

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Михайленка Вадима Вікторовича

«Хіральні діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 — органічна хімія

1. Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами.

Одним з найсучасніших методів відображення інформації в побутових, технологічних та наукових пристроях є синтез зображень за допомогою рідких кристалів. Традиційні нематичні рідкі кристали в наш час вже не витримують конкуренції з електролюмінісцентними пристроями, оскільки мають надто великий час відгуку – 5-30 мс. Великим кроком щодо пришвидшення динамічних характеристик рідких кристалів було відкриття низки електрооптичних ефектів у хіральних похилих смектичних рідких кристалів-сегнетоелектриків, час відгуку яких знаходився в інтервалі нижче ста мікросекунд. Однак, і ці ефекти також мають певні недоліки, що, зокрема пояснюються особливостями спіральної орієнтації молекул, а саме великими величинами «кроку» гелікоїдів, які є критичними у «ефекті деформації спіралі». У більшості відомих сегнетоелектричних рідких кристалів величина цього кроку не менша ніж 300-500 нм, завдяки цьому час відгуку стає надто повільним (сотні мкс), а дифракція знаходиться у видимому діапазоні світла, що погіршує якість відображення інформації.

Дисертант проводить комплексне дослідження діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і хіральних 1,1,1-трифлуороалкан-2-олів – нових сполук, які в сумішах з рідкими кристалами зсувають дифракцію в УФ діапазон, що поліпшує оптичні властивості сегнетоелектричних рідких кристалів. Дизайн та синтез похідних *n*-терфенілдикарбонової кислоти, вивчення фізико-хімічних та оптичних властивостей отриманих рідкокристалічних сполук, пошук

закономірностей між будовою молекул та властивостями рідкокристалічних матеріалів – все те, що складає дисертаційну роботу Михайленко В.В., без сумніву має велике значення і є надзвичайно актуальним.

Дисертаційна робота є складовою частиною планових досліджень, що відбуваються ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАНУ у галузі розробки, синтезу та дослідження рідкокристалічних матеріалів, а саме дослідних робіт за номерами держреєстрації – 0112U002186, 0117U001684, 0117U001282, 0118U000755, що відбуваються з 2012 року і по теперішній час.

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна.

Дисертаційна робота Михайленка Вадима Вікторовича виконана на високому науковому рівні. Достовірність отриманих наукових результатів та висновків, що виносяться на захист, забезпечена коректним використанням сучасних експериментальних фізико-хімічних методів дослідження, а також співставленням одержаних результатів з літературними даними. Структури нових синтезованих сполук підтверджено з використанням відповідних сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

Результати пройшли апробацію на трьох міжнародних наукових конференціях та опубліковані у фахових міжнародних журналах, що цитуються в базі даних Scopus. Методи отримання нових рідкокристалічних матеріалів захищено трьома патентами України на винахід.

Як напрям наукових досліджень, так і зміст дисертації відповідають вимогам щодо паспорту спеціальності 02.00.03 - органічна хімія.

3. Наукове і практичне значення отриманих результатів.

Як вже відзначалося вище дисертаційна робота присвячена дизайну, отриманню та дослідженню фізико-хімічних, в тому числі оптичних властивостей дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і хіральных 1,1,1-трифлуороалкан-2-олів або їх похідних, які є надзвичайно перспективними рідкокристалічними сполуками, що мають високу швидкість відгуку та

відсутність дифракції у видимому діапазоні. У зв'язку з цим робота має велика як наукове, так і практичне значення.

Наукове значення роботи полягає в аналізі відомих і розробці нових методів синтезу симетричних хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, молекули яких містять або хіральні 1,1,1-трифлуороалкан-2-ольні фрагменти, або їх сукупність з (*S*)-лактатним замісником. До того ж запропоновано отримання (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів шляхом надлишкової конверсії вихідних хлорацетатних естерів в умовах ферментативного гідролізу. Також дисертантом модифіковано метод визначення енантіомірної чистоти проміжних продуктів: запропоновано новий і ефективний деріватизуючий агент – *l*-ментилфталат. Михайленко Вадим Вікторович проаналізував вплив на закручуючу здатність розташованих біля хірального центру алкільних та арильних замісників, вивчив залежність ступеню закручування в досліджуваних рідких кристалах від їх концентрації. Знайдено, що в лінійній зоні концентраційної залежності закручуюча здатність (*R,S*)-діастереомерних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, у молекулах яких поєднані лактатні і 1,1,1-трифтороалкан-2-ольні фрагменти є вдвічі більшою, ніж у таких, що не містять лактатних фрагментів.

