

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Михайленка Вадима Вікторовича «Хіральні дієстри *n*-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

**Актуальність теми** дисертації Вадима Вікторовича Михайленка зумовлена необхідністю задовольнити сучасні технологічні потреби, пов'язані з пошуком та впровадженням нових ефектів у рідких кристалах (РК) та вдосконалення матеріалів на їх основі. Зокрема, електрооптичні ефекти у РК середовищах можуть бути використані для створення цілої низки пристроїв відображення інформації. Одним з актуальних напрямків є розробка матеріалів для приладів, що працюють на DHFLC (*Deformed Helix Ferroelectric Liquid Crystal*) ефекті – деформації гелікоїдальної структури РК сегнетоелектрика. Представлена робота присвячена сегнетоелектричним рідкокристалічним (СЕРК) матеріалам, що розглядаються як альтернатива нематичним РК завдяки швидкому перемиканню, від сотень до одиниць мікросекунд, за помірних (1,5–6 В) керуючих напруг.

Важливим практичним завданням є вирішення проблеми суттєвого підвищення швидкодії скороченням часу відгуку в ефекті DHFLC, що досягається зменшенням кроку гелікоїда у СЕРК матеріалах до 100–110 нм. Тому дослідження зв'язків «структура-властивості» щодо індукування хіральними сполуками у похилій смектичній мезофазі щільної спіралі є актуальними.

Дослідження, виконані Михайленком В.В., є продовженням робіт, започаткованих у «НТК «Інститут монокристалів» НАНУ, де вперше був отриманий хіральний фторовмісний дієстер *n*-терфенілдикарбонової кислоти, який за сукупністю параметрів у СЕРК композиті значно перевищував нефторовані аналоги. Зокрема, у новому матеріалі значення кроку гелікоїда оцінювалось на рівні 300–350 нм. Представлена до захисту робота Михайленка В.В. також виконувалась в рамках досліджень ДНУ «НТК Інститут монокристалів» НАНУ у галузі розробки, синтезу та дослідження РК матеріалів: «Розробка нових хіральних фторорганічних сполук як ключових компонентів рідкокристалічного середовища для нової генерації дисплеїв та фотонних пристроїв», 2012–2016 рр. № д/р 0112U002186; «Вплив молекулярної структури хіральних компонентів на деякі практично важливі характеристики індукованих сегнетоелектричних рідких кристалів», 2017–2018 рр. № д/р 0117U001684; «Розробка принципів керування фазовим складом сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з малим кроком спіралі», 2017 р. № д/р 0117U001282; «Пошук шляхів підвищення закручуючої здатності хіральних компонентів сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів», 2018 р. № д/р 0118U000755. Внесок Михайленка В.В. у виконання цих робіт на всіх стадіях є вагомим.

**Структура дисертації** є класичною. Робота складається із вступу, шести

розділів, висновків, списку літературних джерел (160 посилань). Матеріал викладено на 184 сторінках, має 75 рисунків, 16 схем та 18 таблиць.

**Основний зміст роботи** викладений послідовно і логічно. В *першому розділі* проведено огляд і аналіз літературних джерел, які стосуються РК фаз, що формуються органічними сполуками, їх практично важливих характеристик. Описано електрооптичні ефекти у СЕРК матеріалах, проаналізовано вплив молекулярної будови хіральних органічних сполук на їх здатність індукувати гелікоїдальне впорядкування у смектичних-С РК. Огляд літератури підсумовується формулюванням критеріїв придатності хіральних органічних сполук для практичного використання у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда. Огляд, відносно стислий за обсягом, є глибоким за змістом та повністю розкриває сучасний стан проблеми розробки хіральних компонентів СЕРК.

У *другому розділі* визначено основні фактори, які можуть впливати на ефективність хірального компонента (ХК) при використанні у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда. Зроблено висновок, що на важливі параметри СЕРК матеріалів впливатимуть наявність в молекулах двох *полярних хіральних* груп, розділених *n*-терфенольним фрагментом; полярних трифторометильних груп при хіральних центрах; довжина термінальних алкільних ланцюгів (сполуки рядів FODTA, LACTAF); зміна замісника біля хірального центру на алкіл ароматичний (сполука FODTA-Ar); наявність біфункціонального лактатного фрагмента. Окреслено конкретні гомологічні ряди хіральних сполук для систематичних досліджень.

