

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу 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

Дисертаційна робота Гуменної Мар'яни Анатоліївни присвячена розробці методів синтезу нових типів реакційноздатних олігомерних силсесквіоксанів, які містять в органічному обрамленні групи і фрагменти різної хімічної природи і функціонального призначення, орґано-неорґанічних наноструктурованих полімерних композиційних матеріалів на їх основі, встановленню зв'язку між складом, структурою та властивостями отриманих сполук.

Актуальність обраної дисертанткою теми не викликає жодних сумнівів – розробка методів синтезу нових типів функціоналізованих поліедральних, зокрема октаедральних, олігомерних силсесквіоксанів (POSS), способів регулювання хімічної будови, молекулярної архітектури та функціональної спрямованості даних сполук, встановлення зв'язку між хімічною будовою, структурою та властивостями одержаних сполук, є об'єктом чисельних досліджень завдяки їх унікальним будові та властивостям. Подібні за будовою до частинок діоксиду кремнію, силсесквіоксанові ядра є термічно-, хімічно-, механічно- та фотостабільними, оптично прозорими, містять біологічно інертні та нетоксичні Si-O-Si та Si-C зв'язки, мають низьку діелектричну сталу, стійкі до дії кисневої плазми. Природа ж орґанічних замісників, особливо певного функціонального призначення, визначає напрямок потенційного використання синтезованих силсесквіоксанових систем. При цьому, можливе перспективне використання отриманих матеріалів з новими унікальними властивостями охоплює області електрохімічних пристроїв, пристроїв для оптики, фотоніки, мембранних і біомедичних технологій, термостійких покриттів, пористих матеріалів тощо. Однак, попри потужний інтерес до хімії і фізики похідних POSS, слід відзначити, що реалізація унікальних можливостей індивідуальних октаедральних POSS обмежується складністю їх синтезу та високою вартістю. На даний час в цьому напрямку розвиваються два основних підходи вирішення зазначеної проблеми - використання замість індивідуальних октаедральних POSS сумішей поліедральних POSS з різною кількістю силсесквіоксанових ланок та використання комбінації силсесквіоксанових олігомерів з різною будовою неорґанічного ядра (OSS), які утворюються в процесі одностадійного золь-гель синтезу. В сумішах POSS монополіедральність будови неорґанічного каркасу зберігається, а в OSS неорґанічна складова становить поєднання сполук завершеної і незавершеної поліедральної (клітинної) будови з їх відкритоланцюговими аналогами.

Подальший прогрес в даній надзвичайно актуальній області може полягати як в спрощенні способу синтезу неорґанічної складової (розвиток синтезу OSS) при умові збереження її основних властивостей, так і в введенні нових типів

реакційноздатних груп та розширенні можливостей і напрямків функціоналізації органічного обрамлення. Зазначене відкриває перспективу створення нових типів орґано-неорґанічних наночастинок, спрямованого багатовекторного регулювання їх властивостей, а також розширення способів і галузей їх застосування.

Основним напрямком представленої роботи в синтетичному аспекті було введення до органічної складової OSS фрагментів здатних виконувати певну фізичну функцію (іонні групи, хромофори) у поєднанні з реакційноздатними групами, а також реалізація наданих OSS нових характеристик як в самостійних орґано-неорґанічних наночастиках, так і в отриманих на їх основі, насамперед, новими способами, наноструктурованих полімерних композиційних матеріалах. Наступним завданням було дослідження особливостей структури та властивостей зазначених нових синтезованих сполук.

Представлена дисертаційна робота виконана у відділі хімії олігомерів та сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України «Синтез реакційноздатних йоновмісних олігомерних силсесквіоксанів і полімерів на їх основі» в рамках теми «Фундаментальні дослідження функціональних полімерів та композитів на їх основі» (2017-2021 рр., № держ. реєстрації 0117U004028); «Синтез і функціоналізація олігосилсесквіоксанових систем і полімерів на їх основі» за темою «Розвиток хімічних знань про функціоналізовані полімери і полімерні системи на їх основі» (2012-2016 рр., № держ. реєстрації 0111U009680); «Створення протонообмінних систем для паливних комірок на основі полімерних мембран і олігомерних йонних рідин» в рамках програми «Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення» (2019-2021 рр., № держ. реєстрації 0119U001784) та ряду інших, що додатково підтверджує **актуальність** даної роботи.

