

**Щербина Максим Анатольевич**

**Структура и фазовые превращения  
низкоразмерных самоорганизующихся систем  
различной симметрии**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Работа выполнена в лаборатории функциональных полимерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

**Официальные  
оппоненты:**

**Потемкин Игорь Иванович**

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), профессор кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета, Москва.

**Тальрозе Раиса Викторовна**

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН, Москва), главный научный сотрудник лаборатории модификации полимеров им. Н.А. Платэ.

**Филиппов Александр Павлович**

доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН, Санкт-Петербург), главный научный сотрудник, руководитель лаборатории 16 молекулярной физики полимеров.

**Ведущая организация:**

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», г. Казань.

Защита состоится «16» июня 2022 года в 11.00 на заседании Диссертационного совета 24.1.161.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Использование процессов самосборки и самоорганизации надмолекулярных наноструктур при создании так называемых умных материалов (*smart materials*), т.е. материалов, чувствительных к различным внешним воздействиям (изменению температуры и давления, электрического или магнитного поля), к химическому составу окружающей среды и т.д., является одним из важнейших направлений современного материаловедения. Главную роль в процессах самосборки играет молекулярное распознавание эндо- и экзорцепторов. Упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними, таких как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п., а многообразие форм надмолекулярных объектов определяется прежде всего формой элементарной единицы. Существенное отличие таких сил от ковалентных связей заключается в их достаточно сильной зависимости от внешних условий. Таким образом, изменение температуры окружающей среды, ионной силы раствора и т.д. оказывает влияние не только на взаимодействие между различными агрегатами (“молекулами” супрамолекулярной химии), но и на размер и форму самих агрегатов.

Среди основных преимуществ самоорганизации можно выделить следующие:

- 1) самоорганизация – параллельный процесс. С уменьшением размеров системы становится все сложнее оперировать ее индивидуальными компонентами, а самоорганизация снизу-вверх открывает принципиально новые возможности создания систем, состоящих из элементов нанометрового масштаба. Кроме того, в общем случае, параллельные процессы характеризуются большими скоростями по сравнению с серийным производством;
- 2) самоорганизация на молекулярном уровне позволяет формировать структуры с нанометровой точностью;
- 3) самоорганизация дает возможность создавать трехмерные структуры, что особенно важно в сравнении с «плоскостной» литографией;

4) самоорганизующиеся системы и их агрегаты весьма чувствительны к небольшим изменениям внешних условий, что чрезвычайно важно при разработке разнообразных сенсоров, сложных систем контроля и управления технологическими процессами, при создании химических реакторов следующего поколения.

Направленное манипулирование межмолекулярными взаимодействиями делает возможной супрамолекулярную инженерию 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. Уже сегодня применение принципов супрамолекулярной инженерии позволяет предложить изящные приемы и элементы технологий манипулирования нанообъектами и наночастицами, внедрение которых должно привести к революционным изменениям практически во всех отраслях промышленности и в повседневной жизни человека, например, в квантовой электронике и фотонике, при создании нанопористых электродов в сверхмощных конденсаторах, аккумуляторах и солнечных элементах, наносенсоров, «умных» покрытий, изменяющих свои свойства в зависимости от внешних условий.

Секторообразные дендроны являются строительными блоками большого числа синтетических и природных самоорганизующихся систем. В последнее время новый класс секторообразных молекул показал себя перспективным в материаловедении, поскольку для таких материалов характерно богатое фазовое многообразие – образование термотропных смектических, колончатых, биконтинуальных мезофаз, а также мезофаз типа пластического кристалла. Такие дендроны функционализируют различными химическими группами, например, ион-проводящими краун-эфирами, донорно-акцепторными комплексами, магнитными атомами, наночастицами, пептидами. Температурный фазовый переход из колончатых агрегатов в сферические может быть использован как термический переключатель, посредством чего ион- или электрон-проводящий провод распадается при определенной температуре на изолированные сферические фрагменты, тем самым размыкая цепь.

Важной особенностью самоорганизации супрамолекулярных ансамблей является участие в них направленных слабых нековалентных связей. Асимметрия в пространственной организации взаимодействий (направленные ковалентные, направленные нековалентные – водородные связи, пи-стекинг, диполь-дипольные и т.п., ненаправленные ионные) приводит к соответственной асимметрии формы образующихся супрамолекулярных агрегатов, что в свою очередь обуславливает образование ряда неклассических частично упорядоченных фаз, являющихся главным объектом исследования настоящей диссертации.

**Степень разработанности темы.** На момент постановки диссертационной работы (2011 г.) тематика низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии была разработана достаточно подробно. Были синтезированы основные классы жестких (стержнеобразных, стержнеобразных изогнутых, секторообразных, конусообразных, геликоидальных) дендронов, способных к образованию жидкокристаллических мезофаз различной симметрии. Кроме того, были исследованы структурные особенности ряда таких мезофаз и их фазовых переходов. Попытки практического использования полученных знаний и невозможность предсказания фазового поведения мезогенных материалов на стадии синтеза привели к пониманию необходимости установления взаимосвязи между структурой мезогенной молекулы и фазовым поведением материала. Это обстоятельство счастливым образом сочеталось с одновременным бурным развитием синтеза амфифильных мезогенных материалов.

Таким образом, на момент начала диссертационной работы были созданы основные предпосылки для систематического анализа жидкокристаллических систем различной степени упорядочения, что определило новизну и актуальность настоящего исследования.

**Цели и задачи.** *Целью работы* является установление взаимосвязи между формой мезогенной молекулы и характером ее нековалентных взаимодействий с одной стороны, и фазовым поведением системы – с другой.

Для определения таких закономерностей исследованы структура и свойства модельных классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных

групп, изучено влияние различных факторов (структура полимерной цепи, фторофобный эффект, длина и количество алкильных окончаний) на процессы самосборки в веществе, проведен систематический анализ жидкокристаллических систем различной степени упорядочения – трехмерных (мицеллярные и биконтинуальные кубические мезофазы, полимерные монокристаллы), двумерных (ротационная мезофаза, двумерная упорядоченная и неупорядоченная колончатая мезофаза), одномерные (смектические монослои на различных границах раздела). В частности, были решены следующие *задачи*:

1. Систематический анализ структуры и фазового поведения модельных классов соединений с секторообразными молекулами, способными к образованию двумерных колончатых структур различной степени порядка: производных галловой кислоты, 2,3,4- и 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфоновой кислоты.
2. Исследование структуры и фазового поведения жестких геликоидальных хиральных групп на основе [7]-гетерогелицена – как оптических энантиомеров, так и их рацемических смесей.
3. Изучение неклассического фазового поведения в полидиалкоксифосфазенах – плавления ротационно разупорядоченной колончатой мезофазы, в которой дальний порядок положения длинных осей макромолекул полимера сочетается со свободой вращения таких макромолекул вокруг этих осей, как при нагревании, так и при охлаждении до температуры инверсного перехода.
4. Исследование особенностей формы (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) полимерных монокристаллов для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) – систем, характеризующихся одновременно высокой степенью порядка и наличием асимметрии взаимодействия элементов кристаллической решетки (ковалентные вдоль полимерной цепи, и ван-дер-ваальсовы – в поперечном направлении).
5. Определение влияния молекулярного строения, топологии и степени разветвления производных  $\alpha, \alpha'$ -диалкилолиготифина, способных к образованию смектических мезофаз различной степени упорядочения, на их

фазовое поведение и структуру в блочном состоянии, а также на морфологию и электрические свойства полученных из них тонких пленок. Оптимизация молекулярной структуры производных  $\alpha, \alpha'$ -диалкилолиготифена, отработка методов получения качественных тонкопленочных материалов на их основе.

