

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Казанский научный центр Российской
академии наук»



/ А.А.Калачев/

25 мая 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Щербины Максима Анатольевича** «Структура и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения на соискание

Диссертация М.А. Щербины является актуальной, поскольку использование процессов самосборки и самоорганизации надмолекулярных наноструктур при создании материалов, чувствительных к различным внешним воздействиям (изменению температуры и давления, электрического или магнитного поля), к химического состава окружающей среды и т.д., является одним из важнейших направлений современного материаловедения. Важно отметить, что самоорганизация снизу-вверх открывает принципиально новые возможности создания систем с нанометровой точностью, а также трехмерных структур, что особенно важно в сравнении с «плоскостной» литографией.

Направленное манипулирование межмолекулярными взаимодействиями, иными словами, супрамолекулярная инженерия молекулярных ансамблей и полимеров ведет к развитию супрамолекулярного материаловедения. Такие ансамбли зачастую имеют свойства “живых” полимеров, способных расти и укорачиваться, перестраивать мотивы, обмениваться компонентами, претерпевать отжиг, самозалечиваться и адаптироваться.

Важной особенностью самоорганизации супрамолекулярных ансамблей асимметрия в пространственной организации направленных слабых нековалентных взаимодействий (направленные ковалентные, направленные нековалентные – водородные связи, пи-стекинг, диполь-дипольные и т.п., ненаправленные ионные), ведет к соответствующей асимметрии форм, образующихся супрамолекулярных агрегатов. В свою очередь, это

обуславливает образование ряда неклассических частично упорядоченных фаз, являющихся главным объектом исследования настоящей диссертации.

Научная новизна работы состоит в построении самостоятельной теории кристаллизации высокомолекулярных соединений, обладающей высокой предсказательной точностью и значимостью определяемых количественных параметров. На основе системного методического подхода сформирован новый взгляд на самосборку и самоорганизацию частично упорядоченных систем различной симметрии. Разработаны новые программные продукты, предназначенные для расчета распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также для определения формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста.

Предложенная автором теория кристаллизации высокомолекулярных материалов позволяет, с одной стороны, предсказывать с высокой точностью форму полимерных монокристаллов, образующихся в тех или иных условиях, а с другой стороны, рассчитывать определяющие параметры кристаллизации несимметричных граней монокристаллов: скорость вторичного зародышеобразования, и скорости продольного роста граней в различных направлениях.

Практическая значимость не вызывает сомнений и определяется потенциалом использования секторообразных соединений в качестве материала для создания ион-селективных мембран с управляемой шириной канала. Полученные в работе закономерности позволяют осуществлять тонкую настройку эксплуатационных характеристик полученных мембран.

На примере монослоев на основе α, α' -диалкилолиготиофенов различной архитектуры выработаны рекомендации для создания высокоэффективных производительных тонкопленочных приборов современной фотоники и оптоэлектроники: органических полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и фотовольтаических ячеек.

Практическое значение имеют также программные продукты, разработанные в процессе подготовки настоящей работы: расчет распределения электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, а также определение формы полимерных монокристаллов, ограниченных несимметричными гранями роста.

Диссертационная работа М.А. Щербины состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов в семи главах, заключения и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 456 ссылок и списка иллюстративных материалов. Диссертация изложена на 456 страницах машинописного текста, содержит 140 рисунков, 9 схем и 14 таблиц.

В **литературном обзоре** рассмотрена самосборка и последующая самоорганизация секторообразных дендронов различной природы и показано, что форма дендрона играет наиболее важную роль в форме организующейся мицеллы, а, значит, и в структуре и симметрии образованной жидкокристаллической мезофазы. В зависимости от движущих сил самосборки супрамолекулярных агрегатов, выделены несколько различных типов дендронов. При самосборке ионных жидкокристаллических дендронов основную роль во взаимном упорядочении дендронов играют сравнительно сильные кулоновские взаимодействия в ионных парах, а также ионных пар между собой, поэтому самосборка таких дендронов обычно приводит к образованию плоских дисков, которые в дальнейшем формируют цилиндры колончатой фазы, стабилизированные часто π -взаимодействием ароматических фрагментов дендронов. Самосборка под действием ван-дер-ваальсовых сил лишена такого ограничения и такие дендроны чаще всего формируют супрамолекулярные агрегаты со спиральной симметрией. Таким образом,

В **экспериментальной части** описаны соединения, изученные в рамках диссертации: производные галловой кислоты, соли симметричной и несимметричной 3,4,5-*три*(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты, образцы [7]-гетерогелицена с длинными алифатическими окончаниями, поли(диалкоксифосфазены) $[-N=P(OC_nH_{2n+1})_2-]_m$ с различной длиной алкильных окончаний ($n = 3, 4$ или 5), соединения на основе α, α' -диалкилкватротиофена различной архитектуры (линейные, димеры, тетрамеры, дендримеры высших генераций), а также ряда гемицианиновых красителей.

