

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 А.І. присвячена розробці методів синтезу фторованих біфункціональних азометинвмісних мономерів різної природи та одержання на їх основі азозмісних поліазометинів, дослідженню їх структури і властивостей.

Актуальність теми

Актуальність обраної дисертантом теми не викликає жодних сумнівів – одержання полімерів зі спряженою системою зв'язків, а саме тих, що містять азо- та азометинові групи є нагальною та важливою, оскільки вони володіють цілим комплексом корисних властивостей – здатністю до фотоізомеризації та комплексоутворення з іонами різних металів, термічною стійкістю, електронною провідністю, електрооптичними, нелінійно-оптичними властивостями, що відкриває широкі можливості їх використання в оптоелектроніці.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Представлена дисертаційна робота є складовою частиною систематичних фундаментальних досліджень, які виконуються у відділі модифікації полімерів у відповідності до планів 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 високо основними фрагментами” (2018 – 2022 рр., № державної реєстрації 0217U006962).

Наукова новизна дисертаційної роботи

Наукова новизна дисертаційної роботи Ковальчука А.І. полягає у розробці способів синтезу фторованих в ядро азовмісних поліазометинів (Азо-ПАМ), вивченню їхніх особливостей структурної організації та дослідженню оптичних властивостей.

Вперше синтезовано ізомерні азовмісні мономерні з тетрафторбензолними (ТФБ) або октафторбіфеніленовими (ОФБ) центральними фрагментами та двома типами реакційних центрів (нуклеофільного та електрофільного характеру).

Вперше одержано ізомерні азо-азометинвмісні модельні хромофори фенольного типу. З використанням одержаних мономерів розроблено способи 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 одержаних в роботі сполук.

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

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

Практичне значення представленої роботи

Синтезовані нові фторовані в ядро азо- та азо-азометинвмісні мономерні, які перспективні для одержання широкого спектру хромофорвмісних полімерів, таких як поляризаційно чутливі матеріали в голографічних методах запису, зберігання і відображення оптичної інформації, а також фотоорієнтуючих матриць при виготовленні рідкокристалічних дисплеїв.

Отримані стимул-чутливі хромофорвмісні сполуки перспективні для конструювання хімічних датчиків, сенсорів, молекулярних перемикачів лазерів та фотомеханічних гаджетів.

Достовірність одержаних результатів

Висновки, зроблені на основі аналізу результатів дослідження, ґрунтуються на значному експериментальному матеріалі, який одержано з використанням сучасних хімічних і фізико-хімічних методів дослідження. Зокрема для ідентифікації синтезованих сполук були використані методи ІЧ, УФ, ^1H , ^{19}F та ^{13}C ЯМР спектроскопії, а також матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної мас-спектрометрії (MALDI-ToF MS). Структуру полімерів вивчали за допомогою ширококутового рентгенографічного аналізу.

Теплофізичні характеристики визначали методами диференціальної сканувальної калориметрії та термогравіметричного аналізу.

Особливості фотоіндукованого двопроменезаломлення були вивчені з використанням експериментальної оптичної схеми на базі лазерної установки. Здатність синтезованих полімерів до фотоіндукованої орієнтації рідких кристалів вивчали за допомогою поляризаційно-оптичної мікроскопії.

Результати дисертаційної роботи були представлені на численних українських і міжнародних конференціях, а також достатньою мірою висвітлені у наукових публікаціях, зокрема в журналах, які входять до наукометричних баз даних.

Структура дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури. Зміст роботи викладений на 138 сторінках друкованого тексту, містить 8 таблиць і 84 рисунки. Список використаних джерел налічує 122 посилання.

Перший розділ традиційно присвячено літературному пошукові. Наведено останні дані щодо синтезу азо-азометинвмісних полімерів.

Опираючись на аналіз літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень.

У другому розділі дисертаційної роботи описано основні методики проведення синтезів і аналізів, які використовувалися в дослідженні.

Третій розділ присвячено синтезу фторованих в ядро азометинвмісних мономерів.

У цьому розділі наведено схеми синтезу ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів з ТФБ фрагментами та ОФБ фрагментами. Будова отриманих азовмісних мономерів доведена за допомогою методів ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії.

У четвертому розділі дисертації міститься інформація щодо синтезу фторованих в ядро Азо-ПАМ з гнучколанцюговими фрагментами різної природи та контрольованою ізомерією полімерного ланцюга на основі отриманих азовмісних мономерів. Представлені результати досліджень фотофізичних властивостей синтезованих Азо-ПАМ.

П'ятий розділ дисертаційної роботи висвітлює результати дослідження фотооптичних властивостей синтезованих Азо-ПАМ та їх залежність від типу розчинника і рН середовища. З метою підтвердження здатності отриманих полімерів орієнтувати рідкі кристали, з використанням схеми двохпучкового та однопучкового запису дифракційних поляризаційних ґраток, проведено дослідження їх фотоорієнтаційних властивостей.

Висновки

За сукупністю отриманих результатів автор робить висновки про те, що Азо-ПАМ є перспективними як командні (орієнтуючі) поверхні для фотоорієнтації рідких кристалів та може бути ефективним середовищем для запису і збереження оптичної інформації.

Є деякі зауваження стосовно змісту й оформлення дисертації та автореферату:

1. З тексту дисертації не зовсім зрозуміло, чи досягли автори поставленої мети – збільшення розчинності Азо-ПАМ введенням такої великої кількості атомів фтору в молекулу.

2. Чому не були визначені молекулярні маси полімерів, які були розчинними в сильнополярних розчинниках?

3. Чому не відбувається *цис- транс*-ізомеризація одержаних сполук в сильнополярних розчинниках?

4. Хотілось би порівняння показників дифракційної ефективності (1% у одержаних) і параметрів якості орієнтації рідких кристалів з відомими азо- і азометиновими полімерами.

5. Було б доцільно наводити спектри поглинання одержаних азоазометинвмісних сполук, починаючи з області основного прояву *цис*-форми ізомерів (з 250 нм), де відповідно повинно відбуватися зростання максимуму поглинання (с.103-104, рис.5.6, 5.7).

З деяких недоліків даної дисертаційної роботи слід також відмітити:

В дисертації трапляються жаргонізми: відбивна спектроскопія с.41, (мабуть спектроскопія дифузного відбиття); пройдена інтенсивність с. 107 (інтенсивність світла, що пройшло крізь зразок) і т.п.

Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду 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» має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів.

Розроблені автором наукові положення обґрунтовано.

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

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

Вважаю, що дисертаційна робота **Ковальчука Андрія Івановича** „Синтез, структура та властивості фторованих в ядро ізомерних поліазометинів з азогрупами в своєму складі”, за актуальністю теми та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів» (пп. 11, 12, 13), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Ковальчук Андрій Іванович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –

Завідувач кафедри хімії високо-
молекулярних сполук Київського
національного університету
імені Тараса Шевченка,
д.х.н., професор



І.О. Савченко

ПІДЛИС
ВЧЕНИЙ СЕКР
КАРСУДНА
13.06