- б. Анализ планарных систем, сформированных соединениями на основе гемицианиновых красителей на различных поверхностях раздела, исследование влияния химического состава субстрата на образование супрамолекулярных агрегатов в полученных ленгмюровских слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт.

**Научная новизна работы.** Построена самостоятельная теория кристаллизации высокомолекулярных соединений, обладающая 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.

**Теоретическая значимость работы.** 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.

Результаты систематического анализа низкоразмерных самоорганизующихся систем различной природы и симметрии расширяют представления о их структуре и фазовом поведении.

**Практическая значимость работы** определяется потенциалом использования секторообразных соединений в качестве материала для создания ион-селективных

мембран с управляемой шириной канала. 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.

Проведенный анализ структуры монослоев на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилолиготиофенов различной архитектуры помогает выработать рекомендации для создания высокоэффективных производительных тонкопленочных приборов современной фотоники и оптоэлектроники: органических полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и фотовольтаических ячеек.

Собственное практическое значение имеют 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.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология работы заключается в систематическом анализе нескольких классов соединений, способных к образованию жидкокристаллических мезофаз, в определении изменений фазового поведения материала (форма, размер, внутренняя структура самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатов) при инкрементной модификации химической структуры мезогенной молекулы (размер и тип присоединения фокальной группы, ее химическая природа, количество и длина алифатических окончаний, наличие в них ненасыщенных связей и других особенностей).

Для решения поставленных задач использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования, в том числе рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах, а также в скользящих углах отражения, рентгеновской рефлектометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, интерференционной оптической микроскопии, дифференциальной оптической интенсивности, молекулярного моделирования и др.

### На защиту выносятся следующие положения:

1. Инкрементные изменения химического строения секторообразных и конусообразных дендронов и связанные с ними изменения формы приводят к предсказуемому изменению фазового поведения материала и структуры сформированных супрамолекулярных агрегатов: размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.
2. Самоорганизация производных симметричной и несимметричной три(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты происходит при участии паров воды, играющих важную роль в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы.
3. Геликоидальные молекулы на основе [7]-гетерогелицена способны к двухуровневой самоорганизации – образованию дискотических супрамолекулярных агрегатов, которые в свою очередь формируют спиральные цилиндры колончатой мезофазы. При самосборке супрамолекулярных агрегатов наблюдается отбор оптических изомеров – каждая индивидуальная колонна формируется молекулами одной и той же хиральности.
4. Поведение колончатой мезофазы в полидиалкоксифосфазенах связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями  $-P-O-S-$  в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой. Обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах связано с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление, в свою очередь, связано с изменением экранирующего эффекта боковых заместителей.

5. Обнаруженные для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) особенности формы полимерных монокристаллов (искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) обусловлены различием скорости распространения растущего слоя в двух направлениях. Модификация системы уравнений Мансфилда и ее решение позволяют определить форму фронта роста асимметричных кристаллографических поверхностей. Она определяется двумя безразмерными параметрами: отношением скоростей распространения ступеней вправо и влево, а также отношением скорости вторичного зародышеобразования к средней скорости распространения ступени вдоль плоскости роста.
6. Ряд производных  $\alpha, \alpha'$ -диалкилолиготиофена характеризуется формированием слоевых смектических структур, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка». Их кристалличность напрямую коррелирует с полупроводниковыми и фотофизическими свойствами материала.

**Личный вклад соискателя** является основным на всех этапах работы от постановки проблемы, формулировки конкретных задач и выбора путей их решения до непосредственного выполнения основной части экспериментальных работ и осуществления научного руководства проводимыми исследованиями, анализа и обобщения получаемых результатов.

**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.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на 45 международных, всероссийских и национальных конференциях, конгрессах и симпозиумах, в том числе в виде приглашенных докладов на VII Всероссийской (с международным участием) Бакеевской школе-конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская обл., 2018 г.), XXIII и XIX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2016 и 2013 гг.), IV Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». (г. Туапсе, 2015 г.), XXIV Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2012 г.), Международной молодежной научной школе «Структура и динамика молекулярных систем». (г. Москва, 2012 г.), V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (г. Москва, 2010 г.), Заседании международной группы «*Self-Organised NanoStructures in Liquid Crystals*» (г. Четраро, Италия, 2008 г.), IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах в XXI веке» (г. Москва, 2007 г.).

**Публикации:** Соискатель имеет 210 публикаций, в том числе по теме диссертации 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.

**Объем и структура работы:** Диссертационная работа 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описаны актуальность избранной темы, степень ее разработанности, цели и задачи диссертации, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация полученных результатов.

**Литературный обзор** посвящен понятиям самосборки и самоорганизации. Самосборка – формирование супрамолекулярных агрегатов под действием слабых нековалентных взаимодействий (соединения включения, ленгмюровские монослои, лиотропные жидкокристаллические агрегаты, включая коллоидные системы и т.п.). В свою очередь, самоорганизация – процесс формирования протяженных макроскопических фаз (часто пониженной симметрии – нематических, смектических, колончатых фаз различной симметрии, пластических кристаллов и т.п.) на основе таких агрегатов или молекул специальной формы или функции.

Важно отметить, что в природе могут быть реализованы как самосборка без самоорганизации (соединения включения), так и самоорганизация без самосборки. Так, в качестве примера самоорганизации без самосборки в литературном обзоре проведен анализ ориентационно разупорядоченных мезофаз, в которых существует кристаллическая решетка того или иного типа – кубическая в пластических кристаллах, двумерная гексагональная или прямоугольная в ротационно-кристаллической мезофазе, однако агрегаты в ее узлах испытывают сравнительно свободное вращение друг относительно друга.