Повнота опублікування положень дисертації. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи Гуменної М.А. Результати дисертаційної роботи достатньо повно відображені у **25** друкованих працях, з яких **1** розділ у колективній монографії, **12** статей у фахових наукових виданнях (з яких 5 – у виданнях квартиля Q1 та 2 – у виданні квартиля Q3 класифікації SCImago Journal and Country Rank, 5 – у виданнях, які на дату опублікування входили до Переліку наукових фахових видань України), **1** патент. Основні результати роботи також пройшли ґрунтовну публічну апробацію і опубліковані у вигляді **11** тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Достовірність результатів та висновків. Дисертаційна робота Гуменної М.А. виконана на високому науковому рівні. Експериментальні дані одержані з використанням широкого арсеналу як класичних, так і сучасних високоінформативних методів фізико-хімічних досліджень, зокрема методів функціонального аналізу, ІЧ-, ^1H ЯМР та ^{29}Si ЯМР-спектроскопії, матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної мас-спектрометрії (MALDI TOF MS), гель-проникної хроматографії (ГПХ), ширококутового (ШКР)

рентгенографічного аналізу, диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), атомно-силової мікроскопії (АСМ), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), рентгенівської проєкційної мікроскопії, термогравіметрії (ТГА), UV-Vis спектроскопії та флуоресцентної спектроскопії, діелектричної релаксаційної спектроскопії, динамічного світлорозсіювання (DLS), електрофоретичного світлорозсіювання (ELS), а також методів атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-AES) та енергетично-дисперсійної спектроскопії (EDS, EDX) тощо. Для дослідження магнітних властивостей в роботі використовували сучасні магнетометр з змінним градієнтом Н-поля (AGFM) та надпровідний квантовий інтерферометр (SQUID, Quantum Design MPMS 3 SQUID-VSM). Антимікробну та антигрибкову активність встановлювали диско-дифузійним методом на твердому поживному середовищі.

Достовірність наукових результатів також забезпечена ретельним обговоренням і аналізом одержаних експериментальних даних та їх співставленням з відомими сучасними літературними даними.

Структура роботи. Дисертаційна робота Гуменної М.А. складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, **8** розділів, першим з яких є огляд літератури, висновків, списку використаної літератури, що налічує **332** найменування вітчизняних і закордонних авторів та **одного** додатку. Загальний обсяг дисертації складає **360** сторінок, вона містить **127** рисунків та **15** таблиць.

У вступі сформульовано, мета і задачі дослідження, обґрунтовано актуальність та вибір предмету і об'єктів дослідження, охарактеризовано новизну та практичне значення роботи і показана відповідність поставлених в роботі завдань рівню докторської дисертації у галузі хімічних наук, зокрема хімії високомолекулярних сполук.

У першому розділі представлено огляд даних літератури, в якому аналізуються та узагальнюються відомі сучасні літературні дані відносно характеристик та стану розвитку досліджень в області синтезу, структури і властивостей октаедральних олігомерних силсесквіоксанів з хромофорними фрагментами та іонними групами в органічному обрамленні. Окремо розглядаються полімерні іонні рідини, до складу яких входять ковалентно зв'язані молекули POSS, а також комплекси POSS з металами та іоннокоординаційні полімери на основі POSS, розглянуто властивості та можливі застосування останніх.

У другому розділі наводиться опис використаних реагентів, синтетичні методики та умови проведення відповідних синтезів, методики і методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі розглядається синтез і характеристики реакційноздатних OSS, що були використані як вихідні сполуки для введення різноманітних функціональних груп та фрагментів у відповідне органічне обрамлення.

Четвертий розділ роботи присвячено опису синтезу та характеристик OSS, що містять хромофори в органічному обрамленні. Зокрема, розроблено методи

синтезу олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні фрагменти барвника родаміну В або азобензолні хромофорні фрагменти на основі структур відомих азобарвників Solvent Yellow 7 та Disperse Yellow 7, а також родамінові фрагменти і Solvent Yellow 7 одночасно. Охарактеризовано структуру та спектрально-люмінесцентні властивості отриманих систем. Показано, зокрема, що поєднання зазначених двох різних типів хромофорів в органічному обрамленні відповідного неорганічного ядра дозволяє розширити діапазон поглинутого системою світла, а їх кількісне співвідношення дозволяє регулювати інтенсивність поглинання в певній області. Зроблено висновок, що використання барвників різної природи розширює можливість застосування отриманих реакційноздатних наночасток, зокрема, для введення до складу полімерів шляхом ковалентного зв'язування.

