

ԿԱՐԾԻՔ

պաշտոնական ընդդիմախոսի Նաղաշ Արթուրի Միրաբյանի կողմից ներկայացված «Պոլիանիլինի նման կառուցվածք ունեցող և օլիգոանիլինային ֆրագմենտ պարունակող որոշ պոլիմերների սինթեզը և ուսումնասիրությունը» թեմայով աշխատանքի վերաբերյալ: Աշխատանքը ներկայացված է Բ.00.06 - «Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճան հայցելու նպատակով

Արդի բարձրամոլեկուլային միացությունների քիմիայի և ֆիզիկայի զարգացման առաջնահերթ ուղղություններից է կիրառական բազում առանձնահատկություններով օժտված պոլիմերների սինթեզը և հատկությունների ուսումնասիրումը: Ժամանակակից նանոէլեկտրոնիկայի համար անհրաժեշտ նանոկոմպոզիտների ստացման համար լավագույն հումք է հանդիսանում պոլիանիլինը (ՊԱՆԻ)՝ շնորհիվ իր ելային մոնոմեր անիլինի հեշտ և էժան սինթեզվելուն, ինչպես նաև շրջակա միջավայրի հանդեպ ցուցաբերած կայունության և էլեկտրահաղորդականության: Ահա այս առաջնահերթություններով է առաջադրված սույն ատենախոսության թեման:

Ն. Միրաբյանի կողմից ներկայացված աշխատանքը շարադրված է 109 համակարգչային էջի վրա, ներառյալ 32 սխեմա, 41 նկար, 11 աղյուսակ: Այն բաղկացած է ներածությունից, երկու գլուխներից՝ գրական ակնարկ և արդյունքների քննարկում, ներառում է փորձնական մաս, եզրակացություններ և 154 աղբյուր պարունակող գրականության ցանկ:

Ներածական մասում հեղինակը հիմնավորում է թեմայի ընտրությունը, նրա արդիականությունը, նպատակադրում է աշխատանքի գիտական ուղղվածությունները, մանրամասնում է արվածի Նորոյթները, հիմնավորում է գործնական նշանակությունը, ինչպես նաև ներկայացնում է նախորդ պարբերությամբ ցիտածա:

Աշխատանքի առաջին գլուխը նվիրված է աշխատանքին առնչվող այլ հեղինակների աշխատանքների ամփոփմանը, ինչպես նաև իրենց աշխատանքային թիմի նախկինում արված աշխատանքներին, որոնց օրգանական շարունակությունն է հանդիսանում սույն ատենախոսությունը:

Առաջին գլխի առաջին բաժնում կատարված է շատ համապարփակ ուսուցողական վերլուծություն պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության մեխանիզմի շուրջ: Այս բաժնում հանգամանորեն վերլուծված է «սեփական հաղորդականությամբ» օժտված պոլիմերների վարքագիծը՝ որպես ապագա ունեցող կիսահաղորդիչների: Պոլիմերային քիմիայի այս ուղղությանը մեծ զարկ է հաղորդել դոպացումը, որն իրենից ներկայացնում է տարբեր վեր-օքս կամ աղազոյացման պրոցեսներով պոլիմերի էլեկտրահաղորդականության մեծացումը: Որպես սկիզբ վերցվում է պոլիացետիլենի դոպացումը, հետագայում ցանկը համալրվում է նաև ցիկլիկ պոլիմերների և նրանց տեղակալված ածանցյալների, պոլիհետերոցիկլիկ վինիլենների սինթեզներով ու դոպացումներով և վերջինիս հետևանքով դրսևորած հատկությունների վերլուծությամբ: Վերլուծված է նաև ոչ վեր-օքս դոպացման տարբերակներ՝ հենց պոլիանիլինի էմերալդին ձևի իմինային ազոտի ատոմների պարզ աղազոյացմամբ պրոտոնացումը: Շոշափվում է նաև «երկրորդային դոպացումը»՝ պոլիմերը լուծիչով մշակելիս: Սովորաբար դասագրքային մեկնաբանություններն ընդունվում են սվիններով, սակայն այս աշխատանքում այն հասցված է անհրաժեշտ նվազագույնի:

Առաջին գլխի երկրորդ բաժնում ևս մանրամասնորեն վերլուծված է ՊԱՆԻ-ն, որն իր հեշտ սինթեզի, ցածր գնի, կառավարվող հատկությունների և շրջապատի հանդեպ ունեցած կայունության շնորհիվ հանդիսանում է ամենից խոստումնալից պոլիմերը: 1835թ-ից հայտնի «սև անիլինը» 1.5 դար հետո միայն հայտնի եղավ իր կիսահաղորդիչ հատկությամբ: Մանրամասնորեն