Рассмотрена самосборка и последующая самоорганизация секторообразных дендронов различной природы. В зависимости от движущих сил самосборки супрамолекулярных агрегатов, выделены несколько различных типов дендронов. Ионные жидкокристаллические (ИЖК) дендроны состоят из катион-анионной пары, в которой как катион, так и анион могут иметь как органическую, так и неорганическую природу, однако один или оба иона включают в свою структуру жесткий секторообразный фрагмент и одно или несколько алифатических окончаний, длина которых обычно составляет от шести до восемнадцати атомов углерода. Алифатические окончания, в свою очередь, могут быть разветвленными и

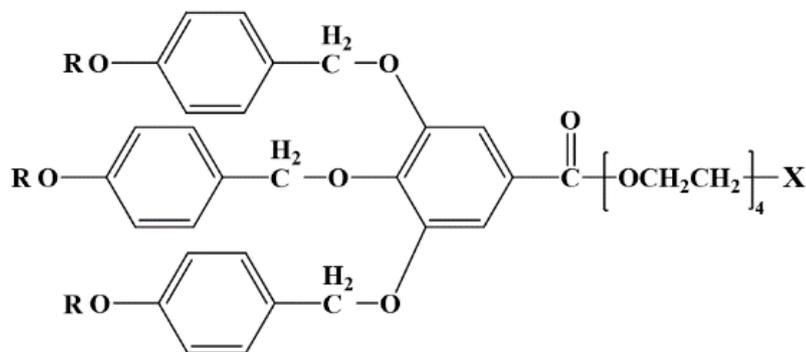
неразветвленными, насыщенными или содержащими двойные или тройные связи. При самосборке ИЖК основную роль во взаимном упорядочении дендронов играют сравнительно сильные кулоновские взаимодействия в ионных парах, а также ионных пар между собой, поэтому самосборка таких дендронов обычно приводит к образованию плоских дисков, которые в дальнейшем формируют цилиндры колончатой фазы, стабилизированные часто  $\pi$ -взаимодействием ароматических фрагментов дендронов.

Самосборка под действием ван-дер-ваальсовых сил лишена такого ограничения, однако поскольку угол развертки дендрона лишь изредка является делителем  $360^\circ$ , такие дендроны чаще всего формируют супрамолекулярные агрегаты со спиральной симметрией. Таким образом, показано, что форма дендрона играет наиболее важную роль в форме организующейся мицеллы, а, значит, и в структуре и симметрии образованной жидкокристаллической мезофазы.

**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  $\alpha, \alpha'$ -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).



**Рисунок 1.** Общая химическая формула соединения на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(*n*-илоксибензилокси)бензоата.

Проведенный в **главе 1** систематический анализ самосборки производных галловой кислоты с различной длиной алифатических окончаний – как свободных дендронов, так и присоединенных к полиметакрилатной цепи (рис. 1) 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 ф<sub>oh</sub>, либо в неупорядоченную колончатую ЖК – фазу ф<sub>h</sub>. Для первой фазы характерно упорядочение лишь внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. Внутренняя структура цилиндров с характерными наклоненными мезогенными группами (структура типа елочки) определяется прежде всего взаимодействием между этими группами.

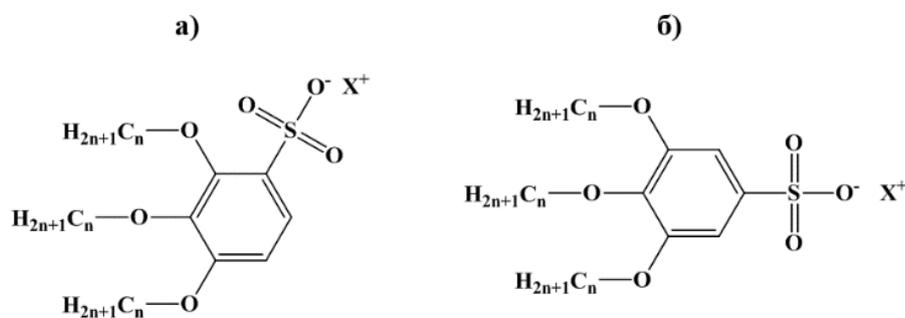
По мере повышения температуры в синтезированных соединениях наблюдаются два “фазовых” перехода: разупорядочение в колоннах и их последующее плавление. Температура перехода порядок – беспорядок, температура изотропизации и в целом способность изученных макрономеров и полимеров с массивными секторообразными боковыми группами образовывать колончатую фазу является деликатной функцией химического строения мономера, а именно, длины и химической структуры спейсера, мезогенной группы и алкильного окончания.

Переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп. Нагревание полиметакрилатов с

объемными заместителями в неупорядоченной колончатой фазе сопровождается значительным уменьшением диаметра цилиндров:  $\beta_{\perp} \sim -(0.5 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Изотропизация вещества происходит при одном и том же критическом размере колонн, устойчивость которых определяется взаимодействием между мезогенными группами и матрицей алкильных окончаний.

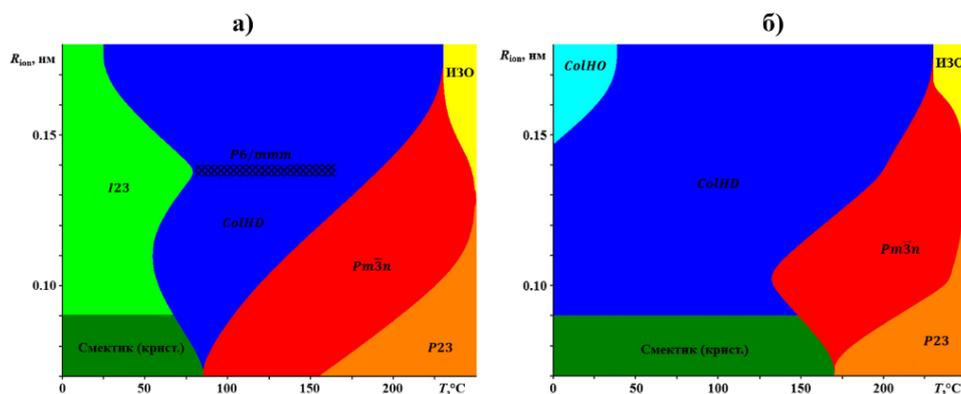
Ужестчение поверхности цилиндров колончатой мезофазы приводит к формированию трехмерно упорядоченных *bubble*-структур. Так, при нагревании образцов мономера с частично фторированными алифатическими окончаниями при температурах, близких к температуре изотропизации, наблюдается переход от неупорядоченной колончатой мезофазы 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.

Сравнительное изучение процессов самоорганизации вещества в твердом состоянии и в растворе, а также исследование влияния молекулярной массы полимера на его способность к самосборке показали, что в свежих растворах полимеров с боковыми группами на основе галловой кислоты в гексане образуются надмолекулярные дископодобные структуры, которые в свою очередь организуются в протяженные стопки. В растворе низкомолекулярного полимера такая единица организована одной молекулой, полимер высокой молекулярной массы участвует в образовании нескольких стопок.



