

ВІДГУК

офіційного опонента професора кафедри органічної хімії
Національного університету "Львівська політехніка", д. х. н. Токарева В. С. на
дисертацію **Гуменної Мар'яни Анатоліївни** "Синтез, структура та властивості
функціоналізованих олігосилсесквіоксанів та полімерів на їх основі",
представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Актуальність теми дисертації

Одним з найбільш перспективних напрямків досліджень останніх десятиліть в області хімії, фізики і матеріалознавства є нанотехнології і створення гібридних наноматеріалів. Вони мають надзвичайні фізичні та хімічні властивості, обумовлені перевагами, притаманними неорганічним і органічним сполукам, завдяки їх сполученню в одному матеріалі на нанометричному рівні. Такі матеріали знаходять широке і різноманітне застосування у різних сферах: електроніці, "зеленій" енергетиці, створені дисплеїв і енергоощадних освітлювальних приладів, медицині, мембранних технологіях тощо. На відміну від звичайних полімерних композиційних матеріалів, що містять неорганічні наповнювачі мікронного розміру, в гібридних наноматеріалах дисперсна фаза має нанометричні розміри, близькі до молекулярних, через що внесок міжфазної взаємодії стає співрозмірним, чи навіть перевищує когезійну взаємодію.

Серед гібридних наноматеріалів особливу увагу привертають такі, що ґрунтуються на використанні силіційоксидних наповнювачів. Це зумовлено, з одного боку, їх високими експлуатаційними властивостями, такими, як інертність, термостійкість, міцність, відносно невисока питома вага; а з другого боку, їх доступністю через дешевизну вихідної сировини, а також відносно недорогої технології їх отримання із заданими і контрольованими параметрами. Саме вони стали першими нанопоповнювачами (Аероссили), які промислово виробляються і широко використовуються у дуже великих масштабах.

Подальше зменшення розмірів силіційоксидних нанопоповнювачів було досягнуто використанням золь-гель технологій через контрольований гідроліз метоксисиланів і хлоросиланів, при чому застосування різноманітних похідних цих силанів відкрило нові можливості для одержання впорядкованих циклічних силіційоксидних структур з хімічно прищепленими органічними замісниками

певної будови, так званих поліедральних силесквіоксанів. Піонерською роботою в цьому напрямку можна вважати дослідження Скотта, опубліковані у 1946 р. (D.W. Scott (1946). JACS, 68, 356), який вперше виділив $(\text{CH}_3\text{SiO}_3/2)_n$ сполуки в результаті термічної перебудови продукту когидролізу Me_2SiCl_2 і MeSiCl_3 .

Протягом кількох десятиліть дослідження в цій області практично не проводились. Інтерес до хімії силесквіоксану поживався в кінці 1990-х роках і різко зріс за останні 20–25 років у зв'язку з формуванням нанотехнології, як окремої науки. Особливо велика увага приділяється останнім часом поліедральним олігомерним силесквіоксанам (POSS) і це зумовлено збільшенням попиту на органічні–неорганічні гібридні полімерні матеріали в різних сферах застосування.

Молекули POSS, як правило, складаються з хімічно інертного і термічно стабільного неорганічного каркаса, побудованого з атомів силіцію і кисню, що має зовні прикріплені реакційноздатні органічні замісники (обрамлення), які можна легко модифікувати. Різноманітність органічного обрамлення забезпечує POSS-сполукам індивідуальну реакційну здатність і розчинність, чим досягається їх сумісність практично з будь-якими звичайними полімерними системами. Серед POSS найбільш дослідженими є октасилесквіоксани через їх доступність і відносно нескладний синтез. Тим не менш, отримання індивідуальних октасилесквіоксанів з реакційними органічними замісниками є не простим завданням, що зумовлює їх достаньо високу вартість.

Більш дешевою альтернативою індивідуальних октасилесквіоксанів є використання комбінації різних структур олігомерних силесквіоксанів (OSS), отриманих гідролітичною конденсацією функціоналізованих триалкоксисиланів. Можна очікувати, що заміна в силесквіоксанах мінерального ядра з чітко визначеною будовою на набір подібних структур не матиме критичного значення для багатьох застосувань, а функціональні властивості будуть визначатись, насамперед, будовою, реакційною здатністю та іншими характеристиками органічного обрамлення.