Практичне значення дисертаційної роботи перш за все полягає в отриманні даних щодо впливу молекулярної структури хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти на властивості сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з малим кроком гелікоїда. Це відкриває шлях для дизайну і отримання великої кількості нових хіральних компонентів з різним впливом на практично значущі характеристики сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів.

4. Значущості висновків здобувача для науки і практики, можливі конкретні шляхи використання результатів дослідження.

Значущість висновків зроблених дисертантом наочно демонструється результатами дисертаційної роботи в її практичній частині. Отримані вагомі теоретичні і практичні результати дозволили дисертанту розробити нові

рідкокристалічні матеріали з широким робочим інтервалом температур, високою оптичною якістю електрооптичної комірки, високим оптичним контрастом та електрооптичним відгуком на два порядки швидшим за сучасні нематичні рідкі кристали. Нові розроблені матеріали захищені патентом України і, фактично вже готові для безпосереднього використання у конструюванні нових приладів індикації інформації.

5. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях із врахуванням встановлених вимог.

За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті в міжнародних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, а саме в журналах Journal of Materials Chemistry C, Journal of Molecular Liquids (що відносяться до першого квартилю), Tetrahedron Letters, та Chirality (відповідно другий і третій квартиль). Також автор отримав три патенти України. Матеріали дисертації апробовано на трьох міжнародних конференціях

Автореферат дисертації та опубліковані роботи відображають основний зміст дисертаційної роботи та відповідають встановленим вимогам.

Як напрям наукових досліджень, так і зміст дисертації відповідають вимогам щодо паспорту спеціальності 02.00.03 – органічна хімія.

6. Зміст і оформлення дисертаційної роботи.

Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел (160 найменувань) та 1 додатку. Робота викладена на 194 сторінках (у тому числі додатки на 3 сторінках), містить 75 рисунків, 16 схем та 18 таблиць.

У **вступі** детально обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета і задачі роботи, надано відомості про наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, а також про особистий внесок здобувача, апробацію результатів, публікації і структуру дисертації.

Перший розділ є літературним оглядом, що включає опис типів мезоморфізму характерних для рідких кристалів з наголосом на будову і

методи дослідження гелікоїдальних фаз та аналіз електрооптичних ефектів сегнетоелектричних рідких кристалів. Далі наведено дані, що безпосередньо стосуються об'єктів дослідження – сегнетоелектричних матеріалів з малими кроками гелікоїду. Огляд добре збалансований, наглядний і логічно пов'язаний з наступними розділами дисертаційної роботи.

Другий розділ присвячений дизайну структури цільових сполук з заданими структурними оптичними властивості. В якості базової структури був використаний гомологічний ряд флуоровмісних естерів терфенілдикарбонової кислоти з різними замісниками біля хіральних центрів. Для зазначених модельних структур проводився конформаційний аналіз та подальші розрахунки електричних і електрооптичних властивостей. Дані наведені у другому розділі є теоретичним підґрунтям і основою для вибору напрямку подальших синтетичних робіт.

У **третьому розділі** описано синтез хіральних напівпродуктів – флуоровмісних хіральних спиртів – рядів (*R*)- і (*S*)-трифлуороалкан-2-олів, (*R*)-2,2,2-трифлуор-2-*n*-толілетанолу, а також кінцевих сполук – хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифлуороалканолів та 1,1,1-трифлуороалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів. Треба відмітити великий об'єм трудомістких синтетичних робіт, що включав надзвичайно складну очистку і розділення хіральних сполук. Доречи, дисертантом запропоновано новий ефективний дериватизуючий реагент – *l*-ментилфталат. Треба також відмітити використання для підвищення енантіомерної чистоти напівпродуктів ферментативного гідролізу під дією ензиму Lipase MY, що свідчить про дуже широкий експериментальний досвід дисертанта.

Четвертий розділ присвячено дослідженню фізико-хімічних властивостей отриманих сполук. Вивчалися зв'язок між параметрами фазових переходів в типових SmC матрицях та ефективністю індукування гелікоїдальної структури. Для окремих найкращих за параметрами сполук вивчалися основні сегнетоелектричні властивості – час оптичного переключення, спонтанна поляризація, в'язкість, тощо. Ці дослідження дозволили в певних випадках з'ясувати зв'язок між властивостями матеріалів і молекулярною будовою хіральних компонентів. Результати досліджень, представлених у четвертому

розділі дозволили дисертанту зробити висновок, що серед вивчених хіральних сполук, оптимальну сукупність закручуючих властивостей та впливу на мезофорфізм композиту проявляє хіральний діестер *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифлуор-2-нонанолю (FOTDA-7). В матеріалах на основі цього хірального компоненту відсутнє паразитне дифракційне розсіювання вже при помірних концентраціях біля 22 мол.%.