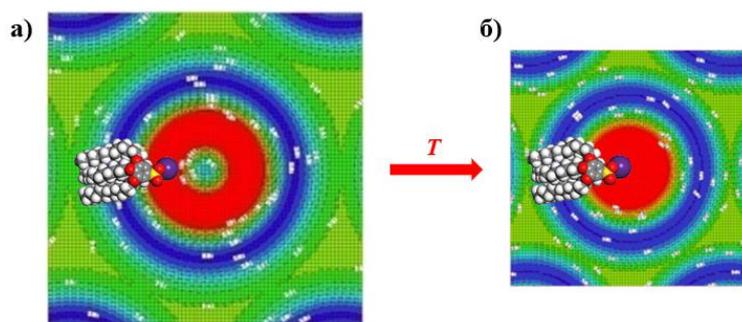
**Рисунок 2.** Общая схема солей несимметричной (а) и симметричной (б) бензолсульфоновой кислоты.

В главе 2 проведен систематический анализ структуры и фазового поведения большой библиотеки (21 соединение) материалов на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты (рис. 2), отличающихся друг от друга величиной, положением и химической природой фокальной группы, длиной и структурой алифатических окончаний и т.д.



**Рисунок 3.** Фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния системы от температуры и размера катиона для щелочных солей 2,3,4-три(додецилокси) бензолсульфоновой кислоты: (а) – первый нагрев, (б) – второй нагрев.

Построенные фазовые диаграммы – зависимости фазового состояния материала от температуры и того или иного параметра химической структуры – размер иона в 2,3,4- и 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонатах щелочных металлов, длина алифатических окончаний в 3,4,5-три(алкилокси) бензолсульфонатах цезия (см. пример на рис. 3) показывают, что инкрементные изменения химической структуры соединения приводят к предсказуемым изменениям структуры супрамолекулярных агрегатов и температуры структурных переходов. Размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.



**Рисунок 4.** Карты распределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной к оси колонн в 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонате цезия в области существования упорядоченной (а) и неупорядоченной (б) двумерной колончатой фазы. Для сравнения показана молекулярная модель дендрона и его предположительная ориентация в колонне.

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 (рис. 4), 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. Сшивание протекает намного интенсивнее в области существования неупорядоченной колончатой фазы.

Молекулы воды участвуют в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы. При их отсутствии понижение температуры из области неупорядоченной колончатой фазы не приводит к переходу беспорядок-порядок внутри цилиндров.

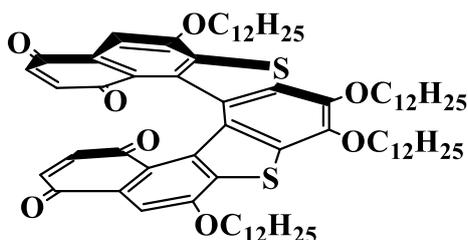
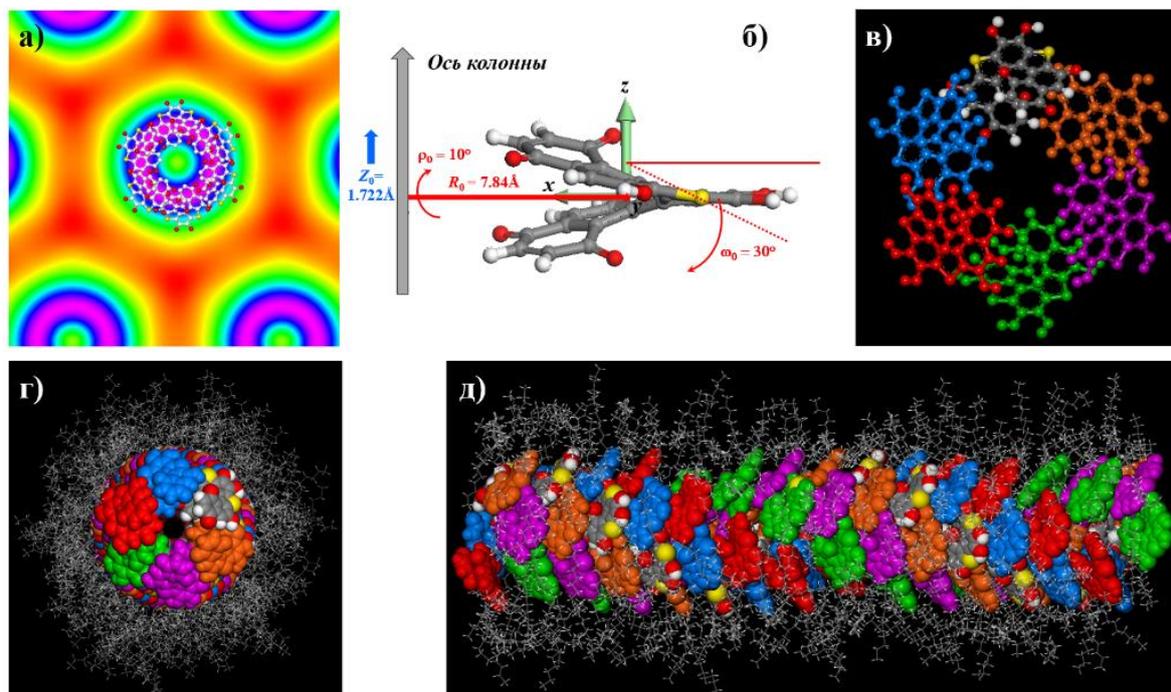


Рисунок 5. Соединение [7]-гетерофтален с длинными алифатическими окончаниями.

В главе 3 изучен более сложный случай двухступенчатой самосборки в производных [7]-гетерогелицена с длинными алифатическими заместителями (рис. 5), при котором наблюдается образование супрамолекулярных агрегатов двух уровней.