Саме на вирішення цієї проблеми було спрямовано і доволі успішно реалізовано дослідження, викладене в дисертаційній роботі Гуменної Мар'яни Анатоліївни. Тому, з огляду на вищевикладене, актуальність теми даної

дисертації присвяченої розробці методів синтезу нових типів реакційноздатних олігомерних силсесквіоксанів, які містять групи та фрагменти різної хімічної природи та функціонального призначення в органічній оболонці, дослідженню зв'язку між складом, структурою та властивостями синтезованих сполук, не викликає жодних сумнівів.

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

Дисертаційна робота виконувалася у відділі хімії олігомерів і сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт інституту, що виконувались у 2010-2021 рр. і фінансувались за рахунок державного бюджету, їх перелік наведено в тексті дисертації і авторефераті.

Достовірність результатів наукових досліджень

В роботі використано широкий спектр методів і методик дослідження будови і властивостей синтезованих поліфункційних методи функціонального аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії ЯМР ^1H та ^{29}Si , матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної мас-спектрометрії (MALDI ToF MS), гель-проникної хроматографії (ГПХ), малокутового (МКР) та ширококутового (ШКР) рентгенографічного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), атомно-силової мікроскопії (АСМ), ДСР динамічне світлорозсіювання, ICP-AES Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, рентгенівська проекційна мікроскопія, сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ), рентгенівська проекційна мікроскопія, термогравіметрія (ТГА), спектроскопія у ближній УФ та видимій області, флуоресцентна спектроскопія, діелектрична релаксаційна спектроскопія, динамічного світлорозсіювання (DLS), електрофоретичне світлорозсіювання (ELS), атомно-емісійна спектроскопія, енергетично-дисперсійна спектроскопія (EDS, EDX), досліджували Магнітні властивості з використанням магнетометра з перемінним градієнтом магнітного поля, що не залишає сумнівів у достовірності отриманих результатів.

Диско-дифузійним методом на твердому поживному середовищі встановлювали антимікробну активність проти певних бактеріальних культур і штамів мікроскопічних грибів.

Більшість гіпотез і висновків стосовно механізмів окремих стадій і процесу в цілому підтверджено термохімічними та квантово-хімічними розрахунками. В багатьох випадках результати, отримані в даному дослідженні, узгоджуються з

результатами, опублікованими іншими дослідниками, на які в роботі подано відповідні посилання.

Апробація результатів дисертації та повнота викладення в опублікованих працях.

Основні теоретичні положення, трактування результатів і висновки, щодо проведених досліджень віддзеркалено у публікаціях автора і апробовано на чисельних вітчизняних і міжнародних наукових конференціях. Основний зміст роботи висвітлено в одному розділі колективної монографії; 25 наукових публікаціях, в тому числі, 5 статтях у виданнях першого квартиля (Q1), зокрема, таких високорейтингових журналах як: Langmuir, Polymer, Journal of Molecular Liquids, – 2 публікаціях у виданні третього квартиля (Q3), 5 публікацій у наукових фахових виданнях статтях у фахових журналах; і 1 патенті України на корисну модель. У всіх публікаціях вагомий внесок належить здобувачеві Гуменній Мар'яні Анатоліївні.

Зміст автореферату відповідає змісту дисертаційної роботи.

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота має класичну структуру і складається із вступу, вісьмох розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 332 найменувань, загальний об'єм становить 360 сторінок, 127 рисунки та 15 таблиць.

У вступі автором сформульовано мету і завдання дослідження та обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У першому розділі проведено глибокий аналіз зарубіжних та вітчизняних публікацій в області синтезу і дослідження структури і властивостей поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS). Основний акцент робиться на одержанні силсесквіоксанів з реакційними групами, що можуть бути використанні для їх подальшої модифікації з метою надання специфічних властивостей. Зокрема, детально описано і проаналізовано відомі на сьогоднішній день різноманітні підходи до одержання POSS з хромофорними фрагментами, в тому числі, люмінесцентними, здатними до фотоізомеризації; а також одержання комплексних сполук POSS з металами та POSS, що містять іонні групи в органічному обрамленні і можуть розглядатись, як іонні рідини. Такий огляд був необхідним в подальшому для вибору оптимальних методів,

або розробки власних методів синтезу аналогів чи нових функційних сполук на основі олігомерних силсесквіоксанів.