П'ятий розділ присвячений синтезу та дослідженню структури і властивостей низькомолекулярних, лінійних та силсесквіоксанвмісних протонних іонних рідин, що містять різні типи іонних центрів. Зокрема розроблено спосіб синтезу нового типу іонних рідин (IP) – здатних до реакцій конденсації гідроксилвмісних протонних IP з двома типами іонних груп введених нейтралізацією азотних центрів різної основності (аліфатична аміногрупа та імідазольний гетероцикл). Показано, що зміна ступеню нейтралізації азотних центрів є ефективним шляхом регулювання міжмолекулярних взаємодій при збереженні аморфної структури отриманих IP. Розроблено також спосіб синтезу здатних до реакцій конденсації протонних лінійних олігомерних іонних рідин (OIP) з двома вищезазначеними типами іонних центрів та гідроксильними групами у складі термінальних фрагментів, які отримували нейтралізацією продукту взаємодії α,ω -дигліцидилового етеру олігоетиленоксиду та 1-(3-амінопропіл)імідазолу (PEO-2Im) різними кількостями низькомолекулярних сульфокислот: сильнішою етансульфо кислотою та *n*-толуолсульфо кислотою. При цьому показано, що введення олігоетиленоксидних фрагментів, зміна ступеня нейтралізації азотних центрів, а також сили сульфокислоти з відповідною зміною ступеню іонності (ΔpK_a) утворених іонних груп, дозволяють регулювати структуру і властивості отриманих OIP. Для всіх синтезованих лінійних OIP спостерігається неарреніусівська залежність провідності від температури. Крім того, в відповідному розділі розроблено спосіб синтезу здатних до реакцій конденсації протонних силсесквіоксанових OIP (OSS-OIP), що містять фрагменти з двома типами іонних центрів та гідроксильними групами в органічному обрамленні, що базується на реакції епоксидвмісного OSS (OSS-Ep) та продукту реакції бутилгліцидилового етеру з 1-(3-амінопропіл)імідазолом (BGE-Im) з наступною нейтралізацією отриманої сполуки OSS-BGE-Im різною кількістю етан- або *n*-толуолсульфо кислоти. Доведено, що олігомер OSS-BGE-Im та OSS-OIP на його основі мають аморфну структуру, а введення іонних груп має наслідком значне зниження енергії когезії системи і, відповідно, T_g отриманих OSS-OIP - значення T_g певної сполуки залежить від ступеню нейтралізації азотних центрів OSS-BGE-Im та природи сульфокислоти і є найнижчим за повної нейтралізації *n*-

толуолсульфоокислотою, яка містить більш об'ємний аніон, при частковій же (50%) нейтралізації істотніший вплив має ΔpK_a іонних груп, тому нижче значення T_g досягається при використанні сильнішої етансульфоокислоти. Показано також, що для OSS-OIP провідність змінюється у межах одного порядку і досягає $9,8 \cdot 10^{-4}$ См/см та $6,5 \cdot 10^{-4}$ См/см за повної нейтралізації етан- і *n*-толуолсульфоокислотою відповідно. При цьому також спостерігається неарреніусівська залежність провідності від температури.

Також в даному розділі розроблено два нових способи синтезу гідроксилвмісних OSS-OIP з одним типом іонних груп. Перший включає реакцію OSS-Ер з діетиламіном та наступну повну нейтралізацію третинних атомів азоту отриманої сполуки (OSS-NEt₂) етан- або *n*-толуолсульфоокислотою, другий же полягає у повній нейтралізації олігомеру OSS, що містить в органічній складовій поєднання третинних аміногруп з первинними та вторинними гідроксильними групами (OSS(N+OH)) цими ж сульфокислотами. Показано, що енергії когезії обох типів аморфних сполук суттєво знижуються з підвищенням ΔpK_a відповідних іонних груп. При цьому в обох випадках рівень протонної провідності варіює в межах одного порядку ($\sigma_{dc} \sim 10^{-4}$ См/см) і наближається до провідності OSS-OIP з двома типами нейтралізованих азотних центрів при збереженні неарреніусівської залежності провідності від температури.

Шостий розділ присвячено розгляду синтезу і властивостей апротонних амфіфільних реакційноздатних катіонних силсесквіоксанвмісних іонних рідин на основі олігомерних силсесквіоксанів, що містять третинні аміні та гідроксильні групи. Досліджено теплофізичні і колоїдно-хімічні властивості та іонну провідність синтезованих сполук.

В даному розділі запропоновано спосіб отримання реакційноздатних амфіфільних апротонних катіонних OSS-OIP на основі OSS(N+OH) шляхом кватернізації відповідних третинних атомів азоту в органічному обрамленні бромпропаном або бромдеканом. Виявлено, що для отриманих аморфних OSS-OIP характерне суттєве зниження величини T_g порівняно з вихідним олігомером. Показано, що зниження довжини алкільного замісника приводить до підвищення провідності відповідної OSS-OIP. Так синтезована OSS-OIP з коротким алкільним замісником характеризується вищою провідністю, максимальне значення якої в безводних умовах становить $1,4 \cdot 10^{-3}$ См/см за температури 120 °С і знаходиться на рівні описаних в літературі імідазолієвих POSS. Виявлено також, що довжина алкільних замісників OSS-OIP визначає тип самоорганізації молекул цих речовин у водних розчинах та на твердому субстраті: у розведених водних розчинах OSS-OIP з пропільними замісниками формує агрегати з бімодальним розподілом за розмірами та середнім розміром частинок 152 ± 7 нм, на твердій же поверхні дана сполука утворює сферичні плоскі міцели середнім діаметром 229 ± 92 нм і середньою висотою 2 нм; OSS-OIP з децильними замісниками в розведених водних розчинах характеризується мультимодальним розподілом агрегатів за розмірами та середнім розміром частинок 165 ± 16 нм, а на твердій поверхні

утворює асоціати витягнутої черв'якоподібної морфології довжиною кілька мікрометрів та середньою висотою 2 нм.