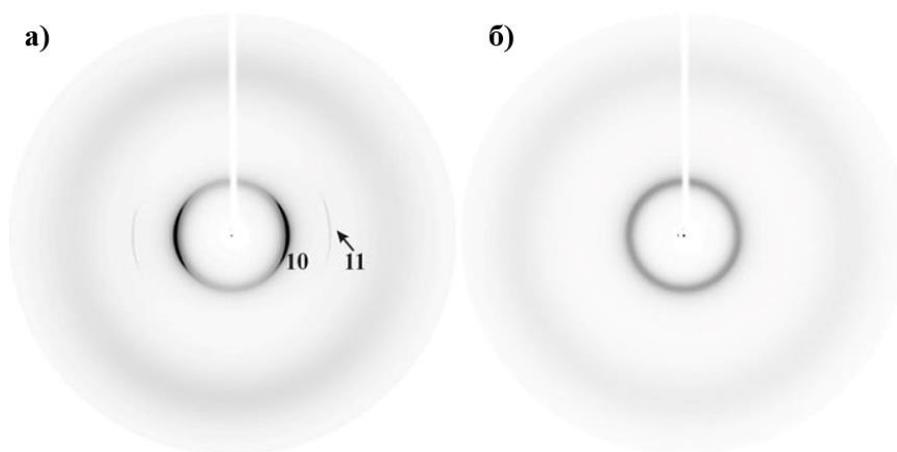
**Рисунок 6.** Распределение электронной плотности в упорядоченной колончатой фазе, сформированной [7]-гетерогелиценом с длинными алифатическими окончаниями (а) – на область высокой электронной плотности наложена рассчитанная модель супрамолекулярного агрегата, состоящего из шести молекул. (б) – структурные параметры, использованные при моделировании:  $R_0$  – расстояние от центра масс молекулы до оси колонны;  $\rho_0$  – угол вращения молекулы относительно радиуса спирали (*fan angle*),  $\omega_0$  – угол вращения молекулы относительно внутримолекулярной оси  $Oy$  (*tilt angle*),  $Z_0$  – вертикальный сдвиг двух соседних молекул между собой. Результат такого моделирования показан на рисунке (в). (г) и (д) – общий вид (сверху и сбоку соответственно) спиральных цилиндров.

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  $7 \div 8 \text{ \AA}$  (рис. 6). При самосборке супрамолекулярных агрегатов наблюдается отбор оптических изомеров – каждая индивидуальная колонна формируется молекулами одной и той же хиральности.

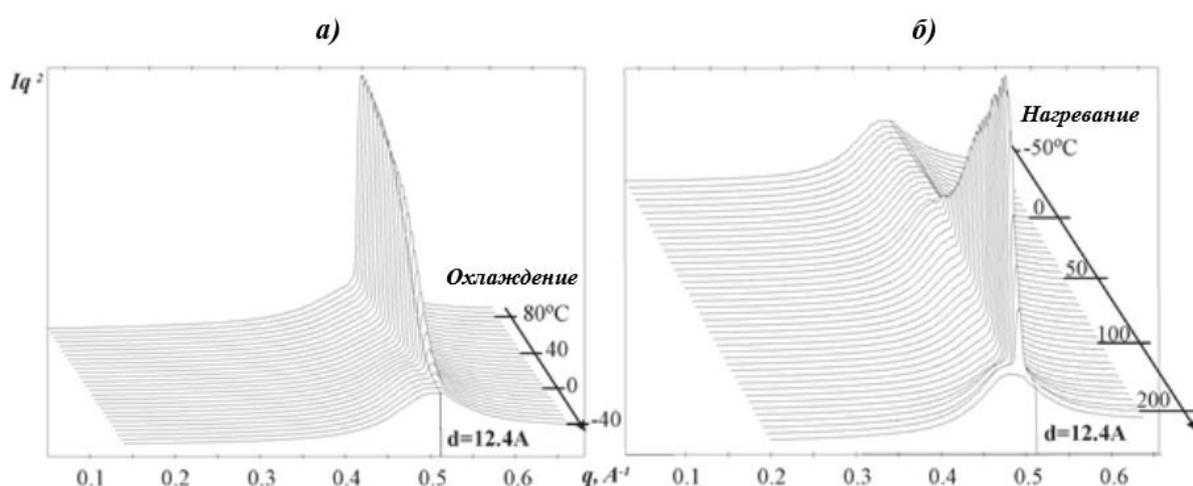
В главе 4 акцент работы смещен с самосборки и самоорганизации к самоорганизации без самосборки – формированию ротационно-кристаллической мезофазы в полидиалкоксифосфазенах (ПДАФ) с различной длиной боковых

заместителей ( $n = 3, 4$  или  $5$ ), которая испытывает изотропизацию как при повышении температуры (нормальное плавление), так и при ее понижении (обратное, или инверсное, плавление). Термодинамически возможность такого эффекта была показана Тамманом еще в начале XX века, однако на практике он был обнаружен лишь для очень узкого круга систем, а для полимеров – в поли(4-метил-пентене-1) и  $\alpha$ -фазе синдиотактического полистирола. Наличие инверсного перехода первого рода в них зависит, в первую очередь, от колебательной компоненты энтропии, которая определяет избыток общей энтропии кристалла, образовавшегося при нагревании, по сравнению с возвратной изотропной низкотемпературной фазой. Образование таких кристаллов, обладающих более высокой энтропией и, формально говоря, более неупорядоченных, чем жидкая фаза, связано с замораживанием расположения центра масс составляющих системы (целые макромолекулы или повторяющиеся мотивы). Потеря конфигурационной энтропии компенсируется с запасом другими микроскопическими степенями свободы, связанными с положением центра масс. В частности, существенная разница в колебательной энтропии между жидкостью и кристаллом может возникнуть, если присутствует значительная разница в их удельных объемах.

Полученные двумерные малоугловые картины рассеяния подтверждают наличие в исследованных ПДАФ псевдогексагональной упаковки. На рис. 7 в качестве примера представлены дифрактограммы ориентированных волокон полидипентоксифосфазена при комнатной температуре (а) и при  $T = -30^\circ\text{C}$  (б). При комнатной температуре наблюдаются широкое диффузное гало и два узких экваториальных рефлекса с соотношением межплоскостных расстояний  $1:\sqrt{3}$ , характерным для двумерных гексагональных мезофаз. В процессе инверсного плавления эти рефлексы исчезают – интенсивность первого резко падает, пик расширяется и смещается в область меньших углов, перекрываясь с аморфным гало. При последующем нагревании происходит обратный процесс (рис. 8) – картины рентгеновского рассеяния и поляризационной оптической микроскопии обратимо восстанавливаются.



**Рисунок 7.** Рентгеновские дифрактограммы ориентированных волокон полидипентоксифосфазена при  $T = 20^\circ\text{C}$  (а) и  $T = -30^\circ\text{C}$  (б).



**Рисунок 8.** Изменение рентгеновского рассеяния образцами полидипентоксифосфазена при их охлаждении до  $T = -60^\circ\text{C}$  (а) и последующем нагревании до  $T = 200^\circ\text{C}$  (б).

Проведенные методом дифференциальной оптической интенсивности исследования кинетики прямого и инверсного плавления и кристаллизации в трех различных ПДАФ позволили сделать важные выводы о фундаментальных термодинамических характеристиках таких систем. Показано, что поведение колончатой мезофазы ПДАФ связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями  $\text{-P-O-S-}$  в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой. Вклад последнего в свободную энергию системы увеличивается с удлинением алкоксигрупп, одновременно усиливается и их экранирующий эффект,

компенсирующий межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, 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. Изменение эффекта экранирования боковых заместителей происходит без значительного увеличения их подвижности и, следовательно, характеризуется малой величиной энтропии возвратной кристаллизации.