З аналізу літературних даних було зроблено висновок, що наявність силсесквіоксанового ядра дозволяє підвищити термічну, хімічну і механічну стабільність отриманих на основі POSS функційних матеріалів.

Проведений ґрунтовний аналіз дозволив виявити нішу для проведення власних досліджень, сформулювати мету і завдання дослідження, спрямовані на використання, як вихідних сполук, комбінації різних олігомерних силсесквіоксанів (OSS) із завершеною і незавершеною клітинною структурою у поєднанні з їх відкритоланцюговими аналогами. Такий підхід дозволив значно зменшити вартість одержуваних функційних силсесквіоксанів, при збереженні принципу структури їх неорганічної складової.

У другому розділі наведено характеристики вихідних і допоміжних матеріалів, їхньої очистки; подано детальні методики синтезу олігомерних силсесквіоксанів та їх функційних похідних, а також результати аналізу синтезованих сполук, що підтверджують їхню будову. Описано використані в роботі методи фізико-хімічних досліджень і методики їх проведення, а також методику оцінювання антимікробної активності амфифільної апротонної катіонної сполуки OSS-OIP.

Третій розділ присвячено синтезу і встановленню будови реакційноздатних силсесквіоксанових олігомерів з епоксидними групами в органічному обрамленні (OSS-Ep). Синтез які були використані як вихідні сполуки для введення різноманітних функційних груп та фрагментів в органічне обрамлення. Синтез здійснено гідролітичною конденсацією 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану у розведеному розчині в ТГФ з додаванням надлишку води в присутності основного каталізатора N,N-диметилбензиламіну.

Особливу увагу було приділено вивченню будови отриманих реакційноздатних силсесквіоксанових олігомерів, для чого було залучено низку фізико-хімічних методів аналізу ІЧ-, ^1H ЯМР та ^{29}Si ЯМР спектроскопію, MALDI ToF мас спектрометрію, а вміст епоксидних груп визначався хімічним аналізом.

Було виявлено, що отримані OSS-Ep являють собою суміш силсесквіоксанових олігомерів, які мають лінійну, розгалужену, повністю та неповністю конденсовану поліедральну будову зі ступенем полімеризації $n = 8-13$.

У четвертому розділі описано синтез та надано результати вивчення будови олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні хромофорні фрагменти барвників Rhodamine B, Solvent Yellow 7 та Disperse Yellow 7 або їх суміші.

Синтез першого з них було здійснено реакцією між епоксидними групами OSS-Ер і карбоксильними групами Rhodamine B. В результаті розкриття епоксидних кілець OSS-Ер відбувалося прищеплення Rhodamine B та утворювались вторинних гідроксильних груп. При спектроскопічних дослідженнях було встановлено, що приєднання Rhodamine B до силсесквіоксанового ядра сприяє підвищенню інтенсивності його поглинання в розчині ДМФА та появі піку при λ_{max} 570 нм в спектрах флуоресценції в цьому ж розчиннику, тоді як для вихідного Rhodamine B за цих умов флуоресценція не спостерігається, що є характерним для лактонної форми цього барвника. Таким чином, автор робить цілком обґрунтований висновок про перешкоджання переходу барвника у лактонну форму після його прищеплення до силсесквіоксанового ядра.

У випадку Solvent Yellow 7 та Disperse Yellow 7 прищеплення барвників здійснювалось взаємодією фенольних груп азобарвників з епоксидними кільцями OSS-Ер. Прищеплення цих барвників до олігосилсесквіоксанів OSS практично не відбивається на положенні їх смуги поглинання у УФ-Вид спектрах, що зумовлені π - π^* переходами, але спостерігається помітний на 25 і 40 нм батохромний зсув смуг поглинання, зумовлених n - π^* переходами, порівняно з моно- і октафункційними POSS відповідно. Автор констатує це як факт не пояснюючи причини.

Імовірно такий батохромний зсув можна пояснити водневих зв'язків між силанольними групами –ОН і ароматичними ядрами азобарвників. Наявність –ОН груп в OSS зумовлена незавершеністю їхньої структури. Утворення водневих зв'язків між –ОН або–NH групами і ароматичними ядрами було підтверджено, зокрема, в роботі (M. Levitt, M. F. Perutz. (1988). J. Molecular Biology, 201 (4), 751).