Крім того, в розділі показано, що OSS-OIP, яка містить довгі аліфатичні замісники біля четвертинних амонієвих груп, проявляє антимікробні властивості та дозозалежну фунгістатичну дію на штами деяких грибів.

Сьомий розділ присвячено розгляду синтезу і властивостей протонних іонноподовжених та іоннозшитих полімерних іонних рідин на основі отриманих OSS та лінійних олігоетерів з різними типами основних центрів.

Для синтезу ПІР, які характеризуються широким температурним інтервалом існування рідкого агрегатного стану, в розділі запропоновано використовувати реакцію нейтралізації між олігомерами кислотного та основного типів, один або обидва з яких містять олігооксиетиленові фрагменти. В рамках розробленого в даній роботі напрямку отримання олігомерних іонних рідин представлено способи синтезу реакційноздатних олігомерів, до складу яких входять різні типи основних центрів. Будова отриманих ПІР варіювалася за рахунок зміни природи вихідного олігомеру основного типу, тоді як вихідним олігомером з кислотною функцією в усіх випадках слугував лінійний олігоетер з кінцевими сульфокислотними групами (PEO-2SO₃H). Як олігомери з основними властивостями для реакції нейтралізації використовували описані вище сполуки, що містять два типи основних центрів, серед яких лінійний олігомер PEO-2Im та силсесквіоксановий олігомер OSS-BGE-Im. Зазначене дозволило отримати протонні ПІР з двома типами іонних груп. Крім того, з метою встановлення впливу різних типів основних центрів у складі вихідних олігомерів на властивості отриманих сполук, в розділі були розроблені способи синтезу ПІР з одним типом іонних груп з використанням лінійних та силсесквіоксанових олігомерів з одним типом основних центрів. Було досліджено будову, теплофізичні властивості та електропровідність синтезованих систем.

ПІР іонно-подовженої та іонно-зшитої будови з двома типами іонних груп отримували частковою (50%) або повною нейтралізацією азотних центрів згаданого вище PEO-2Im α,ω -дисульфокислотним похідним олігоетиленоксиду ММ 1000 (PEO-2SO₃H). Показано, що при частковій нейтралізації PEO-2Im відбувається переважно протонування вторинних аміногруп з утворенням системи багатоцентрових водневих зв'язків. Отримані ПІР характеризуються відсутністю переходу склування і наявністю двох типів кристалічних утворень з $T_{m1} = 36,3$ °C та $T_{m2} = 45,8$ °C за часткової і $T_{m1} = 37,6$ °C та $T_{m2} = 46,2$ °C за повної нейтралізації, які сформовано олігоетиленоксидними фрагментами при переносі протонів між різними азотними центрами. Показано, що величина провідності відповідних систем характеризується неарреніусівською залежністю від температури і зростає зі збільшенням вдвічі вмісту іонних груп від $2,3 \cdot 10^{-4}$ См/см до $3,1 \cdot 10^{-4}$ См/см. Нейтралізацією продукту взаємодії α,ω -дигліцидилового етеру олігоетиленоксиду ММ 1000 з діетиламіном (PEO-2NEt₂) з використанням PEO-2SO₃H було реалізовано введення лише одного типу іонних груп до ПІР на основі лінійних олігомерів з утворенням іонноподовжених структур. Відповідна зміна будови

супроводжується формуванням лише одного типу кристалічної фази з $T_m = 34,5$ °C та появою аморфної фази з $T_g = -49,7$ °C. Встановлено, що при цьому провідність синтезованої сполуки має проміжне значення ($2,7 \cdot 10^{-4}$ См/см) порівняно з такою для ПІР з частково і повністю нейтралізованими основними центрами при збереженні неареніусівського характеру температурної залежності провідності.

При розробці способів синтезу орґано-неорґанічних протонних іонно-зшитих ПІР блочної будови з використанням силсесквіоксанових олігомерів (OSS-ПІР) рідкі за кімнатної температури сполуки з двома типами іонних груп отримували шляхом повної (100%) або часткової (50%) нейтралізації OSS-BGE-Im олігомером PEO-2SO₃H. Було показано, що при частковій нейтралізації OSS-BGE-Im відбувається протонування третинних аміногруп. Встановлено, що наявність олігосилсесквіоксанового каркасу у складі синтезованих OSS-ПІР перешкоджає кристалізації фрагментів олігоетиленоксиду, завдяки чому ці сполуки мають аморфну структуру з близькими значеннями T_g (-27,3 °C та -26,1 °C при повній та частковій нейтралізації OSS-BGE-Im відповідно). Також показано, що протонна провідність зазначених систем зростає з підвищенням вмісту іонних груп (від $2,4 \cdot 10^{-4}$ См/см до $4,3 \cdot 10^{-4}$ См/см) і близька до такої для ПІР на основі лінійних олігомерів, тоді як тип залежності провідності від температури змінюється на Арреніусівський.