В приведенных выше системах формирование ориентационно разупорядоченных мезофаз обусловлено значительной асимметрией взаимодействий дендрона в различных направлениях. **Глава 5** посвящена другому эффекту, имеющему подобную природу – влиянию условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов.

В кристаллах, образованных низкомолекулярными веществами, всегда можно выделить плоскости, в которых существует сетка ковалентных связей. Именно эти плоскости, обладающие большой поверхностной энергией, ограничивают растущий монокристалл. Указанные особенности кристаллизации полимеров приводят к важным различиям в процессах их кристаллизации по сравнению с низкомолекулярными материалами. Так, наблюдение искривленных плоскостей  $\{100\}$  монокристаллов полиэтилена ПЭ привело Садлера к модели шероховатой поверхности, которая описывает кристаллизацию материала при небольших переохлаждениях. Согласно этой модели, поскольку плоскости  $\{110\}$  ПЭ имеют бóльшую плотность упаковки, чем плоскости  $\{100\}$ , они имеют более высокую температуру перехода в режим шероховатой поверхности. При этой температуре кристаллизующаяся единица не имеет предпочтения между образованием нового слоя или заполнением готового вследствие малой разницы в выигрыше свободных энергий при таких присоединениях. Поэтому часто наблюдаются искривленные грани  $\{100\}$  в монокристаллах полиэтилена, а грани  $\{110\}$  всегда прямые. С другой стороны, исследования Мансфилда, Тоды, Поинта и Вилерса показали, что искривление

плоскостей  $\{100\}$  объясняется с помощью модели Франка и Сето, рассматривающей образование двумерных зародышей на готовой грани и их распространение путем присоединения молекул вещества к ступеням зародыша. Она приводит к системе дифференциальных уравнений для линейных плотностей правых и левых ступеней  $r(x, t)$  и  $l(x, t)$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial t} &= -v \frac{\partial r}{\partial x} + i - 2v lr \\ \frac{\partial l}{\partial t} &= +v \frac{\partial l}{\partial x} + i - 2v lr\end{aligned}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned}r(-L/2) &= 0 \\ l(+L/2) &= 0\end{aligned}$$

Если отношение скорости зародышеобразования к скорости распространения ступеней невелико, формируется плоский фронт роста грани, если же такое отношение увеличивается, фронт роста искривляется.

Важно отметить, что разработанная теория касается только граней, образованных симметричными кристаллографическими плоскостями, для которых существует перпендикулярная зеркальная плоскость симметрии. Полученное решение для фронта роста оказывается также симметричным:

$$\left[\frac{x}{v}\right]^2 + \left[\frac{y}{b\sqrt{2iv}}\right]^2 = 1$$

Практически все формы монокристаллов, обнаруженные в ПЭ, наблюдаются и в длинных алканах: ромбовидные кристаллы, ограниченные только плоскостями  $\{110\}$ , усеченные ромбовидные кристаллы, в которых острый угол ромбовидного кристалла отсекается растущей плоскостью  $\{100\}$ , усеченные ромбовидные кристаллы с искривленной плоскостью  $\{100\}$ , *leaf-shaped* (эллипсоидальные) кристаллы, ограниченные только искривленными гранями  $\{100\}$ , и их разновидность – игольчатые кристаллы.

Для объяснения причин асимметричного искривления плоскостей  $\{110\}$  в диссертации предложена идея, согласно которой скорости распространения ступеней влево и вправо могут различаться. Если бы решетка ПЭ была гексагональной

$(a/b = \sqrt{3})$ , разницы между присоединением молекулы к двумерному зародышу справа и слева не существовало бы. Однако для орторомбической решетки ПЭ расстояние  $b_0$  между соседними цепями в плоскости  $\{100\}$  короче, чем межцепное расстояние  $l_0$  в плоскости  $\{110\}$ . Такая разница и обуславливает разницу в скоростях присоединения / отделения молекулы справа и слева.

Предложенная модификация системы уравнений Франка и Сето

$$\frac{\partial r}{\partial t} + v_r \frac{\partial r}{\partial x} = i - (v_r + v_l) lr$$

$$\frac{\partial l}{\partial t} - v_l \frac{\partial l}{\partial x} = i - (v_r + v_l) lr$$