Через водневі зв'язки можуть виникнути утруднення в фотоізомеризації азобарвників, прищеплених до олігосилсесквіоксанів і твердження автора, що "...описана в даній роботі сполука може характеризуватися фотоізомеризацією подібною до октаедральних аналогів" (с. 157), необхідно було б підтвердити

експериментально, адже в октаедральних силсесквіоксанах силанольних груп нема.

Використовуючи суміші барвників, було отримано олігосилсесквіоксани, що містять два різних хромофори в органічному обрамленні. Таке поєднання хромофорів в органічному обрамленні неорганічного ядра розширює діапазон поглинання світла і дозволить регулювати інтенсивність поглинання в певній області спектру, варіюючи їх кількісне співвідношення.

П'ятий розділ за розміром і вагомістю є найбільшим. Тут викладено ґрунтовні, систематичні дослідження із синтезу, особливостей поведінки і властивостей нових реакційноздатних протонних іонних рідин, що одночасно містять різні типи частково або повністю нейтралізованих основних центрів, а саме, вторинні аліфатичні та імідазольні. Для нейтралізації використовувались п-толуен- та етансульфоокислоти. Було синтезовано, підтверджено будову і охарактеризовано низку протонних іонних рідин різноманітної будови: низькомолекулярних, олігомерних лінійних і орґано-неорґанічних силсесквіоксанових, для яких було проведено комплексне дослідження властивостей: теплофізичних, реологічних, провідності. Показано, що при частковій нейтралізації відбувається протонування переважно вторинних аліфатичних аміногруп.

На мій погляд, є теоретичної точки зору найбільш вагомим результатом, з точки зору теорії, є встановлення залежності T_g від ступеня нейтралізації основних центрів IP і типу сульфокислоти. Для всіх випадків спостерігається зменшення енергії когезії системи і пониження T_g при повній (100%) нейтралізації. При частковій (50%) нейтралізації істотніший вплив має ΔpK_a іонних груп, тому нижче значення T_g досягаються при використанні сильнішої етансульфоокислоти. Провідність також залежить від типу протиіону і є більшою при застосуванні етансульфоокислоти.

У шостому розділі викладено результати з синтезу, дослідження будови і властивостей реакційноздатних амфифільних апротонних катіонних іонних рідин на основі олігомерних силсесквіоксанів, що містять третинні аміні та гідроксильні групи. Синтез здійснювався кватернізацією бромпропаном або бромдеканом атомів третинного азоту в органічному обрамленні OSS(N+OH). Було виявлено суттєвий вплив довжини алкільного залишку при кватернізованому атомі нітрогену на провідність і T_g одержаних апротонних

катионних іонних рідин. Сполуки з довшим алкільним ланцюгом характеризувалися меншою провідністю і вищим значенням T_g .

Дослідження водних розчинів апротонних OSS-OIP показало, що вони утворюють міцели і зі збільшенням довжини алкільних замісників розмір міцел збільшується.

Виявлено, що OSS-OIP з кватернізованими амонієвими групами спричиняють дозозалежну фунгістатичну дію на штам деяких грибів.

Сьомий розділ присвячено синтезу протонних і іонноподовжених та іоннозшитих полімерних аналогів іонних рідин (ПІР) та основі лінійних та силсесквіоксанових олігомерів з різними типами основних центрів, дослідженню їх будови і властивостей. Зокрема, було одержано ПІР, які переходять у рідкий стан за температури нижче $50\text{ }^\circ\text{C}$ і мають провідність в межах $2,3 \cdot 10^{-4}$ См/см до $3,1 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Синтезовані ПІР блочної будови з використанням силсесквіоксанових олігомерів (OSS-ПІР) є рідинами за кімнатної температури, мають провідність в межах $2,4 \cdot 10^{-4}$ См/см до $4,3 \cdot 10^{-4}$ См/см, яка зростає з підвищенням вмісту іонних груп та температури. Це робить їх перспективними кандидатами для використання в електрохімічних пристроях.