У *третьому розділі* розглядаються деталі синтезу хіральних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів та визначення енантімерної чистоти хіральних вторинних спиртів дериватизацією суміші енантімерних спиртів хіральними відомими та новим реагентами з наступним аналізом отриманої суміші діастереомерних естерів методами вискоефективної рідинної (ВЕРХ) та газової (ГХ) хроматографії. Наведено всі застосовані автором підходи до синтезу цільових сполук ряду FODTA, FODTA-Ar, LACTAF-*n*, а також оптимізовані умови реакцій. «Збирання» терфенільного ядра на останній стадії реакцією Судзукі стало успішним шляхом синтезу всіх типів цільових сполук.

Наступний, *четвертий розділ* дисертації, присвячений вивченню тих властивостей сполук рядів FODTA-*n*, LACTAF-*n*, від яких залежить перспектива застосування нових ХК. Зокрема, розглянуто фазові переходи індивідуальних хіральних сполук та їх композитів у матрицях, досліджено властивості гелікоїдального надмолекулярного впорядкування, крок гелікоїда та закручуюча здатність. Зроблено висновок, що серед нових ХК оптимальну сукупність закручуючих властивостей та впливу на мезоморфізм композиту проявляє хіральний хіральний діестер *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтор-2-нонанолю.

*П'ятий розділ* присвячено обґрунтуванню перспектив практичного застосування синтезованих хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-олів у СЕРК матеріалах. З цією метою вивчено електрооптичні властивості у матеріалах, що є композицією ХК та хірального

середовища – бінарної суміші біфенілпіримідинів. Проведено порівняльний аналіз сполук рядів FODTA та LACTAF, показано напрямки модифікації будови сполук ряду LACTAF з метою підвищення закручуючої здатності та зниження їх температур топлення. Розглядаються підходи до синтезу ключового хірального інтермедіату обох енантіомерів хіральної трифторомолочної кислоти.

*Шостий розділ* є стандартним описом деталей проведення експериментів та синтезів проміжних та цільових речовин. Наведено опис обладнання та методи, що використовувались для дослідження фазових властивостей нових хіральних компонентів та матеріалів на їх основі, а також закручуючої здатності цільових сполук.

*Висновки* дисертації (8 пунктів) логічно випливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст.

Особливістю представленої роботи є наявність величезного масиву експериментальних даних. Водночас експериментальні дослідження, представлені в дисертації, мають достатнє теоретичне підґрунтя, вони здійснені на підставі всебічного аналізу літературних даних, молекулярного моделювання цільових сполук, всі представлені дослідження спрямовані на вирішення конкретних практичних задач. Обсяг та рівень опрацювання матеріалу, представленого в дисертації, свідчить про потужну експериментальну роботу, що її здійснив Михайленко Вадим Вікторович, про високий рівень здобувача як хіміка – синтетика.

#### **До найвагоміших досягнень роботи слід віднести:**

- розробку методу синтезу симетричних хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, молекули яких містять сукупність (*S*)-лактатних і (*R*) або (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-ольних фрагментів, синтез систематичного рядів хіральних сполук;

- розробку прецезійної методики хроматографічного визначення енантіомерної чистоти фторованих хіральних вторинних спиртів з використанням *l*-ментилфталату як ефективного дериватизуючого реагенту;

- розробку універсального способу (крос-сполучення хіральних 4-бромобензоатів з 1,4-фенілендиборною кислотою) синтезу цільових продуктів, який у випадку поєднання хіральних лактатного та 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного фрагментів в термінальному заміснику є безальтернативним методом.

- встановлення синергічного ефекту при комбінація двох типів хіральних естерів терфенілдикарбонової кислоти, з 1,1,1-трифтороалкан-2-олами та 1,1,1-трифтороалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатами при сумарній концентрації більше 15 мол. % - за таких умов індукується у смектичній-*C* матриці біфенілпіримідинів широкотемпературний антисегнетоелектричний РК з кроком гелікоїда значно меншим  $100 \text{ мкм}^{-1}$ .

