

66-72-23/1
15.03.18р.

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Дончака Володимира Андрійовича
«Синтез, властивості та застосування амфіфільних олігомерів
на основі піромелітової кислоти»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Актуальність теми, її зв'язок з державними, галузевими програмами та пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки

На сучасному етапі розвитку матеріалознавства величезного значення набувають нові напрями створення й дослідження полімерів. Ці матеріали мають задовольняти високі потреби сучасних галузей нанотехнології, фармакопеї, медицини і мати різнобічні функціональні властивості – від певних хімічних і фізико-хімічних до біоспецифічних.

Вирішити поставлене завдання можуть амфіфільні олігомери з реакційноздатними групами різної природи. Вони здатні не тільки формувати міжфазні олігомерні шари з певною структурою та властивостями, а й здійснювати хімічні реакції на межі поділу фаз у гетерогенних системах. Такі сполуки особливо ефективні при створенні високотехнологічних нанокомпозитів, «розумних» полімерів, засобів транспорту лікарських засобів, діагностики захворювань тощо.

Розроблення методів синтезу, вивчення властивостей, зокрема колоїдно-хімічних характеристик, нових гетерофункціональних олігомерних естерів допомагає розширити можливості практичного використання амфіфільних олігомерів у різних галузях науки й техніки і дає змогу глибше зрозуміти процеси їх самоорганізації у розчинах, здатність до солубілізації ліпофільних речовин, взаємодію з поверхнею різних матеріалів.

Тому не викликає сумніву, що запропонована дисертаційна робота, присвячена створенню й комплексному дослідженню нових амфіфільних олігомерів із встановленою будовою молекул та функціональністю, зокрема холестероловмісних та пероксидовмісних, є **актуальною**.

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" і є складовою частиною цілого ряду проектів у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт в період з 1998 по 2017 роки. Автор дисертаційної роботи був співавтором запитів і одним із ключових виконавців цих тем.

Аналіз основного змісту роботи, ступеня обґрунтованості наукових положень та висновків

Представлена дисертаційна робота оформлена у відповідності до вимог МОН України. Дисертаційна робота складається зі вступу, восьми розділів, списку використаних літературних джерел, що налічує 434 найменування, та додатків. Кожен розділ містить схеми реакцій, таблиці, рисунки, які повною мірою ілюструють зміст дисертаційної роботи.

У першому розділі представлено короткий літературний огляд промислових методів одержання піромелітової кислоти, використання її в полімерній хімії та для одержання поверхнево-активних речовин. Наводяться дані про токсичність піромелітової кислоти та її похідних.

У другому розділі описано характеристики вихідних речовин, методики синтезу і способи дослідження одержаних олігомерів.

Третій розділ присвячений розробленню наукових і практичних основ синтезу нових амфіфільних олігомерів на основі монометильованих поліетиленгліколів і піромелітової кислоти з ліпофільними фрагментами аліфатичних спиртів або холестеролу, а також нових холестерилвмісних олігомерів структури "gemini". Будову одержаних олігомерів підтверджено методами функціонального аналізу, ІЧ-, ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

У четвертому розділі описано методи синтезу нових поверхнево-активних олігоестерів з пероксидними функціональними групами різної природи (пероксіестерними, первинно-третинними й дитретинними діалкілпероксигрупами) на основі тетрачлорангідриду піромелітової кислоти й поліетиленгліколів. Розроблено методи синтезу гідроксилвмісних амінопероксидів і на їх основі створено нові олігопероксида з амінопероксидними фрагментами.

П'ятий розділ присвячено розробленню методів одержання нових поверхнево-активних олігопероксидів структури "gemini" з пероксидними й карбоксильними групами. В основу синтезу покладено реакцію взаємодії піромелітового діангідриду з гідроксипероксидами або трет-бутилгідропероксидом і поліетиленгліколями.

Створено метод одержання пероксіестеру з реакційноздатною ангідридною групою реакцією взаємодії піромелітового діангідриду з трет-бутилгідропероксидом. Досліджено кінетичні закономірності цієї реакції, створено математичну модель процесу й визначено умови, що сприяють максимальному виходу цього пероксіестеру. Запропоновано шлях введення пероксидних фрагментів у різні сполуки за допомогою реакції ацилювання.

У шостому розділі наведено результати дослідження колоїдно-хімічних властивостей синтезованих олігомерів. Значення ККМ обчислено з кривих ізотерм адсорбції та солюбілізації флуоресцентних зондів. Виявлено, що міцелярні структури здатні солюбілізувати такі ліпофільні речовини, як водонерозчинні барвники, ефірні олії, риб'ячий жир, холестерол. Встановлено вплив природи й розміру гідрофільних і ліпофільних фрагментів на солюбілізаційну ємність олігомерів.

Показано, що синтезовані олігопероксиди є типовими амфіфільними речовинами. З їхньою допомогою можна ефективно емульгувати полістиренові емульсії й отримувати монодисперсні латекси, частинки яких містять на поверхні залишкові реакційноздатні пероксидні групи.