Описаны методы исследования – рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах, рентгеновская рефлектометрия, теплофизические методы и спектральные методы, оптическая интерференционная микроскопия, дифференциальная оптическая интенсивность, молекулярное моделирование. Особое внимание уделено уникальным методикам – реконструкции электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов, восстановление формы частиц в растворе методом рентгеновского рассеяния, рентгеновская рефлектометрия и дифракция в скользящих углах отражения.

Образование ориентационно разупорядоченных мезофаз детально исследовано в **главах 1** (производные галловой кислоты), **2** (соли симметричной и несимметричной 3,4,5-*три*(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты) и **3** ([7]-гетерогелицен с длинными алифатическими окончаниями).

Проведенный в **главе 1** систематический анализ самосборки производных галловой кислоты с различной длиной алифатических окончаний – как свободных дендронов, так и присоединенных к полиметакрилатной цепи показал, что широкий ряд таких соединений

проявляет способность к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые в свою очередь в блочном состоянии организованы либо в двухмерную упорядоченную ϕ_{oh} , либо в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу ϕ_h . Для первой фазы характерно упорядочение лишь внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. По мере повышения температуры в синтезированных соединениях наблюдаются два “фазовых” перехода: разупорядочение в колоннах и их последующее плавление. Показано, что переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических терминальных и мезогенных групп.

В **главе 2** проведен систематический анализ структуры и фазового поведения материалов на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты, отличающихся друг от друга величиной, положением и химической природой фокальной группы, длиной и структурой алифатических окончаний и т.д. Построены фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния материала от температуры и того или иного параметра химической структуры.

Восстановление электронной плотности из интенсивности малоугловых рефлексов показало, что для упорядоченной колончатой мезофазы, сформированной большинством соединений на основе 2,3,4- и 3,4,5-*три*(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты, характерно такое строение цилиндрических супрамолекулярных агрегатов, при котором в их центрах присутствует коаксиальный канал диаметром в несколько ангстрем, образованный взаимным упорядочением фокальных групп секторообразных дендронов. При переходе в неупорядоченную колончатую мезофазу такие каналы закрываются. Таким образом, изученные в главе 2 соединения перспективны с точки зрения производства температурно контролируемых ион-селективных мембран, а использование того или иного соединения позволит варьировать эксплуатационные характеристики (диаметр каналов, температура их закрытия) таких мембран в широком диапазоне.

Возможность получения макроскопических ион-селективных мембран показана на примере дендронов 2,3,4-*три*(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфоната натрия, молекулы которого формируют протяженные супрамолекулярные колончатые структуры за счет ионных взаимодействий, а сшивание боковых алифатических окончаний по метакрилоильным группам обеспечивает стабилизацию функциональных супрамолекулярных агрегатов и формирование непрерывной полимерной матрицы.

В **главе 3** изучен более сложный случай двухступенчатой самосборки в производных [7]-гетерогелицена с длинными алифатическими заместителями, при котором наблюдается образование супрамолекулярных агрегатов двух уровней. На первом этапе самоорганизации эти молекулы образуют геликоидальные агрегаты, которые формируют

супрамолекулярные агрегаты. Спиральные симметрии агрегатов разного уровня значительно различаются. Супрамолекулярные колонны характеризуются наличием сравнительно широкого аксиального канала размером $7\div 8 \text{ \AA}$. При самосборке супрамолекулярных агрегатов наблюдается отбор оптических изомеров – каждая индивидуальная колонна формируется молекулами одной и той же хиральности.

В **Главе 4** изучено формирование ротационно-кристаллической мезофазы в полидиалкоксифосфазенах с различной длиной боковых заместителей ($n = 3, 4$ или 5), которая испытывает изотропизацию как при повышении температуры, так и при ее понижении (инверсное плавление). Показано, что обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах связано с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление обусловлено изменением экранирующего эффекта боковых заместителей, что приводит к более низкой энтальпии возвратных переходов в полидипентоксифосфазене по сравнению с полидипропоксифосфазеном.

Глава 5 посвящена влиянию условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов. Для объяснения причин асимметричного искривления плоскостей $\{110\}$ в диссертации предложена идея, согласно которой скорости распространения ступеней влево и вправо могут различаться. Показано, что искривление асимметричных граней монокристаллов не является особенным для длинных алканов и встречается также в монокристаллах ряда других полимеров: поливинилиденфторида и полиэтиленоксида, форма которых также объяснена с помощью разработанной теории. Важным следствием предложенного подхода является прямая возможность определения безразмерных кинетических параметров кристаллизации путем визуального сравнения экспериментально полученных форм монокристаллов с рассчитанными теоретически.