Відповідні протонні іонно-зшиті OSS-ПІР з одним типом іонних груп отримували нейтралізацією OSS-NEt₂ та OSS(N+OH) олігомером PEO-2SO₃H. Встановлено, що різна будова замісників біля третинного азоту вихідних OSS визначає особливості структуроутворення в отриманих системах. ПІР на основі OSS-NEt₂, що містить алкілгідроксильний та два етильні замісники, є аморфною сполукою з $T_g = -38,4$ °C. Наявність же двох пропандіольних і пропільного замісників біля третинного азоту OSS(N+OH) веде до збільшення розміру і ступеню розгалуженості катіонного фрагменту отриманої ПІР, що супроводжується зниженням енергії когезії системи ($T_g = -58,7$ °C) і появою кристалічної фази з $T_m = 30$ °C. Останнє веде до падіння провідності майже на порядок ($2,6 \cdot 10^{-5}$ См/см) порівняно з ПІР на основі OSS-NEt₂ ($1,0 \cdot 10^{-4}$ См/см) при збереженні Арреніусівської температурної залежності провідності системи.

У восьмому розділі досліджуються синтез і властивості координаційних полімерів на основі реакційноздатних амфифільних OSS та іонів перехідних металів Co²⁺ і Ni²⁺. Зокрема, в цьому розділі розроблено спосіб отримання іонно-координаційних сітчастих полімерів (OSS-полімер-Метал) реакціями амфифільних OSS з регульованим співвідношенням алкілуретанових фрагментів та карбоксильних груп (OSS-C₁₈H_{37-x}-COOH-y) та еквівалентних кількостей ацетатів Co і Ni. Встановлено, що синтезовані OSS-полімер-Метал характеризуються відсутністю переходу склування та наявністю двох типів кристалічної фази. Перший тип, згідно спектральних досліджень, утворюється за рахунок формування надмолекулярної структури стабілізованої водневими та іонно-координаційними зв'язками. Відповідне значення T_{m1} варіює в широких межах (від 18,5 °C до 64,0 °C) і залежить від термічної історії зразка та природи металу.

Значення T_{m1} на другому скані ДСК певного зразка істотно нижче, ніж на першому, що свідчить про руйнування надмолекулярної структури після термічного впливу. Її відновлення за нормальних умов вимагає від одного до декількох місяців. Для Ni-вмісних OSS-полімер-Метал практично відсутній вплив вмісту металу на величину T_{m1} (другий скан), тоді як у випадку Co-вмісних OSS-полімер-Метал значення T_{m1} знижується зі збільшенням вмісту металу. Значення T_{m2} другого типу кристалічної фази, утвореної внаслідок асоціації *n*-октадецилуретанових фрагментів, є практично однаковим (113,3 - 114,4 °C) для всіх OSS-полімер-Метал.

Досліджено магнітні властивості синтезованих систем і показано, що залежність намагніченості даних сполук від напруженості зовнішнього магнітного поля носить Ланжевєнівський характер, що свідчить про їх парамагнітні властивості. Показано, що середній магнітний момент частинок OSS-полімер-Метал у кілька тисяч разів більший, ніж окремих іонів відповідних металів внаслідок кооперативної взаємодії останніх у складі сформованої надмолекулярної структури, тобто синтезовані сполуки є суперпарамагнетиками за кімнатної температури.

На основі даних атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, ширококутового розсіювання рентгенівських променів, ДСК запропоновано модель надмолекулярної структури OSS-полімер-Метал, згідно якої іони металів локалізуються у вузлах сформованої нерегулярної сітки OSS-полімер-Метал подібно до того як це відбувається для класичних металоорганічних сіток і з'єднують поліфункціональні розгалужені молекули амфіфільних олігомерів OSS- $C_{18}H_{37-x}COO$ -у, що приводить до часткового руйнування системи водневих зв'язків у складі останніх. Зроблене припущення, що іони відповідних металів можуть утворювати кластери розміром < 2 нм, що здатні формувати більші агрегати, наприклад, ланцюжкового типу. Показано, що отримана сітка виявляє адаптивну поведінку до дії таких зовнішніх подразників як вплив температури та магнітного поля. Відновлення структури після термічного впливу за нормальних умов вимагає значного часу – від одного до кількох місяців. Однак цей процес може бути значно прискорений (до кількох хвилин) дією зовнішнього магнітного поля. Для розроблених координаційних полімерів автором роботи запропоновано застосування в якості розумних наноматеріалів та систем для контрольованої доставки ліків.

