

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Щербины Максима Анатольевича на тему «Структура и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии», по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Диссертация М.А. Щербины посвящена **актуальным** проблемам самоорганизации и самосборки, которые играют существенную роль во многих науках, начиная от химии и физики и кончая экологией, поскольку речь идет об определенном уровне порядка и организации как живых, так и неживых систем. Несмотря на то, что автор рассматривает результаты научных исследований, предшествующих началу разработки темы настоящей диссертационной работы, как необходимую ступень в развитии данной области исследований, ему удалось, казалось бы, невозможное, а именно сформулировать цель и решить проблему взаимного влияния и «взаимосвязи между формой мезогенной молекулы и характером ее нековалентных взаимодействий с одной стороны, и фазовым поведением системы – с другой». Это потребовало исследование структурных особенностей различного класса систем и факторов, обуславливающих данное различие. Отбор, классификация и систематический анализ позволил выделить группы новых жидкокристаллических систем самой различной степени порядка, включая термотропные и лиотропные жидкие кристаллы.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения **обоснованы**. **Степень достоверности полученных результатов** и выводов обеспечивается использованием в работе комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью данных, регистрируемых с помощью независимых методов, применением при обработке и интерпретации результатов измерений стандартных и принятых в мировой научной практике методик и теоретических положений.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней исследованы уникальные системы на основе производных 2,3,4-, 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфоновой и галловой кислот, [7]-гетерогелицена, α, α' -диалкилолиготиофенов различной архитектуры, гемицианиновых красителей и полидиалкоксифосфазенов, а также использованы самые современные методы структурного исследования, такие как рентгеноструктурный анализ, рентгеновская рефлектометрия, дифракция в скользящих углах отражения и т.д. Дополнительно к экспериментальным исследованиям указанных выше систем автор развил

теорию кристаллизации высокомолекулярных материалов, которая имеет большую предсказательную ценность.

Практическая значимость работы определяется потенциалом использования секторообразных соединений в качестве материала для создания ион-селективных мембран с управляемой шириной канала, а также высокоэффективных производительных тонкопленочных приборов современной фотоники и оптоэлектроники. Полученные в работе фазовые диаграммы – зависимости фазового поведения различных классов секторообразных дендронов от температуры и того или иного параметра химического строения (варьируемая длина алифатических окончаний, величина фокального дендрона, и т.п.) позволяют осуществлять тонкую настройку эксплуатационных характеристик полученных мембран.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, экспериментальной части, семи глав, в которых представлены результаты и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении обоснована актуальность работы, определена цель исследования и задачи, которые поставил перед собой диссертант, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В представленном обширном обзоре рассмотрен большой объем литературы (252 ссылки), включающий и публикации самого автора. Сразу же хочу отметить, что в начале литературного обзора сразу же дается определение терминов «самосборка» и «самоорганизация», которые часто смешиваются и неверно толкуются в научной литературе, хотя их смысл чрезвычайно важен. Автор рассмотрел различные типы ориентационно разупорядоченных мезофаз, самосборку секторообразных и конусообразных дендронов, а в заключении привел примеры современным применениям процесса самосборки.

Экспериментальная часть диссертации включает в себя детальное описание соединений, изученных в данной работе, включая их химическое строение, молекулярные характеристики, теплофизические свойства и структурные параметры полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их модельных соединений; описание молекулярного строения солей несимметричной и симметричной бензолсульфоновой кислоты, дендримеров на основе α, α' -диалкилкватротиофена. Перечислены все методы, использованные в работе, включающие рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах, рентгеновская рефлектометрия, теплофизические методы и спектральные методы, оптическая интерференционная микроскопия, дифференциальная оптическая интенсивметрия, молекулярное моделирование. Отдельно дано описание

уникальным методикам – реконструкции электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, восстановлению формы частиц в растворе методом рентгеновского рассеяния, рентгеновской рефлектометрии и дифракции в скользящих углах отражения. Помимо перечисленного автор уделил особое внимание методике создания и исследования тонких Ленгмюровских пленок.