Сьомий розділ присвячено розробленню методу одержання самоорганізованих реакційноздатних субмікронних частинок на основі хітозану й пероксидного "gemini" олігомеру реакцією інтерполімерної іонної взаємодії протилежно заряджених макроланцюгів хітозану й олігомеру.

У восьмому розділі показано можливість модифікування крохмалю пероксидними олігоестерами з хлорангідридними групами. При цьому пероксидні групи зберігаються і можуть служити як центри формування радикалів при щепленні ланцюгів полімерів. Розроблено метод модифікації поверхні волокон регенованої целюлози й карбонових нанотрубок пероксидними олігомерами з карбоксильними групами. Доведено, що така обробка поліпшує фізико-механічні властивості композитів на основі зазначених наповнювачів. Розроблено метод формування на поверхні поліетилентерефталату ковалентно прищепленого декстранового наносферу шляхом попередньої модифікації поверхні олігопероксидами. Досліджено зміну вільної поверхневої енергії та її складових внаслідок модифікації поліетилентерефталату олігопероксидами та декстраном.

У висновках коректно сформульовано основні результати дисертаційної роботи.

Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертаційної роботи.

Наукова новизна отриманих результатів

Дисертаційна робота В.А. Дончака є комплексним дослідженням, яке включає створення наукових і практичних основ синтезу за участі піромелітової кислоти нових гетерофункціональних олігомерів з використанням реакцій поліконденсації та ацилювання. Завдяки наявності структурних фрагментів гідрофільної та ліпофільної природи олігомери проявляють поверхневу активність і водночас містять реакційноздатні

функціональні групи різної природи – карбоксильні, хлорангідридні, епоксидні, пероксидні (пероксиестерні, первинно-третинні, дитретинні), залишки вищих спиртів чи холестеролу.

Вперше розроблено методи синтезу гетерофункціональних амфифільних олігопероксидів «gemini» типу реакцією взаємодії піромелітового діангідриду з *трет*-бутилгідропероксидом чи гідроксипероксидами й поліетиленгліколями. Запропоновано математичну модель процесу та визначено оптимальні умови одержання пероксиестеру з ангідридною групою. Обґрунтовано можливість створення і розроблено методи одержання рН-чутливих самоорганізованих субмікронних частинок на основі синтезованого «gemini» олігопероксиду й хітозану.

Практичне значення результатів дисертаційної роботи

Міцели й міцелярні агрегати, сформовані новими олігомерними сурфактантами, створеними в межах цієї роботи, проявляють здатність сольобілізувати ліпофільні речовини у водному середовищі. Тому можна розглядати їх як перспективні матеріали для створення засобів транспортування водонерозчинних лікарських препаратів, зокрема куркуміну. Вони здатні стабілізувати куркумін у водному колоїдному розчині протягом тривалого часу, поступово вивільняти його в неполярне середовище і потім повільно розкладатися, що забезпечує їх виведення з живого організму.

Модифіковані крохмаль і целюлозу можна застосовувати як ефективні наповнювачі полімерів для створення композитів із біодеградабельними властивостями, а використання карбонових нанотрубок із пероксидованою поверхнею дає змогу поліпшити фізико-механічні властивості нанокомпозитів.

Холестерилвмісні поверхнево-активні олігомери здатні ефективно сольобілізувати холестерол і можуть бути корисними для розроблення нових методик визначення концентрації холестеролу у біологічних рідинах і при лікуванні атеросклерозу. Нові поверхнево-активні олігопероксиди виявилися ефективними стабілізаторами стиренових і метилметакрилатних емульсій; до того ж вони здатні ініціювати процеси радикальної полімеризації і можуть бути використані як ініціатори-емульгатори для синтезу монодисперсних полістиренових латексів з пероксидованою поверхнею латексних частинок. Такі латекси перспективні у процесах самоорганізації полімерів і полімерних частинок типу ядро-оболонка.

Достовірність, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій

Синтезовані полімерні матеріали досліджено за допомогою широкого кола сучасних методів. Серед них хімічні методи аналізу, елементний аналіз, рефрактометрія, UV-Vis, флуоресцентна, трансмісійна ІЧ-спектроскопія, зокрема з Фур'є-перетворенням, ^1H та ^{13}C ПМР-спектроскопія, тонкошарова та гель-проникна хроматографія, диференціально-сканувальна калориметрія, мас-спектрометрія, термогравіметричний аналіз, визначення концентрації холестеролу за методикою Amplex® RedKit, електрофорез та лазерна Доплер-велоциметрія, нефелометрія, атомно-силова мікроскопія, визначення енергетичних характеристик поверхонь методом двох рідин та ін. Теоретичні обґрунтування і висновки підтверджуються значною кількістю систематизованого експериментального матеріалу.

Повнота опублікування основних результатів дисертації у наукових фахових виданнях

Основні положення дисертаційної роботи та результати проведених досліджень достатньо повно викладено в авторефераті й відображено у 86 публікаціях, зокрема, у 33 статтях, 53 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях і симпозіумах. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 3 патенти на винаходи.