Детальне ознайомлення з дисертацією показало, що її автором було досягнуто мети роботи і виконано поставлені в ній наукові завдання. Вибір об'єктів дисертаційного дослідження, а також методів фізико-хімічного експерименту є доцільним. Дослідження виконані ретельно і професійно, відтворюваність результатів та обґрунтованість сформульованих у дисертаційній роботі наукових положень та висновків не викликають сумнівів.

В ході виконання роботи авторкою одержано низку **нових важливих результатів**, які мають як наукове, так і безумовне практичне значення і, крім

того, свідчать про наявність в роботі достатньої кількості елементів **наукової новизни**. Це підтверджується також публікацією основних результатів роботи, зокрема, у високореєтингових наукових виданнях.

Серед **нових** результатів слід відмітити такі:

1. Розроблено методи синтезу нових OSS, органічна складова яких містить здатні до фотоіндукованої E-Z-ізомеризації фрагменти азобарвника, флуоресцентні фрагменти ксантенового барвника родаміна В, а також поєднання двох даних типів хромофорів. **2.** Вперше розроблено методи синтезу реакційноздатних протонних низькомолекулярних, лінійних олігомерних гетероланцюгових та органо-неорганічних катіонних OSS-OIP, що містять два типи азотних центрів (аліфатичні аміногрупи та азоти імідазольних фрагментів) різної основності, повністю та частково нейтралізованих низькомолекулярними сульфокислотами. **3.** Вперше розроблено методи синтезу протонних реакційноздатних катіонних OSS-OIP з одним типом нейтралізованих низькомолекулярними сульфокислотами азотних центрів, а саме - третинними аліфатичними аміногрупами та різною кількістю гідроксиалкільних фрагментів. **4.** Вперше розроблено методи синтезу апротонних реакційноздатних амфіфільних катіонних OSS-OIP з поєднанням в їх структурі алкільних замісників різної довжини та пропандіольних фрагментів у складі четвертинних амонієвих катіонів. **5.** Розроблено методи отримання іонноподовжених та іоннозшитих полімерних протонних іонних рідин на основі синтезованих лінійних гетероланцюгових олігомерів або OSS з різними типами основних центрів та лінійних олігоетерів з термінальними сульфокислотними групами. **6.** Розроблено метод синтезу метал-карбоксилатних іонно-координаційних полімерів на основі амфіфільних OSS з різним співвідношенням гідрофільних та гідрофобних фрагментів. **7.** Досліджено особливості структуроутворення в синтезованих системах і методи їх регулювання. **8.** Встановлено особливості транспортних, реологічних та магнітних характеристик синтезованих сполук в залежності від хімічного складу і структури.

Практичне значення одержаних результатів також не викликає сумнівів. В зв'язку з цим, хочу зазначити, що в роботі синтезовано і охарактеризовано надзвичайно велику кількість дуже складних, поліфункціональних і цікавих структур, що безсумнівно знайдуть ефективні аплікації в якості матеріалів з унікальними властивостями для широкого кола високотехнологічних застосувань.

Дисертація Гуменної М.А. написана гарною науковою мовою, одержані результати викладені досить чітко і послідовно. Роботу оформлено дуже охайно, із застосуванням сучасних технічних засобів та згідно «Вимог до оформлення дисертації» наказу Міністерства освіти і науки України «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» від 12.01.2017 № 40.

Проте при розгляді роботи виникають і деякі **зауваження та запитання**:

1. В тексті роботи при обговоренні результатів досліджень іонної провідності отриманих в роботі систем різного типу, зокрема іонних рідин (див.

наприклад розділи 5 та 7 роботи), зазначається, що в залежності від типу системи або умов, температурна залежність відповідної величини провідності має Арреніусівський або, навпаки, неарреніусівський характер. При цьому ніде в роботі не обговорюються і не аналізуються причини саме такого характеру температурної залежності провідності для тієї або іншої системи.

2. В розділі 8 роботи, показано, що система водневих та іонно-координаційних зв'язків у складі сполук OSS-полімер-Me діє як адаптивна сітка. В цих дослідах вплив відносно слабкого магнітного поля на властивості такої сітки досліджували на прикладі сполуки $\text{OSS-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-50-COOH-50-Co}$. При цьому було показано, що «Отримана сітка може бути модифікована під дією зовнішніх подразників таких як вплив температури та магнітного поля. Відновлення структури після термічного впливу вимагає значного часу – від одного до кількох місяців. Однак цей процес може бути **значно прискорений (до кількох хвилин) дією зовнішнього магнітного поля**» (див. с. 308). Але в роботі не обговорюються і навіть ніяк не прокоментовано можливі механізми цього цікавого і важливого ефекту.