ներկայացված են պոլիանիլինի չդոպացված լեյկոեմերալդին, էմերալդին և պերնիգրանիլին ձևերը: Քննարկված են պոլիմերման ձևերը, եղանակները, միջավայրի pH-ի ազդեցությունը վերջնանյութի հաղորդիչ լինել-չլինելու մեջ:

Անդրադարձ է կատարվում էմերալդին ձևի դոպացմամբ բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ օժտված պոլիմերի ստացմանը: ՊԱՆԻ-ի էլեկտրահաղորդ հատկությունները դարձելիորեն վերահսկվում են դոպացման կամ պրոտոնացման շնորհիվ: Հաղորդիչ պոլիմերների համար կարևոր է նաև հեշտ մշակելիությունը: Գործնականում շատ դժվար է ՊԱՆԻ-ի հաղորդիչ ձևի կիրառումը, քանի որ այն անլուծելի է սովորական օրգանական լուծիչներում և անկայուն է հալման քերմաստիճանում:

Առաջին գլխի երրորդ բաժնում վերլուծված է տեղակալված պոլիանիլինների պահուստային տեղեկատվությունը:

Էլեկտրահաղորդականության և լուծելիության բարձրացման նպատակով օգտագործում են N-տեղակալված կամ օղակում տեղակալված անիլիններ: Ածանցյալները ստացվում են

-պոլիմերային շղթայի ելային հիմքի մշակմամբ ձևափոխմամբ

-տեղակալված անիլինային ածանցյալների քիմիական կամ էլեկտրաքիմիական հոմոպոլիմերմամբ

-անիլինի և տեղակալված ածանցյալների համապոլիմերմամբ:

Մանրամասն նկարագրված են օ-տոլուիդինի և օ-անիզիդինի պոլիմերումները, որոնք կայուն են շրջապատի նկատմամբ և կարող են օգտագործվել որպես հակակոռոզիոն միջոց, սակայն դեֆեկտների շնորհիվ ունեն ցածր էլեկտրահաղորդականություն:

Առաջին գլխի չորրորդ բաժնում քննարկվում է արոմատիկ ամինների օքսիդացմամբ պոլիմերումը: Դիտարկված են մի շարք դիամիններ, որոնք հաջողությամբ պոլիմերվել են քիմիական և էլեկտրաքիմիական եղանակներով: Որպես միջավայր օգտագործվել են թթվի ջրային լուծույթները:

Ուսումնասիրվել է պ-ՖԴԱ-ի պոլիմերումը և պոլիմերի կառուցվածքի ուսումնասիրությունից եզրակացվել է, որ պոլիմերն ունի ՊԱՆԻ-ի նման կառուցվածք, որում կան իմինոխինոիդային խմբեր: Ենթադրվել է, որ բենզոլային օղակը մնում է երկտեղակալված, որից հետևում է, որ պոլիմերումն ընթանում է NN համակցմամբ, իսկ հետագա օքսիդացումը բերում է ազո և բենզոխինոնոդիմինային խմբերի առաջացմանը:

1970թ-ից սկսած դիտարկված են տարբեր օքսիդիչների առկայությամբ (H_2O_2 , ամոնիումի պերսուլֆատ, երկաթի խելատ, արծաթի նիտրատ) քիմիական և էլեկտրաքիմիական պոլիմերման աշխատանքներ և այդ բոլորից արված եզրակացությամբ սահուն անցում է արված համաշխարհային փորձից ԵՊՀ-ի համալսարանական թիմի աշխատանքներին՝ միափուլ և հեշտ եղանակով խինոիդային խմբեր պարունակող անիլինի օլիգոմերների ստացման համար: Դիտվել է, որ տրիմերի տաքացման պայմաններում տեղի է ունենում ծայրային ամինո խմբերի միացումը խինոնոդիմինային խմբերին: Դրա համար տարվել է պաշտպանիչ ացետիլացում քացախանիդրիդով: Բերված է նույն թիմում մշակված տետրամերի ստացումը:

Առաջին գլխի եզրափակիչ բաժնում դիտարկված է 1.4-բենզոխինոնի փոխազդեցությունը արոմատիկ ամինների հետ, հաշվի առնելով, որ խինոնային խումբ պարունակող պոլիմերները հետաքրքիր են իրենց էլեկտրաքիմիական և ֆոտոհաղորդիչ հատկությունների տեսանկյունից, ինչպես նաև մի շարք կենսական երևույթներ ուսումնասիրվել են շնորհիվ այս նյութերի: 1.4-բենզոխինոնամինային խմբերով պոլիմերներն ունեն կաչողականություն և կիրառելի են ժանգոտ մակերևույթները ծածկելու նպատակով:

Ատենախոսության երկրորդ գլուխը նվիրված է ատենախոսի կողմից կատարված աշխատանքի արդյունքների ամփոփմանը, որը ծավալային առումով համապատասխանում է ատենախոսության գրեթե կեսին, ինչը խրախուսելի է:

Երկրորդ գլխի առաջին և հիմնական բաժնում մանրամասնորեն ներկայացված են բոլոր պոլիմերների սինթեզները: Պ-ՖԴԱ-ի օքսիդացմամբ ստացվել է նպատակային վերջնանյութ՝ ՊԱՆԻ, որը սակայն ռեակցիոնունակ է և տալիս է կողմնակի միացություններ՝ խինոնոդիմինային միավորներին Միխայելի միացման մեխանիզմով: Նպատակ է դրվել ստանալ միայն օքսիդացված 1,4-բենզոխինոնոդիմին-NN'-դիիլ-1,4ֆենիլենային միավորներ պարունակող պոլիմերի ստացման միափուլ եղանակ:

Կողմնակի ռեակցիաներից խուսափելու համար (տաքացումից ծայրային ամինոխմբերի ինքնակոնդենսացիա) տարվել է պաշտպանիչ ացետիլացում՝ անմիջապես ռեակցիայի ավարտին, միափուլ ընթացակարգով:

Միայն օքսիդացված բենզոխինոնոդիմինային միավորներ պարունակող պոլիմերի սինթեզը հնարավոր է դարձնում նրանից ստանալ այլ ձևի ՊԱՆԻ և տեղակալված ՊԱՆԻ: Պերնիգրանիլիկից վերականգնիչների կիրառմամբ փորձել են ստանալ էմերալդին ձևը, սակայն հետազոտությունները փաստել են, որ չի ստացվել: Մոդելային տրիմերի վրա փորձելիս ստացել են հիդրազինհիդրատի հետ միացման վերջնանյութ: Այսպիսով՝ ոչ թե լրիվ կամ մասամբ վերականգնված ՊԱՆԻ, այլ՝ 100 %-ով տեղակալված ՊԱՆԻ: Արդյունքում ստացել են նոր ածանցյալ, որն այլ կերպ դժվար կլիներ ստանալ: Նույն կերպ նատրիումի թիոսուլֆատի պենտահիդրատի հետ փոխազդման արդյունքում ստացվել է միացման վեջնանյութի դիհիդրատ՝ 54 % փոխարկմամբ՝ ըստ տարրային անալիզի տվյալների: Ընդ որում նույն փոխազդեցությունը տարվել է ացետիլացված միացության հետ, սակայն պոլիմերի հիդրատ չի ստացվել: Այս ամենն արվել է առաջին անգամ հեղինակի կողմից:

Հետո շարունակվել է թթվային խմբեր պարունակող ՊԱՆԻ-ների ստացումը և ուսումնասիրվել է տարբեր խտության ծծմբական թթվի հետ I պոլիմերի և տրիմերի փոխազդեցությունը: Նոսր լուծույթների հետ արձանագրվել է հիդրօքսիմիացությունների առաջացում, ինչը բացառվել է 95 %-ոց ծծմբական թթվի դեպքում:

Տեղակալված ՊԱՆԻ-ներ ստանալու նպատակով օքսիդացմամբ պոլիմերվել են օ- և մ-անիզիդինները և օ-տոլուիդինը սառցային քացախաթթու-մեթանոլ միջավայրում: Ստացված միացությունները նման են էմերալդին հիմքին, իսկ մ-անիզիդինի դեպքում խինոնոդիմինային խմբերը քիչ են, քանի որ կողմնակի ռեակցիաների շնորհիվ ընթանում է նոր ներմոլեկուլային ցկլացում:

Էմերալդինի նման պոլիմեր փորձել են ստանալ պ-ՖԴԱ-ի և անիլինի համապոլիմերմամբ և ստացել են: Համեմատության համար ստացել են նաև անիլինի օքսիդացմամբ պոլիմերմամբ՝ դարձյալ սառցային քացախաթթու-մեթանոլ և սառցային քացախաթթու միջավայրերում:

Մշակվել է նպատակային ուղղություն՝ բենզոխինոնային խմբերով միացված անիլինի օլիգոմերային ֆրագմենտ պարունակող նոր զուգորդված պոլիմերի շղթայում էլեկտրոնակցեպտոր և էլեկտրոնդոնոր պոլիմերների ստացման նպատակով: Դարձյալ տարվել է ամինային խմբերի պաշտպանություն:

Երկրորդ գլխի երկրորդ բաժինն ամփոփում է ստացված պոլիմերների հատկությունները: Ուսումնասիրվել են օլիգոանիլինային միավորներ պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունների կախվածությունը յոդով դոպացման խորությունից: Հիդրազինային միացությունը յոդով դոպացնելիս տեղի է ունենում ամինո խմբերի օքսիդացում և ներմոլեկուլային տրիազոլային խմբերի գոյացում: Բարձր էլեկտրահաղորդականություն են ցուցաբերում աղաթթվով դոպացված պոլիմերները՝ մոտ 9 կարգով բարելավված ցուցանիշով:

Ուսումնասիրվել են նաև պոլիմերների ֆոտոլյումինեսցենտ հատկությունները, ինչպես նաև ջերմակայունությունը:

Աշխատանքի փորձնական մասում նկարագրված են փորձնական պայմանները, բերված են սինթեզված նյութերի ֆիզիկաքիմիական, սպեկտրոսկոպիական հետազոտությունները փաստող տվյալներ: Սինթեզված բոլոր միացությունների կառուցվածքներն ուսումնասիրված են և առհասարակ բոլոր հոտազոտություններն անկասկած արված են ժամանակակից սարքավորումներով:

Արված եզրակացությունները համահունչ են իրենց առջև իրենց իսկ կողմից նախասահմանված նպատակներին, և ուրեմն սահմանված նշաձողը համարում են հաղթահարված:

Ն. Միրաբյանի աշխատանքը զերծ չէ աննշան թերություններից՝ լեցուն է շարահյուսական և քերականական սխալներով, կան բացթողումներ և տարատեսակ վրիպակներ: Դիտողություններս խմբագրական բնույթի են՝ շարադրանքի մեջ տեքստը լուսաբանող աղյուսակը կամ սխեման գտնվում են իրարից շատ հեռու: Վերլուծելով սեղմագրում սխեմաների սխալ համարակալման դինամիկան՝ հասկանալի է, որ այն պայմանավորված է մեկ սխալ դեպքի սխալ շտկմամբ և դա կարելի է ընդունել որպես վրիպակ: Ըստ իս անտեղի է սպեկտրոսկոպիական հետազոտությունների ուրվագծերը ներկայացնելը, քանի որ բնութագրական ցուցիչների մեջբերումներն արդեն բավարար են: Հետաքրքիր էր էջ 82-ում 100 %-ոց ելքը: Կառուցվածքային տեսանկյունից ճիշտ չեն համարում սխեմաների համարակալումը սկսել գրական ակնարկից: Գրական ակնարկում վերլուծական անհամաչափություններ է առաջացնում ցիտված աշխատանքների ժամանակագրական հաջորդականությունը, իսկ գուցե՝ անհաջորդականությունը, որը շարունակ դրդում է թյուրըմբռնումների և դժվարացնում է ճիշտ եզրակացություններ անելը: 19-րդ էջում սխեմա 2-ը չի արտահայտում տեքստը: Ու՞ր է սխեմա 5-ը (էջ 27) և ի՞նչ կապ ունի 22 էջում ներկայացվող տեքստի հետ: Նկ 11-ը (էջ 24), ևս շատ հեռու է 22 էջում ներկայացվող տեքստից: Աշխատանքում խոսվում է տարրային անալիզի մասին, սակայն տվյալներով չի հավաստվում: Արձանագրված է 43 նկար, սակայն բերված են 41-ը՝ 20-րդ և 21-րդ նկարները չկան:

Ատենախոսությունը սկզբից և եթ ընթերցվում է մեծ հետաքրքրությամբ և ակնհայտ են ստացված կիրառական նորոյթները:

Այսուհանդերձ նշված դիտողությունները բոլորովին չեն նսեմացնում աշխատանքի գիտական և գործնական նշանակությունը:

Ատենախոսության սեղմագիրը և հրատարակված աշխատանքները լիովին արտացոլում են ատենախոսության բովանդակությունը: Ատենախոսությունն իր բովանդակությամբ և ծավալով, գիտական և գործնական արժեքով լիովին համապատասխանում է ՀՀ-ում գիտական աստիճանաշնորհման կանոնակարգի պահանջներին, իսկ Նաղաշ Արթուրի Միրաբյանն արժանի է քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի շնորհմանը:

ՕՂԲԳՏԿ-ի ՕԲԻ-ի գիտաշխատող, ք.գ.թ.՝

Ա.Ջ.Մարկոսյան

Ք.գ.թ. Ա.Ջ.Մարկոսյանի ստորագրությունը հաստատում եմ

ՕՂԲԳՏԿ-ի գիտքարտուղար՝

Լ.Է. Ներսեսյան

«04» մայիսի 2022թ...