Сразу же следует сказать, что сама по себе экспериментальная часть работы является ярким результатом работы, хотя основные научные результаты и их обсуждение содержится в главах с первой по седьмую.

Во-первых, на примере жестких секторообразных дендронов, таких как производные галловой кислоты, было показано, что на их самоорганизацию и форму супрамолекулярных агрегатов влияют форма соответствующей мезогенной молекулы и ее специфические взаимодействия, а размер фокальной группы лежит в основе фазового поведения системы. Что же касается химической природы, то её влияние прежде всего прослеживается на вариации структуры супрамолекулярных агрегатов и их термической устойчивости. Например, ряд дендронов осуществляют самосборку в надмолекулярные цилиндры. Последние в блочном состоянии образуют двумерную упорядоченную фазу либо неупорядоченную колончатую жидкокристаллическую фазу. Первая фаза характеризуется только упорядочением внутри каждого цилиндра, причем, корреляция между цилиндрами отсутствует. Отмечу также, что достаточно четко проявляется различие между структурами, формирующимися в растворе и в блоке, а также видна и их генетическая связь. Ещё один весьма яркий эффект обнаружен в соединениях с частично фторированными алкильными группами, при температурах, близких к температуре изотропизации, В ориентированных образцах наблюдается переход от неупорядоченной колончатой к кубической биконтинуальной гироидной фазе симметрии $Ia\bar{3}d$. При этом между неупорядоченной колончатой и гироидной фазами существуют эпитаксиальные соотношения: направление осей цилиндров совпадает с направлением (111) в кубической решетке. Гироидная фаза метастабильна и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры.

Вторая глава также посвящена жестким секторообразным дендронам с варьируемой формой монодендронов, но уже на основе три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты. Большой набор разнообразных производных позволил автору проследить как за влиянием типа присоединения фокальной группы к дендрону, так и за изменением химического строения фокальной группы и её размера и наконец, за ролью длины алкильного «хвоста». Анализ результатов, описанных в этой главе, привел авторов к серьезным выводам о том, что в данных системах в зависимости от химического строения молекул формируются

различные мезофазы, а построенные фазовые диаграммы имеют исключительную предсказательную ценность, поскольку автору удалось четко сформулировать те структурные правила, которым подчиняются взаимные превращения мезофаз различных типов. При этом проведены четкие границы между различными типами взаимодействий, которые в основе своей отвечают за структурную организацию системы в целом. Отметим также, что в рассмотренных вариантах структурообразования автор на примерах продемонстрировал формирование колончатых супрамолекулярных агрегатов со спиральным порядком.

Еще более сложный случай – это формирование супрамолекулярных агрегатов двух уровней, который детально проанализирован в главе 3 на примере уникальных структур, сформированных геликоидальными молекулами [7]-гетерогелицена. Эти соединения относятся к классу систем, молекулы которых сами по себе обладают спиральной структурой. Структурные исследования показали, что шесть отдельных молекул формируют спиральные агрегаты, которые отнесены к первому уровню, а на следующем уровне эти агрегаты укладываются в супрамолекулярные колонны с симметрией $I3_2$. Совершенно уникальным результатом является обнаружение отбора оптических изомеров при самосборке супрамолекулярных агрегатов, когда индивидуальные колонны формируются с участием молекул одинаковой хиральности. Это уже очень напоминает подобные процессы в живых системах.