В **Главе 6** проведен сравнительный анализ структуры и фазового поведения мономеров, димеров, тетрамеров и разветвленных упорядоченных (дендримеры) соединений на основе α, α' -диалкилкватротиофена. Показано, что основной структурной характеристикой таких материалов в блочном состоянии является формирование смектической мезофазы, слои которой состоят из высокоупорядоченной субрешетки, сформированной олигодиофеновыми фрагментами, подобной кристаллической решетке *herring-bone* в политиофене, и перемежающейся с алифатическими разупорядоченными подслоями. Качество упаковки олигодиофеновых фрагментов напрямую определяет полупроводниковые свойства материала (подвижность носителей электрического заряда, эффективность), поскольку перенос заряда происходит в нем вдоль кристаллической

субрешетки по сопряженным π -облакам тиофеновых колец. Поэтому факторы, ухудшающие такую упаковку (например, разветвления в боковых алифатических заместителях, нерегулярное замещение олиготиофеновых фрагментов на периферии дендримеров) приводят к значительному ухудшению подвижности носителей электрического заряда.

Отработанный комплекс структурных методов был применен также к исследованию сенсорных монослоев хромоионофоров на основе гемицианиновых красителей (Глава 7).

Структура планарных систем, сформированных соединениями на основе гемицианиновых красителей – перхлоратом 1-докозил-4-{(E)-2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил] винил} пиридина и перхлоратом 4-{(E)-2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)-фенил]этинил))-1-докозилметилпиридина – на поверхности раздела вода-воздух, существенно зависит от состава водной субфазы. Две противоположно ориентированные молекулы гемицианинового красителя могут образовывать димеры, в которых частично заряженный атом азота пиридиновой группы взаимодействует электростатически с краун-эфирной группой другой молекулы.

Присутствие ионов Ba^{2+} в водной субфазе препятствует образованию описанных выше димеров и в дальнейшем определяет ориентацию молекул “голова к голове” в формирующемся слое за счет формирования сэндвичевых комплексов, включающих в себя ион металла и две соседние краун-эфирные групп еще на стадии испарения хлороформа. Такие комплексы и являются прекурсорами эксимеров.

Выводы полностью соответствуют приведенному автором исследованию и **адекватно описывают** полученные результаты.

Результаты диссертационной работы М.А. Щербины не вызывают сомнений благодаря использованию комплекса современных методов исследования, воспроизводимости и согласованности данных, регистрируемых с помощью независимых методов, а также применению при обработке и интерпретации результатов измерений стандартных и принятых в мировой научной практике методик и теоретических положений.

При прочтении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. В экспериментальной части чрезвычайно подробно описан метод восстановления электронной плотности из относительной интенсивности малоугловых рефлексов. В то же время, в главах 1 и 2 приведены карты РЭП без подробного описания параметров, при которых они были получены, а также критериев их выбора. Из-за этого описание результатов исследования методом РЭП представляется неполным.

2. В главе 2 автор уделяет достаточно много внимания возможности формирования ион-селективных мембран, однако примера такой мембраны так и не представлено.

3. На стр. 271 теоретически исследовано неэллиптическое отклонение формы фронта полимерного монокристалла. К сожалению, в дальнейшем автор, тщательно доказывая все утверждения развитой им теории, не уделяет практически никакого внимания неэллиптическому отклонению, хотя на сегодняшний день исследование монокристаллов на достаточно ранних стадиях их роста, когда неэллиптическое отклонение существенно, не вызывает значительных экспериментальных затруднений (например, методом АСМ).

4. На большинстве графиков не показана ошибка вычислений.

Указанные замечания не являются принципиальными и не противоречат основным положениям диссертации и не подвергают сомнению достоверность экспериментальных данных и сделанных из них выводов.

Полученные результаты изложены в 47 статьях, 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, а также апробированы на 45 международных, всероссийских и национальных конференциях, конгрессах и симпозиумах. В представленных публикациях содержание диссертации отражено полностью.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения в научных организациях и лабораториях, в которых изучаются частично упорядоченные системы и изделия на их основе: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, и др. Данная диссертационная работа может представлять интерес для специалистов в области жидкокристаллических материалов, селективных мембран, органических фотовольтаических приборов, а также рентгеноструктурного анализа таких систем.

Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

Диссертационная работа Щербины Максима Анатольевича **полностью соответствует** 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 Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовил главный научный сотрудник, заведующий лаборатории «Химии каликсаренов» Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН

Антипин И. С.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании Ученого совета Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» от 25 мая 2022 года, протокол № 4.

Председатель Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

Карасик А.А.

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН

Зиганшина С.А.

Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук» Российской академии наук

420111, Российская Федерация, Татарстан,
г. Казань, ул. Лобачевского, 2/3

Контактный телефон:

+7(843) 292-75-97,
+7(843) 23 1-90-00

Адрес электронной почты:

presidium@knc.ru