Окремо треба відмітити високоякісні мікрофотографії рідкокристалічних фаз, зроблені дисертантом, які дуже добре ілюструють наведений матеріал.

П'ятий розділ присвячений порівнянню властивостей хіральних сполук з найкращими фізико-хімічними та оптичними параметрами з погляду на перспективи їх подальшого практичного застосування. На основі порівняльних досліджень зроблено висновок, що вищі гомологи діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти з хіральними 1,1,1-трифлуороалкан-2-олами завдяки високій закручуючій здатності та поляризаційній потужності утворюють сегнетоелектричні рідкокристалічні композити, які в електрооптичних комірках в режимі деформації спіралі мають високу оптичну якість та високий контраст (1:1500), швидкий час електрооптичного відгуку (приблизно 20–40 мкс), що на два порядки менше, ніж у нематичних рідких кристалів.

Шостий розділ містить експериментальну частину – детальні описи синтетичних процедур, очистки та розділення енантіомерів, а також використання фізико-хімічних методів для підтвердження структури отриманих сполук.

В дисертаційній роботі та авторефераті немає явних недоліків, разом с тим виникають деякі питання та зауваження.

1. У висновку 1 до розділу 1 зазначено, що мінімально уживаними для практичного використання мають бути допанти, що забезпечують при концентрації не більш ніж 12% крок спіралі нижче 130 нм. З цього витікає висновок 2, що мінімально придатна закручуюча здатність є 35 мкм⁻¹. В той же час, у висновку 3 йдеться про мінімально придатну закручуючу здатність > 60 мкм⁻¹. Таке саме значення наведено і в

- авторефераті, як одна з вимог до рідкокристалічних композицій. Чому дисертант вказує дві різних величини?
2. У розділі «Наукова новизна роботи» вказано, що «хроматографічними методами енантіомерної чистоти визначено важливі інтермедіати вторинних фторовмісних спиртів...». Не зрозуміло, про що йдеться.
 3. В тексті дисертаційної роботи автор часто вживає нестандартні терміни «розпорядкуючий вплив», «відсутність розпорядкуючого впливу на рідкокристалічну фазу». Про що йдеться? Як саме визначається цей вплив?
 4. Однією з поставлених задач було створення ефективних компонентів для сегнетоелектричних рідких кристалів. Але деякі з отриманих сполук утворюють у сумішах антисегнетоелектричну фазу. Це бажаний чи небажаний ефект? Як це стосується мети роботи?
 5. В роботі є невелика кількість стилістичних помилок, зокрема використання в назвах сполук префікса «фторо» замість рекомендованого за ДСТУ «флуоро». Не всі скорочення, що зустрічаються і пояснюються в тексті, внесено до списку скорочень. Є невелика кількість описок та ін.


Зазначені зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи. В цілому слід зазначити, що дисертантом виконаний великий об'єм як синтетичних, так і фізико-хімічних досліджень. Достовірність експериментальних даних не викликає сумніву. Автор демонструє знання сучасних методик і теоретичних уявлень, вміння аналізувати та зіставляти експериментальні данні.

Дисертаційна робота МИХАЙЛЕНКА Вадима Вікторовича «Хіральні дієстри п-терфенілдикарбонової кислоти і флуоровмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду» є завершеним і цілісним дослідженням. Можна впевнено заключити, що основний зміст дисертації повністю висвітлений в авторефераті, статтях, опублікованих у фахових виданнях, та тезах доповідей. Мета роботи досягнута. Завдання виконані. Висновки повністю

узгоджуються отриманими результатами.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю експериментальних даних, рівнем виконання, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертаційна робота МИХАЙЛЕНКА Вадима Вікторовича «Хіральні дієстери п-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду», повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладених у «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 576 (зі змінами) та регламентуючим документам Міністерства освіти і науки України, а її автор - МИХАЙЛЕНКО Вадим Вікторович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 - органічна хімія.

Завідувач відділу фізико-органічної хімії
НДІ хімії Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна,
доктор хімічних наук, професор



Олександр РОШАЛЬ