В следующей главе 4 по словам автора “акцент работы смещен с самосборки и самоорганизации к самоорганизации без самосборки”. Речь идет о, казалось бы, хорошо известных мезофазных полидиалкоксифосфазенах, способных к образованию ротационно-кристаллической мезофазы. Однако автору удалось существенно продвинуться в понимании механизма формирования такой колончатой фазы и ее температурных превращения. Анализ двумерных малоугловых картин рентгеновского рассеяния в совокупности с результатами исследования кинетики реэнтрантного плавления и кристаллизации методом дифференциальной оптической интенсивности позволили сделать важные выводы о фундаментальных термодинамических характеристиках таких систем. Автор описывает типы взаимодействий в таких полимерах как диполь-дипольное межмолекулярное взаимодействие между, прежде всего, основными полимерными цепями, несущими в своем составе полярные группы, и дисперсионное внутри-и межмолекулярное взаимодействие между алкильными фрагментами в боковых цепях макромолекул. В результате указанные температурные превращения интерпретированы как следствие разрыва межмолекулярных связей боковых алкильных фрагментов при высоких

температурах и изменением экранирующего влияния боковых заместителей в условиях возвратного плавления.

Глава 6 посвящена уже тиофен-содержащим олигомерам и полимерам, проявляющим уникальные полупроводниковые свойства. Было установлено, что такие системы склонны к образованию слоевых смектических структур. В работе детально обсуждается строение этих структур в связи с характером упаковки различных участков макромолекул. Наличие олиготиофеновых фрагментов в сочетании алифатическими концевыми группами определяют процесс самоорганизации в условиях, когда кристаллическая упаковка первых и областей существенно низкого уровня порядка способствует формированию слоистой структуры. Любопытно, что даже в случае дендримеров, причем достаточно высоких генераций, наиболее термодинамически выгодной является формирование смектических слоев. Очевидно, что основное направление использования таких систем связано с созданием тонкопленочных материалов. Именно поэтому в этой части работы особое внимание уделено влиянию условий создания пленочных систем на их структуру, и в частности, применению метода Ленгмюра-Блоджетт к ряду линейных α, α' -диалкилолиготиофенов, карбосилановых димеров и тетрамеров на их основе.

Описание результатов исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт получило продолжение в главе 7, посвященной структуре таких пленок на основе гемицианиновых амфифильных хромоионофоров. Эти соединения представляют большой интерес в качестве возможных сенсорных систем, в которых в сочетании свойством селективности к тому или другому аналиту они также несут в своем составе хромо- или ионофорные группы, обеспечивающие возможную оптическую регистрацию “захвата” аналита. В работах, предшествующих работам Щербины М.А. уже были описаны эффекты, связанные с изменением структуры монослоев исследованных гемицианиновых красителей в зависимости от субстратов, на которых сформированы монослои, например, на чистой воде или растворах перхлоратов некоторых катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}). Хотя качественно было понятно, что наблюдавшиеся эффекты вызваны различием в структуре монослоев, однако, основания для различий не были ясны и требовалось детальное изучение процессов структурообразования, структуры агрегатов и связанных с ней фотофизических свойств. Как было показано в работе Щербины М.А. вещество, нанесенное из хлороформа на поверхность на границе вода–воздух, образует слой, в котором две противоположно ориентированные молекулы образуют агрегаты по типу голова-хвост за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных участков разных молекул. Если в водной фазе присутствуют ионы Ba^{2+} , то в этом случае подобные димеры не образуются, а в процессе испарения растворителя идет формирование структур типа

«голова к голове» в результате образования комплексов, которые является следствием взаимодействия краун-эфирных участков разных молекул с захватом иона. Автор рассматривает эти комплексы в качестве предшественников эксимеров. На следующем этапе в процесс включаются молекулы воды, которые составляют конкуренцию катионам металла за участие в агрегатах, образованных краун-эфирными группами. Весь этот сложный процесс был детально исследован в работе благодаря совокупности методов рентгеновской рефлектометрии, УФ- и флуоресцентной спектроскопии.

