

Відгук

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **Ковальчука Андрія Івановича** «СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО ІЗОМЕРНИХ ПОЛІАЗОМЕТИНІВ З АЗОГРУПАМИ В СВОЄМУ СКЛАДІ» представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертаційна робота Ковальчука Андрія Івановича присвячена синтезу, вивченню структури та фізико-хімічних властивостей нових поліазометинів з азогрупами і аліфатичними фрагментами в основному ланцюзі.

Актуальність теми.

Полімерні матеріали, що мають основні елементи барвника (хромофори та ауксохроми) вже в самому ланцюзі, тому є практично полімерними барвниками, зараз мають практичне значення через високу оптичну чутливість та застосовуються в стимул-чутливих системах (оптичні перемикачі, датчики, дисплеї та ін.). Унікальність таких систем також полягає у поєднанні оптичної чутливості з рідкокристалічними чи напівпровідниковими властивостями. Але відомі з літератури полімери такого типу часто мають недоліки, серед яких може бути недостатня для деяких випадків термічна стабільність або висока чутливість до кислого середовища, а також недостатня розчинність. Принциповою науковою ідеєю було дослідження фторовмісних аналогів відомих мономерів та синтез відповідних полімерів з фторованими фрагментами. Адже добре відомо, що введення фторованої складової (особливо перфторованої) групи до молекули часто підвищує її термічну стабільність. Так, трифторометоксибензол стабільний при нагріванні навіть до 500 °С, тоді як анізол розкладається при такій температурі. Наявність акцепторного (фторованого) фрагменту, що має електронегативний ефект, має зменшити електронну густину на атомі азоту азометинової групи (особливо якщо вона знаходиться у спряженні з цим фрагментом) і таким чином може підвищитися стабільність до кислотного середовища. Фторовані фрагменти мають, як правило, високу ліпофільність, і тому введення таких груп до полімеру має привести до підвищення їхньої розчинності у органічних неполярних розчинниках. До теперішнього часу не було проведено систематичних досліджень в галузі фторовмісних азо-азометинових полімерів, і саме в роботі Ковальчука А.І. започатковано цей системний підхід. Тому актуальність теми дисертації не викликає сумнівів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою частиною систематичних досліджень, які виконуються у відділі хімії олігомерів та сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України “Синтез та

функціоналізація гетероланцюгових олігомерних та полімерних систем” (2013 – 2017 рр., № державної реєстрації 0112U007746) і “Синтез та дослідження блоколігомерних і полімерних систем з перфорованими і високоосновними фрагментами” (2018 – 2022 рр., № державної реєстрації 0217U006962).

Наукова новизна одержаних результатів.

Даною роботою започатковано систематичний підхід по розробці способів синтезу фторованих в ядро Азо-ПАМ, вивченню їхніх особливостей структурної організації та дослідженню оптичних властивостей.

Вперше синтезовано ізомерні тетрафункціональні азовмісні мономери з 1,4-бензол-, 1,4-тетрафторбензол- або 4,4'-октафторбіфеніл-діоксифеніленовими центральними фрагментами та двома типами реакційноздатних груп, а також азовмісний 2-гідроксибензальдегід з пентафтороксифеніленовим фрагментом.

Вперше отримано ізомерні азо-азометинвмісні бісфеноли з центральними 1,4-тетрафторбензолними діоксифеніленовими фрагментами. З використанням отриманих фторованих мономерів розроблено спосіб синтезу розчинних, плівкотвірних, термостійких Азо-ПАМ, в яких варіюється природа перфторароматичних фрагментів разом зі зміною ізомерії полімерного ланцюга.

Встановлено характер впливу природи фторованої компоненти (ТФБ і ОФБ) та ізомерних фрагментів на особливості структурної організації, теплофізичні та оптичні властивості отриманих в роботі сполук.

Виявлено особливості фотоіндукованого двопроменезаломлення в плівках Азо-ПАМ та їх здатності до орієнтації рідких кристалів.

На мою думку, наукова новизна отриманих результатів не викликає сумніву.

Достовірність одержаних результатів.

Дисертантом було добре опановано методи органічного синтезу потрібні для синтезу барвників. Дослідження проведено на високому науковому рівні, вперше синтезовані нові фторовмісні сполуки, які охарактеризовані з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження ^1H , ^{19}F , ^{13}C ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії, а також матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної мас-спектрометрії (MALDI-ToF MS).

Структура полімерів вивчена за допомогою ширококутового рентгенографічного аналізу. Проведені механічні дослідження для полімерних плівок. Методом термогравіметричного аналізу оцінена стійкість полімерів до термоокиснювальної деструкції. Теплофізичні властивості полімерів вивчені за допомогою диференційної сканувальної калориметрії. Особливості фотоіндукованого двопроменезаломлення були вивчені з використанням експериментальної оптичної схеми на базі лазерної установки. Здатність синтезованих полімерів до фотоіндукованої орієнтації рідких кристалів вивчена за

допомогою поляризаційно-оптичної мікроскопії. Будова синтезованих в роботі сполук та інтерпретація отриманих результатів не викликає сумнівів.