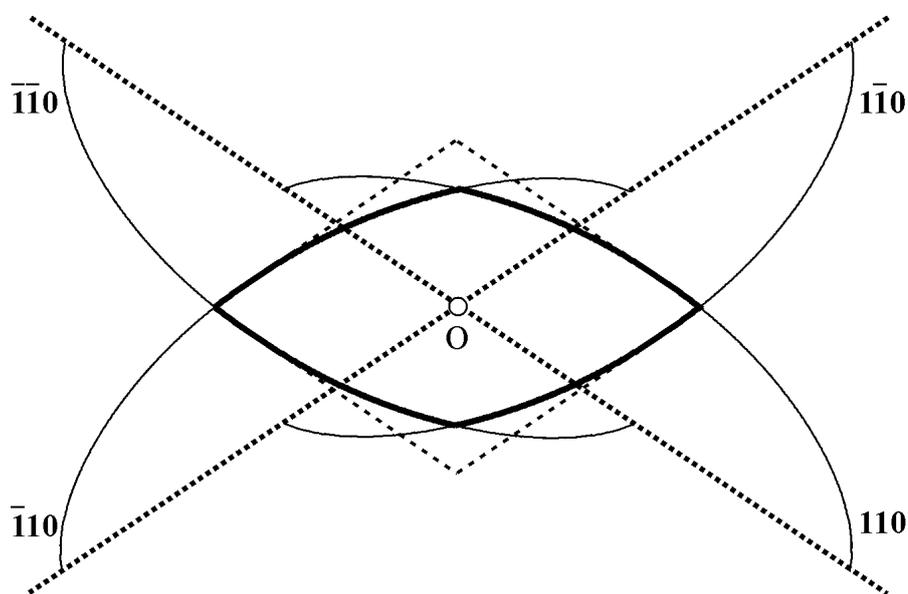
с краевыми условиями

$$r(-h_l t, t) = 0$$

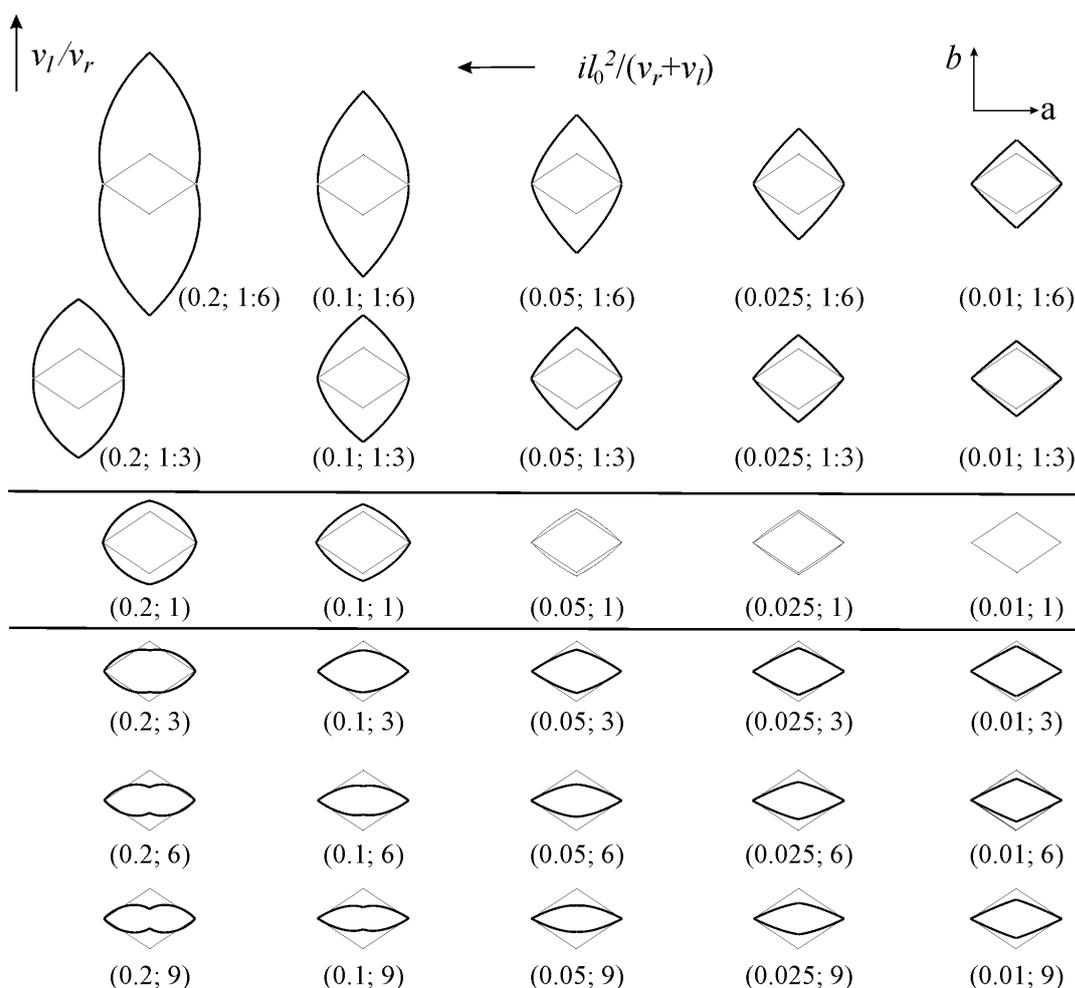
$$l(h_r t, t) = 0$$

приводит к асимметричному фронту роста плоскости полимерного монокристалла

$$\left[ \frac{X + \frac{v_l - v_r}{2}}{\frac{v_l + v_r}{2}} \right]^2 + \left[ \frac{Y}{b\sqrt{i \cdot (v_r + v_l)}} \right]^2 = 1$$



**Рисунок 9.** Схема построения формы ромбовидного монокристалла ПЭ или длинных алканов с искривленными гранями  $\{110\}$ . Пунктирные линии – следы перпендикулярных рисунку плоскостей отсчета (оси  $x$ ) для фронтов роста. При построении использовали значения  $il_0^2/(v_r + v_l) = 0.10$ ;  $v_l / v_r = 4$ . Центр роста – точка  $O$ .



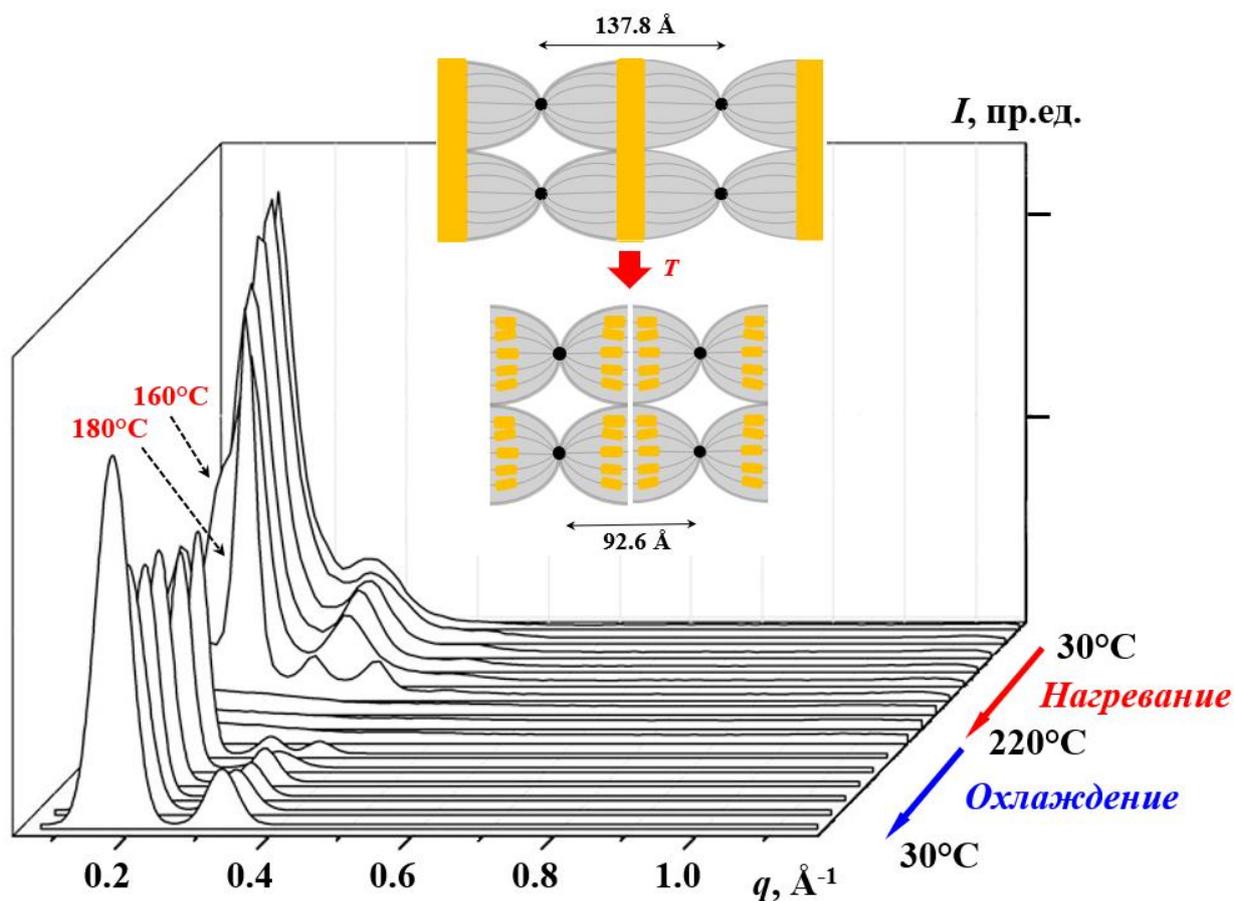
**Рисунок 10.** Ряд сконструированных форм ромбовидных монокристаллов ПЭ, ограниченных гранями  $\{110\}$ . Ось  $a$  горизонтальна, ось  $b$  вертикальна. Монокристаллы в колонках имеют одинаковое безразмерное отношение  $i_0^2/(v_r+v_l)$ , монокристаллы в рядах – одинаковое отношение  $v_l/v_r$ . Под каждой формой показаны параметры формирования граней в формате  $(i_0^2/(v_r+v_l); v_l/v_r)$ . Для сравнения показаны ромбовидные кристаллы с плоскими гранями, имеющие такую же длину вдоль большой диагонали.