3. Окрім вивчення темної провідності створених систем, на думку опонента, в розділі 4 роботи вкрай доцільним було б дослідження можливості реалізації явища фотопровідності відповідних барвник-вмісних систем або принаймні дослідження фотодіелектричного ефекту в створених системах, оскільки відомо, що використані в роботі ксантеновий та азо-барвники в компактному вигляді проявляють фотопровідні властивості і, крім того, можуть бути ефективними сенсори фотопровідності в ряді полімерних та олігомерних систем. Подібні дослідження могли б суттєво доповнити отриману в роботі інформацію про структурну організацію та внутрішньомолекулярну динаміку отриманих олігомерних систем на основі OSS-Rh, OSS-DY7, OSS-SY7 та OSS-SY7-Rh, а з іншого боку, намітити нові можливі застосування розроблених речовин в молекулярній фотоніці та оптиці.

4. На думку опонента, підхід до керування спектрально-люмінесцентними властивостями шляхом поєднання в різних співвідношеннях флуорофорних фрагментів різних барвників в структурі відповідних хромофорвмісних OSS, запропонований в розділі 4 роботи, виглядає дещо однобоким і недостатнім. Більш продуктивним було б поєднання зазначеного шляху з можливістю керування спектральними властивостями флуорофорів певного типу за рахунок цілеспрямованої зміни їх локального хімічного оточення (наприклад, за рахунок зміни типу або відносного положення хімічного приєднання відповідних хромофорів до OSS-ядра) з формуванням навколо OSS-частинки набору кінетично-нееквівалентних флуорофорів, що характеризуються різними спектрально-люмінесцентними властивостями. В представленій же роботі вплив природи локального оточення відповідних фрагментів досліджуваних барвників в складі органічного обрамлення OSS-ядра на їх спектральні властивості вивчено явно недостатньо.

5. В зв'язку з попереднім, для коректної інтерпретації особливостей флуоресцентних властивостей створених систем, на думку опонента, варто було б на додачу до проведених в розділі 4 люмінесцентних вимірювань дослідити також методами часо-розділеної фотолюмінесцентної спектроскопії кінетики загасання флуоресценції хромофорних фрагментів барвника в органічному обрамленні OSS, щоб перевірити можливу наявність кількох типів кінетично нееквівалентних центрів випромінювання, що характеризуються різними часами життя випромінювальних збуджених станів, а також оцінити їх кількість та розподіл за часами життя. На думку опонента, можна з високою впевненістю стверджувати про наявність подібного розподілу в таких складних системах, як створені дисертанткою.

6. В деяких місцях розділів 1 та 4 роботи обговорення результатів відповідних експериментальних досліджень або вже відомих раніше даних супроводжується проведенням певних паралелей між отриманими результатами та відомими з літератури даними для інших подібних систем і наведенням відповідних літ.-даних, які в роботі виявляються «інформаційно-надлишковими», оскільки з наведених співставлень та аналогій автор не робить ніяких конструктивних висновків і ці дані ніяк ним не аналізуються. Як приклад можна навести, зокрема, порівняння на с. 157 роботи фотоізомеризації під дією ультрафіолетового випромінювання октаедрального силсесквіоксану, що містить в органічному обрамленні один фрагмент Solvent Yellow 7 і модельної сполуки лінійної будови, у якої силсесквіоксанове ядро відсутнє, яке показало, що кінетика фотоізомеризації не залежить від молекулярної архітектури синтезованих сполук, а визначається їх полярністю. Далі в роботі зазначається, що «подібне явище описане в [56] при порівнянні фотоізомеризації октаедрального POSS, що містить вісім замісників Solvent Yellow 7, і вихідної сполуки, в якій фрагмент Solvent Yellow 7 зв'язаний з алільним. Таким чином, описана в даній роботі сполука може характеризуватися фотоізомеризацією подібною до октаедральних аналогів». Зазначений висновок далі в роботі ніяк не аналізується і тому майже не несе змістовного навантаження.

7. Дещо зменшує конкретику результатів, отриманих дисертанткою в 8-му розділі роботи в ході розробки та дослідження відповідних Co^{2+} та Ni^{2+} - вмісних координаційних полімерів на основі амфифільних олігомерних силсесквіоксанів той факт, що, як зазначається в самій роботі, «в роботі замість індивідуальних октаедральних POSS вихідними сполуками слугували **суміші** олігомерних силсесквіоксанів (OSS) лінійної, розгалуженої, драбинчастої та поліедральної будови, що характеризуються більш простим синтезом», оскільки використання сумішей OSS робить інтерпретацію результатів досліджень властивостей відповідних систем менш однозначною.