Зауваження щодо даної дисертаційної роботи:

1. Об'єм літературного огляду, як на мій погляд, видається дещо замалий, але з іншого боку, це може свідчити про те, що інформації стосовно напрямку розробки і дослідження амфифільних олігомерів вкрай недостатньо.
2. На стор. 154 наведено результати досліджень продукту ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП, а на Рис. 5.4. та 5.5 зображені основні і побічні продукти взаємодії між ПМДА, ПЕГ, ТБГП. Цікаво було б дізнатися, чи можливо провести ідентифікацію сумішей, які утворюються в процесі синтезу інших олігомерів, наприклад, холестерилвмісних.
3. При взаємодії тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з *трет*-бутилгідропероксидом (схема 4.3) у мольному співвідношенні 1:2 автор передбачає утворення лише цільового продукту, що містить дві пероксіестерні та дві хлорангідридні групи. А проте в результаті реакції

можуть утворюватися трипероксіестер з однією хлорангідридною групою і монопероксіестер з трьома хлорангідридними групами. Про перебіг цих процесів інформація відсутня.

4. Незрозуміло, з якою метою автор описує метод одержання пероксіестерів з карбонових кислот і *трет*-бутилгідропероксиду в присутності трифтороцтового ангідриду (с.129–130), якщо він виявився неефективним для синтезу олігопероксидів. Можливо, цим методом можна одержувати олігопероксиди з іншим типом пероксидних груп.

5. У роботі не обґрунтовано доцільність солюбілізації у водному середовищі таких продуктів, як лавандова, апельсинова олії та риб'ячий жир.

6. Автор показав, що у водному середовищі олігомери зазнають поступового гідролізу, що, власне, зумовлює їх біодеградабельність (с.230). Однак жодної інформації про аналіз продуктів цього процесу, зокрема про їх токсичність, в роботі не наведено.

7. На мою думку, надмірну увагу приділено опису мас-спектрометричних досліджень. Достатньо було б показати один-два спектри і навести результати інтерпретації інших спектрів.

8. У табл. 8.6 дисертації (табл. 17 автореферату) наведено фізико-механічні характеристики синтезованих автором нанокompatитів. З таблиці видно, що порівняно з матрицею в композитах зростають і видовження при розриві, і напруження при розриві. Зазвичай якщо видовження при розриві зростає, це означає, що матеріал стає еластичнішим і відповідно потребує меншого розривного напруження. Чи не має протиріччя у цих даних?

Деякі зауваження до автореферату:

Автор уживає некоректний переклад деяких термінів, наприклад «емульгуючий», «стабілізуєчий», «структуруєчий», «плівкоутворюєчий», «скануючий», «проникаєчий» тощо. Правильна форма – емульгувальний, сканувальний, плівкотвірний, проникний.

На с.20 вислів «Це можна пояснити нерівномірністю розподілу електронної густини на двох карбонільних вуглецах в ангідридному циклі С» є жаргонізмом. Краще було б сказати «...на двох карбонільних атомах вуглецю (Карбону)».

С.21. «Розраховані за Девісом значення ГЛБ всіх **ДЕПК** (крім тих, що містять **Цет**) (табл. 9) знаходяться у межах, які відповідають **ПАР**, що «утворюють стійкі емульсії типу олія/вода». Це дає підставу сподіватися, що вони добре солюбілізуватимуть ліпофільні речовини при всіх наведених значеннях рН. Лише **ДЕПК** з цетиловими фрагментами у кислому середовищі поведуть себе як «хороші змочувачі.» Чому ці визначення взято

в лапки? Якщо це посилання на енциклопедію чи довідник – варто було б навести їх або ж уточнити, що ці характеристики відповідають класичним формулюванням.

С.30. «...при протіканні процесу графт-кополімеризації». Є стандартний український термін «перебіг процесу».

Але наведені зауваження не зменшують загальну наукову та практичну цінність представленої роботи.

Висновок про відповідність дисертації вимогам МОН

Дисертаційна робота Дончака Володимира Андрійовича "Синтез, властивості та застосування амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти" є завершеним науковим дослідженням, присвяченим вирішенню проблеми створення нових амфіфільних олігомерів з комплексом корисних властивостей, що має важливе значення для розвитку теорії і практики хімії високомолекулярних сполук. Вважаю, що за актуальністю теми, об'ємом експериментальних досліджень, новизною одержаних результатів та їх значенням дисертаційна робота Дончака В.А. «Синтез, властивості та застосування амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти», представлена на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук, цілком відповідає вимогам МОН, наведеним в пп. 9, 11 та 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор **Дончак Володимир Андрійович** заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент

Завідувач відділу модифікації полімерів

Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

доктор хімічних наук, професор

С.В. Рябов

Підпис д.х.н., професора Рябова Сергія Володимировича засвідчую:

Учений секретар ІХВС НАН України

к.х.н.

В.Л. Будзінська



12 березня 2018 р.