У восьмому розділі описано іонно-координаційні сітчасті полімери із включеннями іонів металів (OSS-полімер-Me), отриманих реакціями амфіфільних OSS з регульованим співвідношенням алкілуретанових фрагментів та карбоксильних груп з еквівалентними кількостями ацетатів перехідних металів Co і Ni. Синтезовані OSS-полімер-Me характеризуються відсутністю переходу склування та наявністю двох типів кристалічної фази, які характеризуються відповідними температурами плавлення T_{m1} і T_{m2} . Перший типів, згідно спектральних досліджень, утворюється за рахунок формування надмолекулярної структури стабілізованої водневими та іонно-координаційними зв'язками, а другий утворюється внаслідок асоціації n-октадецилуретанових фрагментів. Цікаво, що значення T_{m2} другого типу кристалічної фази є практично однаковим для всіх OSS-полімер-Me ($113,3 - 114,4\text{ }^\circ\text{C}$); тоді як значення T_{m1} варіює в широких межах (від $18,5\text{ }^\circ\text{C}$ до $64,0\text{ }^\circ\text{C}$) і залежить від природи металу та термічної історії зразка. Значення T_{m1} на другому скані ДСК зразків істотно нижче, ніж на першому скані, що свідчить про руйнування такої надмолекулярної структури після термічного впливу. Одержані OSS-полімер-

Ме мають парамагнітні властивості, а середній магнітний момент частинок OSS-полімер-Ме на декілька порядків більший, ніж у відповідних окремих іонів металів, вочевидь, внаслідок кооперативної взаємодії останніх у складі надмолекулярної структури. Відновлення надмолекулярної структури після термічного впливу за нормальних умов вимагає від одного до декількох місяців, але цей процес значно прискорюється під дією зовнішнього магнітного поля і займає кілька хвилин.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.

Всі наукові положення, висновки і рекомендації, викладені в дисертаційній роботі, не викликають сумнівів, теоретично обґрунтовані та підтверджені результатами аналізів об'єктів дослідження із застосуванням комплексу взаємодоповнюючих найсучасніших фізико-хімічних методів.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше розроблено методи синтезу OSS, органічне обрамлення яких містить фрагменти: азобарвників, здатних до фотоізомеризації; флуоресцентних ксантенових барвників; а також поєднання хромофорів обох типів.

2. Вперше розроблено методи синтезу реакційноздатних протонних низькомолекулярних, лінійних олігомерних гетероланцюгових та органо-неорганічних катіонних OSS-OIP з двома типами основних центрів – аліфатичної вторинної аміногрупи та імідазольного гетероциклу, повністю та частково нейтралізованих низькомолекулярними сульфокислотами.

3. Вперше розроблено методи синтезу протонних реакційноздатних катіонних OSS-OIP з третинними аліфатичними аміногрупами, нейтралізованих низькомолекулярними сульфокислотами, та різною кількістю гідроксиалкільних фрагментів.

4. Вперше розроблено методи синтезу апротонних реакційноздатних амфіфільних катіонних OSS-OIP, які поєднують алкільні замісники різної довжини та пропандіольні фрагменти у складі четвертинних амонієвих катіонів.

5. Вперше розроблено методи отримання іонноповдовжених та іоннозшитих полімерних протонних іонних рідин на основі синтезованих лінійних гетероланцюгових олігомерів або OSS з вказаними різними типами основних центрів та лінійних олігоетерів з кінцевими сульфокислотними групами.

6. В даній роботі вперше отримано координаційні полімери на основі іонів перехідних металів (Co^{2+} , Ni^{2+}) та амфифільних олігомерних силсесквіоксанів і виявлено, що вони мають суперпарамагнітні властивості.

7. Для синтезованих сполук встановлено особливості транспортних, реологічних та магнітних характеристик в залежності від хімічного складу і структури.

8. Встановлено залежності T_g від ступеня нейтралізації основних центрів IP і будови використаної сульфокислоти.

Практичне значення одержаних результатів.

Практична значущість роботи полягає, насамперед, у розробці і експериментальній перевірці методів одержання OSS з реакційноздатними функційними групами в органічному обрамленні силсесквіоксанового ядра та методів їх подальшої модифікації за участю цих груп для цільового надання їм певних корисних властивостей: флуоресцентних, чутливості до УФ опромінення, йонної провідності, антимікробних, суперпарамагнітних тощо. Свого роду, цю дисертаційну роботу можна розглядати як пропис для синтезу нових функційних олігомерних силсесквіоксанів; а виявлені і викладені в ній закономірності будуть надзвичайно корисними при реалізації таких синтезів.

