

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Бабака Миколи Леонідовича**
«СИНТЕЗ ХІРАЛЬНИХ ДОБАВОК ДЛЯ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ
КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ДІАНГІДРОГЕКСИТОЛОВОЇ ТА
ЛУПАНОВОЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПЛАТФОРМ»

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

Актуальність теми. Стрімкий розвиток інформаційних технологій та комп'ютерної техніки, теле-, відеотехніки, мобільних електронних пристроїв, широке використання торгівельних, рекламних, інформаційних табло, впровадження електронних систем керування технологічними процесами, транспортними засобами та ін. потребує постійного вдосконалення засобів графічного відображення інформації. Одними з таких засобів є дисплеї на основі хіральних-нематичних (холестеричних) рідкокристалічних сумішей з селективним відбиттям світла у видимій області спектра. Вони мають певні переваги у порівнянні з іншими типами рідкокристалічних дисплеїв: низьке енергоспоживання, висока контрастність зображення, значний кут огляду. У нематичних рідкокристалічних композиціях селективне відбиття світла досягається за рахунок індукції хіральною добавкою спіральної надмолекулярної структури. Кількісною характеристикою індукування гелікоїдальної надмолекулярної структури хіральною добавкою є її здатність до закручування, яка має бути максимально високою, що дозволяє знизити вміст хіральної добавки в нематичному розчиннику.

Існуючі хіральні добавки до нематичних рідкокристалічних композицій мають суттєві недоліки: складності синтезу і низька розчинність у рідкокристалічній матриці для симетрично заміщених діангідро-*D*-гекситолів та аксіально-хіральних похідних бінафтилу (BINOL), залежність максимуму довжини хвилі відбитого світла від температури для похідних діоксолану (TADDOL) і діангідро-*D*-гекситолів, недостатньо висока здатність до закручування для 16-ліденових похідних 17-оксостероїдів андростанового та естранового рядів.

Таким чином, пошук нових ефективних і в той же час доступних хіральних добавок до нематичних рідкокристалічних сумішей та розробка зручних методів синтезу таких добавок є безумовно актуальним завданням синтетичної органічної хімії

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною планових досліджень відділу

оптично активних органічних сполук ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась у межах наступних НДР: «Синтез та дослідження бімезогенних похідних природних вуглеводів і кетонів» № держреєстрації 0110U000623 та «Синтез нових представників гетероциклічних сполук на основі оптично активних природних речовин та їх аналогів» № держреєстрації 0113U001413.

Достовірність і обґрунтованість результатів дисертаційної роботи. Роботу виконано на високому науковому рівні. Автор виявив високу експериментальну майстерність при виділенні продуктів реакцій, зокрема одержанні індивідуальних форм діастереомерних дигідропіроло[1,2,3]триазолідіангідрогекситолів за допомогою колонкової хроматографії та перекристалізації. Структуру та конфігурацію синтезованих хіральних сполук надійно доведено на основі високопрофесійного аналізу даних фізико-хімічних та спектральних методів дослідження (ІЧ, ЯМР ^1H і ^{13}C спектроскопія з використанням гомо- та гетероядерних кореляцій ^1H -COSY, NOESY, ^1H - ^{13}C -HSQC, мас-спектрометрія та рентгеноструктурні дослідження). Усі наукові положення, сформульовані в дисертації, базуються на отриманих експериментальних даних і є логічними та обґрунтованими. Враховуючи все перелічене є всі підстави вважати, що отримані результати є цілком достовірними.

Повнота викладення наукових положень дисертації в опублікованих роботах. Основні наукові положення дисертації опубліковано в 10 наукових роботах, з яких 4 статті у міжнародних та вітчизняних фахових журналах, тези 3-х доповідей у збірках матеріалів конференцій та 3 патенти України на винахід.

Практичне значення одержаних результатів полягає у створенні нових синтетично доступних хіральних добавок до рідкокристалічних композицій, які за своїми характеристиками перевершують існуючі аналоги.

Структура і обсяг роботи. Дисертацію викладено на 161 сторінці, вона складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (164 найменування); містить 59 схем, 40 рисунків та 13 таблиць.

У першому розділі на основі систематичного аналізу літературних даних щодо структурних типів і методів синтезу відомих хіральних добавок для холестеричних рідкокристалічних матеріалів обґрунтовано вибір діангідрогекситолової та лупанової молекулярних платформ у якості попередників для синтезу нових хіральних добавок. Цілком логічним є подальший аналіз відомих методів синтезу похідних 1,4:3,6-діангідрогекситолів та похідних алобетулолу.

У другому розділі запропоновано і реалізовано схеми синтезу естерів ізо-сорбітолу, які ґрунтуються на послідовній заміні С 2 - та С 5 - гідроксигруп на етерну та естерну шляхом

- арилювання гідроксигруп 4-фторобензонітрилом та 2-хлоро-5-ціанопіридином в присутності гідриду натрію;
- нуклеофільного заміщення тозиліваної гідроксигрупи фенолами;
- ацилювання гідроксигрупи відповідними кислотами в присутності дициклогексил карбодііміду і диметиламінопіридину.

Здатність до закручування β синтезованих сполук у композиціях з комерційним нематиком 4-пентил-4'-ціанодифенілом (5CB) було оцінено за величиною кроку спіралі P , визначеною методом Гранжана-Кано.