Отвлекаясь от хода научной мысли М.А. Щербины, хочу отметить, что уже материала первых четырех глав раздела «результаты и обсуждение» было бы достаточно для его рассмотрения в качестве докторской диссертации. Однако, автор не смог остановиться на достигнутом и наряду с исследованиями, описанными в главах 1-4 и 6,7 он провел очень серьезную работу по теоретическому рассмотрению и моделированию процессов кристаллизации, позволяющим предсказать форму кристалла, что особенно сложно в случае полимеров, и до этой работы никем не было сделано. Тем не менее, связь между самоорганизацией частично упорядоченных систем и монокристаллами полимеров, образованных цепями макромолекул, прослеживается в связи с тем, что оба типа систем характеризуются анизотропией взаимодействий, что оказывает принципиальное влияние на их макроскопические свойства. Внедренные автором новые теоретические подходы к описанию процессов кристаллизации и роста монокристаллов полимеров с учетом особенностей их формы позволили объяснить последние в предположении анизотропии скорости распространения слоя в двух различных направлениях. В целом, этот раздел работы имеет свою независимую от всей остальной работы ценность, поскольку позволяет определить основные параметры процесса кристаллизации полимеров.

Диссертация завершается разделом «Выводы», в которых представлены основные результаты работы, обоснованные материалом проведенных исследований и выполненных математических расчетов и обширным списком литературы, а также списком сокращений и обозначений, списком иллюстративного материала, включающего названия рисунков, таблиц и номера формул

Работа выполнена в лучших традициях физиков-экспериментаторов, когда в их руках находятся чистые вещества. Автор работы поставил перед собой чрезвычайно амбициозную цель – провести систематический анализ жидкокристаллических систем различной степени упорядочения. Действительно, в диссертации детально исследованы структура трехмерных и двумерных колончатых мезофаз.

Будучи абсолютно уверенной в качестве защищаемой работы, я все-таки должна сделать некоторые замечания.

Что касается одномерных систем, то в работе практически полностью опущено исследование тех или иных нематических и смектических мезофаз – автор ограничился изучением двух планарных лэнгмюровских систем. Это, конечно, не очень обязательно, но помогло бы обобщить выводы на более широкий круг систем.

Во-вторых, в Главах 1 и 2 показано формирование колончатых мезофаз с центральным каналом, которые, как утверждает автор, можно использовать для создания эффективных ион-селективных мембран. Действительно, чтение работы, можно сказать, убеждает в такой возможности. Однако, к сожалению, в работах автора не приведены примеры практического осуществления такого подхода – свойства собственно мембран не представлены совсем. Вместе с тем исследование мембранных свойств таких систем открывает совершенно новое направление в области мембранных технологий.

В-третьих, есть некоторые сомнения относительно того, насколько теория формы полимерных кристаллов, развитой в Главе 5, может быть использована в общем случае. В работе приведены примеры полимеров, кристаллическая решетка которых обладает достаточно высокой симметрией таких, как полиэтилен (сверхдлинные алканы), полиэтиленоксид, поливинилиденфторид. Казалось бы, что критической проверкой развитого подхода было бы его применение к полимерам с кристаллитами максимально низкой симметрии.

В целом могу сказать, что диссертация просто блестящая. Указанные замечания могут служить лишь основой и пожеланием дальнейшего развития данной области исследования.

Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

По материалам диссертации соискатель имеет 134 работы, из них 47 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (*РИНЦ, Web of Science, Scopus*) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Задачи, поставленные и решенные в данной диссертационной работе, несомненно, актуальны и обладают как практической, так и теоретической значимостью. Диссертация по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям.

Диссертационная работа Щербины Максима Анатольевича отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции Постановления Правительства РФ №335 21.04.2016.

Автор диссертационной работы Щербина Максим Анатольевич заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор, 02.00.06 – Высокмолекулярные соединения
главный научный сотрудник лаборатории модификации
полимеров им. Н.А. Платэ Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), Москва

Адрес: Ленинский пр-т., 29 строение 2, Москва, 119071

Тел. +7 (926) 104-87-91

E-mail: rtalroze@ips.ac.ru



Тальрозе Раиса Викторовна

24.05.2022

*Подпись Р.В. Тальрозе
заверено*

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., доц. Ю.В. Костина *Ю.В. Костина*