Результати дисертаційної роботи були представлені на численних українських і міжнародних конференціях, а також в журналах, які входять до наукометричних баз даних.

Структура дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку; викладена на 138 сторінках машинописного тексту, містить 84 рисунків і 8 таблиць. Список використаних джерел складається зі 122 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень.

У першому розділі (огляд літератури) узагальнено та систематизовано підходи щодо синтезу азо-азометинвмісних полімерів. Спираючись на аналіз літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень.

У другому розділі подано опис використаних реагентів, умови проведення синтезів, методики і методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі подано синтез фторованих в ядро азометинвмісних мономерів.

У четвертому розділі розглянуто синтез ізомерних фторованих в ядро Азо-ПАМ.

У п'ятому розділі подано дослідження фотооптичних властивостей синтезованих Азо-ПАМ.

Висновки.

За сукупністю отриманих під час виконання роботи результатів здобувач робить висновок, що полімерні матеріали на основі Азо-ПАМ представляють інтерес як поляризаційно чутливі матеріали в голографічних методах запису, зберігання і відображення оптичної інформації, а також фотоорієнтуючих матриць при виготовленні рідкокристалічних дисплеїв.

Зауваження стосовно змісту та оформлення дисертації.

1) Як спеціалісту в області фтороорганічної хімії, було прикро бачити в спектрах ЯМР ^{19}F тільки синглети. Адже зрозуміло, така вже спроможність обладнання на якому реєструвались спектри. З іншого боку у випадку біфенільних фрагментів атоми фтору не лежать в одній площині, обертання кілець може бути обмежене, а азобенольні фрагменти теж не будуть зовсім еквівалентні, тому було б непогано дослідити тонку структуру спектрів ЯМР ^{19}F мономерів, що мають октафторбіфенільнові фрагменти, особливо при низьких температурах, та зв'язати отримані результати з зміною смуг поглинання у видимій області. Це дасть змогу отримати більше важливої фундаментальної інформації про будову таких

молекул. До того ж, дослідження ІЧ та УФ спектрів таких мономерів також можна проводити при різних температурах.

2) Фізико-хімічні властивості як мономерів так і полімерів були досліджені дуже ретельно, приємно бачити настільки систематичний підхід до роботи який продемонстрований дисертантом. Але на жаль не вистачало порівнянь. Вони є але їх недостатньо. Так, якщо синтезовані вперше фторвмісні мономери мають «гарні» характеристики (і це підтверджено фізико-хімічними дослідженнями), наскільки вони кращі за відповідні аналоги що не містять фтору?

3) Приведено всі УФ спектри мономерів АБА I, II, III, IV та М-ГА та залежність цих спектрів від рН, концентрації, типу розчинника, але чому б не порівняти спектри з нефторованими аналогами. Такі порівняння були б дуже корисними та без сумнівів прикрасили роботу в цілому. Але це було зроблено лише частково.

4) Враховуючи, що нові матеріали без сумніву є практично корисними, вони є новим словом в хімії азометинних полімерів і це доведено дослідженнями, бажано було б додати деякі фотофізичні характеристики (якщо можливо) нефторованих аналогів відомих з літератури полімерів Азо-ПАМ. Це дасть змогу краще оцінити переваги синтезованих полімерів та практичну користь зробленої роботи.

5) Оформлення роботи залишило у мене тільки приємні враження. Коли я оформляв свою кандидатську дисертацію у мене було набагато більше помарок при оформленні. Я не знайшов жодної друкарської помилки.

Зауваження, які були зроблені при розгляді дисертації не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН України.

Дисертаційна робота на тему «Синтез, структура та властивості фторованих в ядро ізомерних поліазометинів з азогрупами в своєму складі» є закінченою науковою роботою, достовірність приведених даних визначається використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також характером опублікованих праць які входять до багатьох міжнародних наукометричних баз.

Розроблені автором наукові положення обґрунтовані.

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Публікації і автореферат об'єктивно і в повній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота «Синтез структура та властивості фторованих в ядро ізомерних поліазометинів з азогрупами в своєму складі» **Ковальчука Андрія Івановича** відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених «Порядком присудження

наукових ступенів» (пп. 11, 12, 13), затвердженими постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 із змінами, (внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор Ковальчук Андрій Іванович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 00.02.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –

старший науковий співробітник відділу хімії
фторорганічних сполук Інституту органічної
хімії НАН України

к.х.н., старший науковий співробітник

К.І. Петко

Підпис <u>К.І. Петко</u>	Інститут
<u>Кандидат</u> хімічних наук	органічної
ЗАСВІДОЧУЮ:	хімії
60-й спеціальності	ХІМІЯ
Інституту органічної хімії	НАН України
Національної академії наук України	Регістраційний код
"25" 06 2019р.	17325