#### **Наукова новизна полягає у тому, що автором дослідження:**

- Вперше розроблено спосіб синтезу симетричних хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти з (*S*)-лактатними і (*R*) або (*S*)-1,1,1-трифтор-

- оалкан-2-ольними фрагментами, проведено порівняння різних синтетичних підходів та одержано систематичний ряд таких сполук;
- Вперше запропоновано *l*-ментилфталат як ефективний дериватизуючий реагент для визначення енантіомерної чистоти фторованих хіральних вторинних спиртів;
  - Вперше для одержання (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів запропоновано використання надлишкової конверсії вихідних хлороацетатних естерів в умовах ферментативного гідролізу;
  - Вперше встановлено, що заміщення термінального алкільного фрагменту біля хірального центру більш поляризованим арильним замісником при переході від 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного діестеру *n*-терфенілдикарбонової кислоти до 2,2,2-трифторо-1-*n*-толїлетанольного похідної не веде до збільшення закручуючої здатності у смектичному  $C^*$  РК;
  - Встановлено, що для (*R,S*)-діастереомерних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, у молекулах яких поєднані лактатні і 1,1,1-трифтороалкан-2-ольні фрагменти, закручуюча здатність в індукованому смектичному  $C^*$  РК нелінійно залежить від концентрації.

**Практичне значення одержаних результатів** підтверджено системними дослідженнями можливостей застосування нових синтезованих хіральних сполук як компонентів СЕРК матеріалів з широким робочим інтервалом температур, високою оптичною якістю електрооптичної комірки, високим оптичним контрастом та електрооптичним відгуком, який на два порядки швидшим за сучасні нематичні РК.

Систематизовано дані щодо впливу молекулярної структури хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти на властивості СЕРК з малим кроком гелікоїда, що відкриває шлях до розширення асортименту хіральних компонентів із заданим впливом на практично значущі характеристики матеріалу.

Автором запропоновано ефективний спосіб отримання обох енантіомерів трифторомолочної кислоти – хіральних напівпродуктів до перспективних компонентів СЕРК через тандемне розділення її рацемату; запропоновано ефективний дериватизуючий реагент для визначення співвідношення енантіомерів хіральних вторинних фторовмісних спиртів та розроблено чіткий, надійний алгоритм синтезу (*R*)- та (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів з високою енантіомерною чистотою.

Розроблені матеріали захищені трьома патентами України на винахід, що свідчить про їх принципову ідейну новизну і переваги над світовими аналогами.

#### **Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.**

Отримані в дисертації В.В. Михайленка наукові результати, положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки базуються на великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням різних хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів

дослідження і проаналізованих на основі фундаментальних засад органічної хімії та з урахуванням сучасного стану проблеми в цій галузі та світового досвіду.

**Новизна** викладених у дисертації наукових положень та висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих та надійних експериментальних методів синтезу і дослідження низки нових фторовмісних хіральних компонентів сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїда, наданням їм бажаних фізико-хімічних властивостей шляхом цілеспрямованої зміни структури. Достовірність і обґрунтованість отриманих результатів підтверджується їх відтворюваністю, взаємною узгодженістю даних, отриманих з використанням взаємодоповнюючих методів дослідження, достатнім рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

### **Повнота викладення результатів в опублікованих працях**

Основні наукові результати дисертації повною мірою висвітлені у 10 наукових публікаціях, у тому числі 4 статтях у високо рейтингових періодичних наукових виданнях інших держав, що входять до наукометричної бази Scopus, у 3 патентах України на винахід та 3 тезах доповідей у збірках матеріалів міжнародних конференцій. Зміст автореферату повністю відповідає основному змісту дисертації.

Таким чином, дисертаційна робота Михайленка В.В. відображена у публікаціях, які за кількісними ознаками відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до кандидатських дисертацій.

Отримані наукові результати і їх теоретична обробка дали змогу зробити обґрунтовані висновки, які є узагальнюючими, мають наукову новизну, фундаментальне та суттєве практичне значення. Водночас до роботи є декілька питань і зауважень.