8. На с. 149 в розділі 4 роботи при обговоренні даних рис.4.5 зазначається, що «Згідно даних УФ-Вид спектроскопії, вихідна сполука OSS-Ер

характеризується відсутністю поглинання в дослідженій області (рис. 4.5)». Між тим з даних рис.4.5 випливає, що це не так (мабуть автор мала на увазі лише видиму спектральну область). Те ж саме стосується і коментаря до рис. 4.12 на с.156 цього ж розділу роботи, де зазначено, що «Згідно даних УФ-Вид спектроскопії з використанням як розчинника ДМФА, вихідний OSS-Ер не поглинає світла в досліджуваній області (рис. 4.12)». Але звернення до самого рис. 4.12 свідчить, що сполука OSS-Ер характеризується помітним оптичним поглинанням вже в області довжин хвиль < 320 нм.

9. В деяких частинах роботи наводяться отримані експериментальні дані спорідненого характеру, але ніяких спроб встановлення кореляцій між ними в роботі не простежується. Це стосується, зокрема, розділу 8 роботи, де при обговоренні магнітних властивостей створених металовмісних систем наводяться експериментальні свідчення істотної «анізотропії кластерів у складі OSS-C₁₈H₃₇-25-COO-75-Co» (с. 302 роботи) та, навпаки, «ізотропної природи кластерів у складі OSS-C₁₈H₃₇-25-COO-75-Ni», але цю різницю для відповідних систем на основі споріднених металів ніяк не прокоментовано.

Те ж саме стосується і обговорення результатів флуоресцентних досліджень хромофорвмісних систем OSS-SY7-Rh в розділі 4 роботи. Так, на с. 164 в коментарі до рис. 4.17-4.18 зазначається, що «введення в органічне обрамлення силсесквіоксанового ядра фрагментів фенілазофенолу разом з фрагментами Rhodamine В супроводжується незначним батохромним зсувом піку флуоресценції останнього», але жодного пояснення виявленого ефекту при цьому не наводиться.

10. До оформлення дисертаційної роботи та автореферату зауважень не виникає. Дисертацію написано гарною науковою мовою, матеріал викладено чітко та охайно. Можна лише вказати, що в деяких місцях тексту дисертації зустрічаються окремі помилки, зокрема друкарського характеру. Так, наприклад, на с. 150 дисертаційної роботи зазначається, що «Подібний спектр, в якому присутні смуги при 552, 353, 307, 282 та 261 нм, описаний в [71] для розчину Rhodamine В в хлороформі. Однак, згідно даних роботи [71], при переході Rhodamine В з кислотної цвіттеріонної в основну лактонну форму (рис. 4.6) спостерігається швидке зменшення інтенсивності максимуму поглинання при 552 нм», але при зверненні власне до посилання [71] (71. Wojnarowska Z., Paluch M. Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Vol. 27, No.7. 073202) виявляється, що в зазначеній роботі мова взагалі не йде про родамін-вмісні системи. Насправді ж це має бути посилання [174] (174. Helttunen K., Prus P., Luostarinen M., Nissinen M. Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B. *New Journal of Chemistry*. 2009. Vol. 33. P. 1148-1154.), і т.ін.

Також в роботі подекуди присутні термінологічно не зовсім коректні формулювання, такі наприклад, як «Здатні до фотоізомеризації барвники характеризуються оборотним переходом з більш стабільної транс-форми до менш

стабільної цис-форми при опроміненні світлом з певною довжиною хвилі» (с. 58 дисертації), тощо.

Слід однак зазначити, що наведені зауваження не є принциповими та не зменшують загального високого рівня і значущості дисертаційної роботи Гуменної М.А., яка є **цілісним і завершеним науковим дослідженням** з чітко поставленою і досягнутою метою, виконана на високому інструментальному рівні і містить результати, важливі для теорії і практичних застосувань. Не виникає також сумнівів у відповідності роботи паспорту спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

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

Слід зазначити також, що в дисертації Гуменної М.А. та наукових працях, які розкривають її результати не виявлено академічного плагіату, фальсифікації і фабрикації.

На підставі викладеного, беручи до уваги актуальність обраної теми, дуже значний обсяг експериментального матеріалу роботи, її новизну та високий науковий рівень, а також практичне значення отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, високий рівень їх узагальнення, вважаю, що дисертаційна робота **Гуменної Мар'яни Анатоліївни «Синтез, структура та властивості функціоналізованих олігосилсесквіоксанів та полімерів на їх основі»** відповідає кваліфікаційним вимогам до докторських дисертацій відповідно до п.п. 7, 8, 9 "Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, опублікування результатів розглянутої докторської дисертації відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 23.09.2019 № 1220 «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук» (із змінами), а її автор – **Гуменна Мар'яна Анатоліївна** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент – доцент
кафедри хімії високомолекулярних сполук
хімічного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
доктор хімічних наук



Сергій СТУДЗИНСЬКИЙ

Місце засідання
Вчений секретар НАЧ
Караульна Н.В.
10.05.2023р.