Проаналізовано залежність здатності до закручування β синтезованих сполук від їх структурних параметрів, отриманих методом рентгеноструктурних досліджень.

Третій розділ присвячений синтезу невідомих раніше азидів діангідрогекситолів та дослідженню реакцій 1,3-диполярного приєднання до цих сполук N-арилмалеїнімідів. Встановлено, що в цій реакції утворюється суміш 2- і 5(5-арил-1H-піроло-[3,4-d]-триазоліл-4,6-діон)-1,4:3,6-діангідрогекситолів у співвідношенні 1:1, з якої виділено діастереомерно чисті 2(5-арил-1H-піроло-[3,4-d]-триазоліл-4,6-діон)-1,4:3,6-діангідрогекситоли. Вимірювання величини β синтезованих сполук у нематичному розчиннику 5CB засвідчили їх низьку ефективність щодо індукції холестеричної мезофази у рідкокристалічних сумішах.

У четвертому розділі розроблені ефективні умови синтезу 2-іліденових похідних алобетулолу реакцією кротонової конденсації його з ароматичними альдегідами. Встановлено, що реакції альдольної конденсації алобетулолу, відновлення його 2-іліденових похідних до алілових спиртів та епоксидування останніх відбувається діастереоселективно. В умовах реакції Корі-Чайковського 2-іліденові похідні перетворено на суміш α - і β -спіроциклопропанів у співвідношенні 2:1, відповідно.

На основі порівняльного аналізу здатності до індукції гелікоїдальної надмолекулярної структури у нематичному розчиннику 5CB між двома рядами α, β -ненасичених кетонів – 2-арил- та 2-гетарилметиліденалобетулонами, продуктами їх відновлення – аліловими спиртами, а також (2R,3R)-3-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спірооксираноалобетуліном, (1S,2S)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулоном і (1R,2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулоном з даними розрахунків рівноважної геометрії цих молекул зроблено припущення, що сполуки, які виявили найбільшу

здатність до закручування, мають форму молекул подібну до «пропелера». Подовження «лопаті пропелера» і подібність її до розміру молекули нематичного розчинника приводить до збільшення здатності до закручування.

Висновки дисертації включають 8 пунктів, є чіткими, коректними, науково обгрунтованими, логічно витікають із змісту дисертації, повністю відображають всі аспекти роботи та відповідають меті і завданням дослідження.

Зауваження та побажання до дисертаційної роботи

1. В тексті дисертації автор не наводить пояснення різній реакційній здатності C^5 -ОН та C^2 -ОН груп ізосорбиду в реакції арилування у присутності гідриду натрію.

2. Автор не дає пояснення, чому карбонові кислоти у присутності дициклогексилкарбодіміду ацилюють ізосорбід по C^2 -ОН групі (схема на стор. 39), а ангідриди кислот – по C^5 -ОН групі (схема на стор 41)

3. Згідно схеми на стор. 62, монотозилат ізоманіду реагує одночасно з бензоїлхлоридом і азидом натрію, а в тексті дисертації написано, що відповідний синтез здійснено шляхом послідовного бензоїлювання вільної гідроксильної групи та заміни тозильного замісника на азидний.

4. Автор констатує, що в присутності КОН алобетулон не реагує з 4-метокси- та 3,4-диметоксибензальдегідами, але не пояснює цей факт.

5. Автор не наводить ніяких припущень, чому тільки м-трифлуор-метоксибензальдегід в присутності КОН утворює виключно продукт енольної конденсації з алобетулоном.

6. Згідно формули на стор. 13, 42 здатність до закручування хіральної добавки β обернено пропорційна до її енантіомерної чистоти r , а значить її зменшення призводить до збільшення здатності до закручування.

7. В тексті дисертації відсутня нумерація схем, що утруднює сприйняття матеріалу.

8. У списку умовних позначень, символів, одиниць для N,N' -дициклогексилкарбодіміду приводиться україномовна аббревіатура ДЦГК, а у тексті дисертації – англomовна DCC.

Висловлені зауваження виражають суб'єктивну думку опонента і не піддають сумніву принципові положення дисертаційної роботи.

Загальна оцінка роботи. Робота є цілісним науковим дослідженням, яке виконане на високому науковому та експериментальному рівні, а результати дослідження мають безсумнівне практичне значення.

Роботу написано добротною науковою українською мовою, матеріал викладено послідовно та логічно.

Автореферат повністю відображає зміст роботи.

В цілому за актуальністю мети та методів дослідження, науковою новизною та практичним значенням одержаних результатів, обсягом отриманого матеріалу дисертаційна робота Бабака Миколи Леонідовича на тему «Синтез хіральных добавок для рідкокристалічних композицій на основі діангідрогекситолової та лупанової молекулярних платформ» повністю відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент

кандидат хімічних наук, доцент
кафедри органічної хімії ДВНЗ
"Український державний хіміко-
технологічний університет"

О.С. Лебідь

Підпис О.С. Лебідя засвідчує
к. т. н., учений секретар ДВНЗ
"Український державний хіміко-
технологічний університет"



О.В. Охтіна

*Відрук надійшов до спеціалізованої
вченої ради 02.08.03 07.06.2016р*

*Вчений секретар
спецради 02.08.03*

Левко К.В.