### **Зауваження і побажання до дисертаційної роботи:**

1. У літературному огляді добре розкрито сучасний стан проблеми розробки хіральних компонентів СЕРК. Однак автор, стверджуючи, що найбільш перспективними на теперішній час хіральними компонентами СЕРК матеріалів із субхвильовим кроком спіралі вважаються фторовмісні сполуки із атомом фтору поблизу хірального центра або безпосередньо зв'язані з ним (стор. 52 дисертації), наводить посилання на доволі старі літературні дані (1993 та 1997 років, посилання [87,88]). До того ж автором посилання на патентні дані у дисертації часто наведено не повністю, лише через URL-показчик ресурсів (посилання [67-69,71,81, 89]).
2. У розділі 2 автором докладно обговорюється дизайн структури хіральних цільових сполук рядів FODTA-n та LACTAF-n, однак залишається без обговорення питання, чому довжина термінальних алкільних ланцюгів ( $-C_nH_{2n+1}$ ) для сполук FODTA обмежується значеннями n від 4 до 8, тоді як для ряду LACTAF n= 5-10.

3. Розділ 4.1.1 містить інформацію про власні фазові властивості хіральних компонентів ряду FODTA-п. Було б добре пояснити аномальне значення температури плавлення для сполуки FODTA-6.
4. У висновках до розділу 4 автор щодо концентрації хірального компонента у ахіральній РК матриці вживає терміни «практично важлива концентрація» (п.1, стор. 116), «помірна концентрація» (п.3, стор. 117), що не дає достатньої інформації про відповідні концентраційні діапазони.
5. У розділі 6 («Експериментальна частина») наведено перелік комерційно доступних реагентів, для яких зазначається, що вони були використані без додаткової очистки. Однак ступінь чистоти таких реагентів не зазначається. На стор. 157 у «Експериментальній частині» наведено виходи, з якими одержано естери (S)-2-(4-бромобензоїлокси)пропіонової кислоти і хіральних вторинних спиртів (сполуки *Sx-63*). Виходи для сполук *SR-63д*, *SR-63е*, *SR-63ж* вказано 100%, що видається дещо сумнівним.
6. Наведений у роботі ілюстративний матеріал подано у достатньому об'ємі, з високою графічною культурою, часто у кольорі. Однак серія графічних залежностей на рис. 6.2 подана у чорно-білому форматі, що значно утруднює сприйняття інформації.
7. Робота викладена сучасною науковою мовою, але зустрічаються одруки та недосконалості перекладу з інших іноземних мов, як то: стор.139 «приборі», стор. 140 «видержували», стор. 142 «ультрафіолетовий регіон», стор.151 «процентний вміст», стор. 152 «чього», стор. 156 «загорення» тощо. Зустрічається використання англійських аббревіатур для термінів, записаних українською (наприклад, SDS для сполуки додецилсульфат натрію, стор. 139 дисертації) мовою.

Висловлені зауваження мають уточнюючий характер і не зменшують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на належному експериментальному і теоретичному рівні.

Аналіз дисертаційної роботи Михайленка В.В. показує, що робота є актуальною і відповідає найсучаснішим науковим світовим тенденціям. Дисертація виконана у традиціях наукових підходів органічної хімії, та, водночас, має міждисциплінарне значення. Результати роботи можуть бути використані в інших галузях науки і техніки, таких, як фізика рідких кристалів, оптика.

Робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, що вирішують проблему розроблення наукових засад синтезу нових фторовмісних хіральних компонентів сегнетоелектричних РК матеріалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїда, що має істотне значення для органічної хімії, а також дає помітний внесок у фізико-хімію рідких кристалів та композиційних матеріалів на їх основі.

Дисертація Михайленка В. В. «Хіральні діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду» за актуальністю,

новизною, науковим рівнем, обсягом отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12, 13 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12. 2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор — Михайленко Вадим Вікторович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 — органічна хімія.

**Офіційний опонент:**

Доктор хімічних наук, доцент кафедри хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Л.О. Вретік



*Л.О. Вретік*