойства сополимерных гелей были синтезированы гели с краунсодержащими 1,8-нафталимидами и проведены исследования с рядом ионов металлов (магния, никеля, меди (II), цинка, кадмия (II), кальция, ртути (II), серебра (I), свинца (II) и бария). Показано, что в среде ацетонитрила для гелей характерно селективное комплексообразование с катионами кальция и бария.

Вторая часть работы посвящена исследованию оптических свойств материалов на основе поливинилхлорида и краунсодержащего стирилфенантролина. Первый этап связан с определением оптимальных условий получения пластифицированных ПВХ пленок и соотношения компонентов в них. Был определен наиболее удобный метод нанесения пленок (точечное нанесение), выбраны компоненты композитного материала (ПВХ, лиганд, тетрафенилборат натрия, диоктиловый эфир себациновой кислоты), оптимальная концентрация лиганда, диапазон pH среды. Для изучения комплексообразования с катионами металлов, были выбраны катионы меди (II). Анализ спектров поглощения показали, что для количественного определения катионов меди в водной среде с помощью таких композитных материалов надо использовать зависимость отношения интенсивности максимума поглощения при 536 нм к интенсивности при 419 нм от концентрации ионов меди. Автор отмечает высокую точность метода в интервале от $3 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ М в водных растворах.

Третья глава посвящена изложению экспериментальной части исследования. Перечислены используемые реагенты, описаны два метода получения флуорофорсодержащих сополимерных криогелей, методика синтеза флуорофорсодержащих сополимерных гелей в формамиде и получение хемосенсорного композиционного материала на основе ПВХ. Все методики четко описаны. В разделе «Методы исследования» кратко представлены используемые в работе методы: гель-проникающая хроматография, ЯМР спектроскопия, оптические исследования. Все эксперименты проводили по стандартным методикам на современном оборудовании, точность измерений указана.

Результаты диссертационной работы Ощепковой М.В. изложены в 4 статьях, 9 тезисах докладов на конференциях, а также оформлены 2 патента. Они могут быть использованы для исследований в ИНХС им. А.В.Топчиева, РАН,

ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, МИРЭА-РГТУ, РХТУ им. Д.И.Менделеева, МГУ им. М.В.Ломоносова и др.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания.

1. Проведена большая экспериментальная работа по синтезу и изучению свойств флуоресцентных криогелей и гелей, однако обобщающий сравнительный анализ и вывод о роли структуры полимерной сетки геля отсутствует.
2. В работе проведен анализ влияния концентрации инициатора на свойства синтезированных гелей. В Таблице 21 указаны значения отношения мольных концентраций ПСА/ТМЭД для 7 образцов, они в пределах 0.1- 0.2. Однако, обоснования выбора используемых концентраций нет, хотя известно, что для этой иницирующей редокс системы обычно используется мольное отношение 1/1.
3. Отсутствует определение состава гелей, полученных при сополимеризации ДМА с производными 1,8-нафталимида (описан как «незначительное количество» или «концентрация возросла», например, стр.69, 66). Для количественного анализ полимерной сетки геля надо было определить количество мономеров М в промывных средах.
4. Для гелей, синтезированных в формамиде, можно отметить нетипичную связь между выходом гель-фракции и степенью набухания (Табл.20 и 21). При равном выходе гель-фракции степени набухания различны (Табл.20). Из данных Табл.21 следует, что значения степени набухания гелей с высоким выходом гель-фракции (80%) и с более низким (42%) близки как в воде, так и в формамиде (31 и 33). С чем связана такая неочевидная зависимость?
5. При анализе количественного определения катионов меди в водной среде с помощью композитных материалов на основе ПВХ было установлено, что время изменения интенсивности длинноволновой полосы поглощения (ДПП) при 419 нм и 536 нм на половину от максимальных значений составляет в среднем 30 минут. Здесь возникает вопрос, насколько актуален сенсор с такой кинетикой.
6. Выводы по результатам исследования материала на основе ПВХ носят описательный характер. Отсутствуют четко сформулированные закономерности.
7. В литературном обзоре рис. 8-23 приведены без ссылок на оригинальные работы.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. В целом, диссертационная работа Ощепковой М.В. является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научная и прикладная задача – разработаны условия синтеза флуоресцирующих как криогелей, так и гелей на основе N,N-диметилакриламида (ДМА) и аллил-производных 1,8-нафталимида, а также материала на основе ПВХ и краунсодержащего органического красителя с оптимальными функциональными свойствами. Содержание работы полностью отвечает паспорту специальности. По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости рассматриваемая диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор - Ощепкова Маргарита Владимировна - заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06-высокомолекулярные соединения.

Профессор Московского Государственного университета имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук (02.00.06 - высокомолекулярные соединения)

Махаева Елена Евгеньевна

Адрес: Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова
119991, ГСП-1, Москва Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова
Дом 1, строение 2, Физический Факультет
Тел. +7(495)939-2959,
e-mail: makh@polly.phys.msu.ru

20.05.2019

Подпись д.ф.-м.н., проф. Махаевой Елены Евгеньевны удостоверяю:

Декан Физического факультета МГУ.
Профессор



Н.Н.Сысоев