З іншого боку, автором синтезовано і досконально вивчено властивості великої кількості різноманітних нових функційних олігомерних силсесквіоксанів, які вже, в залежності від хімічної будови, можуть знайти застосування як специфічні пігменти, флуоресцентні стандарти і маркери, фунгіциди, суперпарамагнітні матеріали і речовини для створення електронних фотоперемикачів, електрохімічних пристроїв, зокрема, літій іонних батарей і паливних елементів тощо.

Зауваження по роботі:

Принципових, по суті роботи зауважень, таких, що ставлять під сумнів отримані результати або їхню інтерпретацію, немає. Нижче подано деякі коментарі до роботи, які виникли під час читання.

В роботі вказується, що вимірювання провідності синтезованих сполук проводили в безводних умовах. Разом з тим, не вказується, яким чином контролювався вміст вологи у зразках, як досягалися безводні умови; хоча відомо, що навіть слідові кількості вологи можуть суттєво вплинути на результати вимірювань. Наскільки гігроскопічними є синтезовані сполуки?

У розділ 6. Колоїдно-хімічні властивості реакційноздатних амфіфільних апротонних катіонних OSS-OIP - не вказано концентрацію і метод приготування розчинів. Відомо, що від концентрації залежить форма і розмір міцел / асоціатів. Бажано було б дослідити поверхнево-активні властивості. Перегини на ізотермах поверхневого натягу розчинів ПАВ свідчать про утворення міцел і часто індикують утворення більш складних асоціатів.

Трохи дивно, що автор використовуючи різноманітні методи характеристикації синтезованих речовин не визначив для них такий важливий показник, як густина. Знаючи густину речовини можна для неї розрахувати молярний об'єм, а його величина певною мірою впливає на такі властивості, як в'язкість, іонна провідність (G. Lu, J. Yao, H. Li. (2019). J. Chem. Eng. Data, 64, 4264).

Крім зазначених вище зауважень, виникла низка дрібних зауважень, зокрема, що стосуються назв сполук, які бажано вказувати згідно правил, рекомендованих ІЮПАК, і номенклатури хімічних речовин, прийнятої в Україні.

Замість бензол і толуол рекомендовано вживати бензен і толуен; замість діетиловий ефір – діетиловий етер;

Декілька зауважень стосовно термінології, фразеології та пунктуації.

На рис. 4.5 і 4.12 наведено УФ-Вид спектри поглинання, по осі ординат вказано "Поглинання, відн. од.". Поглинання і пропускання виражаються у %, а абсорбція – безрозмірна величина, тому повинно бути "Абсорбція".

С. 153, 180, 195, 211, 216, 300: замість "...наведені на рисунку..." – "...наведено на рисунку...";

С. 167, 205, 248: замість "...були розроблені..." – "...було розроблено...";

С. 153, 165, 229, 278: замість "...були синтезовані..." – "...було синтезовано...";

С. 5, 167, 205, 258: замість "...базувався..." – "...грунтувався...";

С. 173: замість "...спектри були записані..." – "...спектри було записано...";

С. 182: замість "по механізму" правильно вживати "за механізмом";

С. 277: "...перехід котушка-глобула..." – правильніше буде "клубок-глобула" (переклад з англ. coil-globule)

Часто зустрічається слово-паразит "шляхом". Наприклад, с. 44 "шляхом змішування", с. 84, 97 "шляхом введення", с. 101 "шляхом порівняння" і т.д. Правильніше вживати "змішуванням", "введенням", "порівнянням".

Дієприкметникові звороти не завжди відділені комами, наприклад, на стор. 154, 155, 161, 175, 185, 206, 226, 244.

Вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи, мають переважно рекомендаційний характер, не знижуючи наукову цінність роботи в цілому, яка виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні.

Загальний висновок

Таким чином дисертаційна робота Гуменної Мар'яни Анатоліївни "Синтез, структура та властивості функціоналізованих олігосилсесквіоксанів та полімерів на їх основі" за актуальністю тематики, науковим рівнем, новизною, достовірністю, практичною цінністю та обґрунтованістю отриманих результатів і зроблених висновків, повнотою її опублікування відповідає вимогам до докторських дисертацій згідно: п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор – Гуменна Мар'яна Анатоліївна заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Професор кафедри органічної хімії
Національного університету
"Львівська політехніка", д. х. н., ст. н. с.



Токарев В. С.

Підпис д. х. н., с. н. с. Токарева В. С. завіряю
Вчений секретар університету, к. т. н., доцент



Брилинський Р. Б.