Схема построения формы ромбовидного монокристалла ПЭ или длинных алканов с искривленными гранями  $\{110\}$  представлена на рис. 9. Полученная таким образом библиотека форм ромбовидных монокристаллов ПЭ (рис. 10) позволила объяснить все наблюдаемые формы искривленных граней полимерных ламелей.

Оказалось, 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.

Последние две главы диссертации посвящены образованию наименее упорядоченных фаз пониженной симметрии – пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена различной архитектуры (глава 6) и ряда гемицианиновых красителей (глава 7).

Сравнительный анализ структуры и фазового поведения мономеров, димеров, тетрамеров и разветвленных упорядоченных (дендримеры) соединений на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена показал, что основной структурной характеристикой таких материалов в блочном состоянии является формирование смектической мезофазы, слои которой состоят из высокоупорядоченной субрешетки, сформированной олиготиофеновыми фрагментами, подобной кристаллической решетке *herring-bone* в политиофене, и перемежающейся с алифатическими разупорядоченными подслоями (см. вставку на рис. 11).

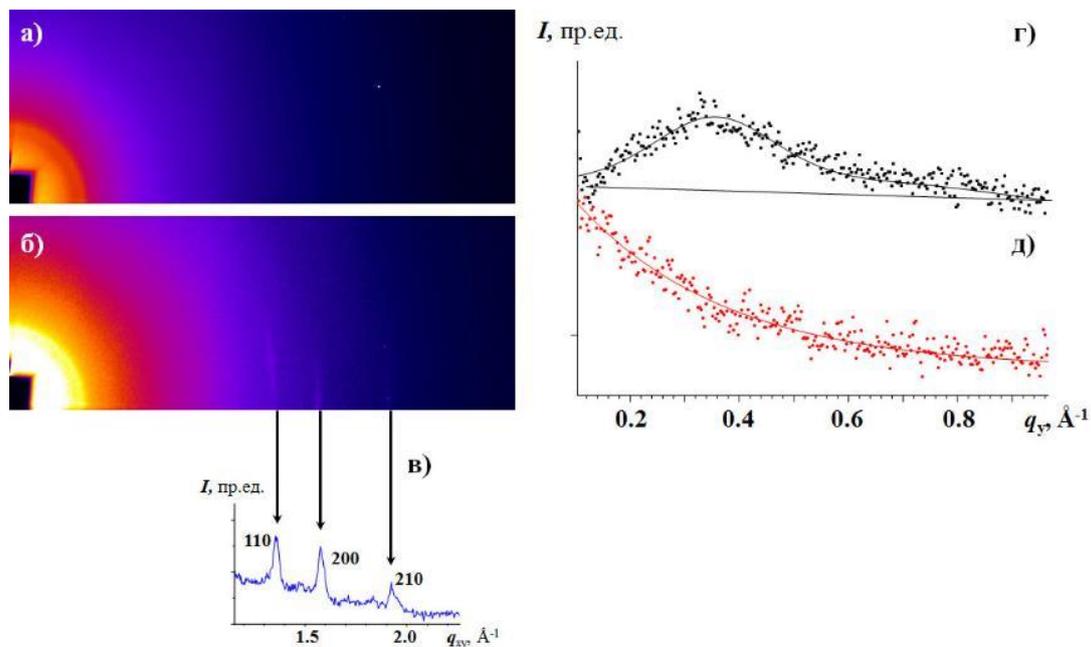


**Рисунок 11.** Рентгенограммы малоуглового рассеяния дендримеров третьего поколения на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена в цикле нагревание до температуры плавления – охлаждение. На вставке – схема строения смектической фазы, формируемой указанным соединением (сверху), и перехода в высокотемпературную смектическую мезофазу.

Качество упаковки олиготиофеновых фрагментов напрямую определяет полупроводниковые свойства материала (подвижность носителей электрического заряда, эффективность), поскольку перенос заряда происходит в нем вдоль кристаллической субрешетки по сопряженным  $\pi$ -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.

Необходимо отметить, что важную роль в обеспечении высоких эксплуатационных свойств полимерных изделий играет технологией переработки материала, обеспечивающая необходимую надмолекулярную организацию. Для сравнительно быстрого приготовления самоорганизующихся тонких органических полупроводящих пленок можно использовать различные подходы: техника Ленгмюра-Блоджетт, полив вращающейся подложки (*spin-coating*), а также метод полива подложки. В работе проведен сравнительный анализ тонкопленочных материалов, полученных с помощью этих подходов, на примере целого ряда соединений на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена – линейных, димеров, тетрамеров, в том числе частично фторированных.

Димер D2-Und-4T-Hex, обладающий одним из лучших значений подвижности электрических зарядов, может служить примером формирования однородных гомогенных пленок методом Ленгмюра-Блоджетт. На рефлектометрических кривых полученных пленок наблюдаются два слабо выраженных минимума, соответствующих толщине  $d = 45.5 \text{ \AA}$ . Поскольку половина длины молекулы в полностью вытянутой конформации составляет  $43.2 \text{ \AA}$ , полученные монослои представляют собой результат самоорганизации таких сегментов, присоединенных к кремниевой подложке за счет силоксановых групп, то есть молекулы исследованного соединения в монослое сложены пополам.



**Рисунок 12.** Картины рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для Ленгмюровских пленок исследованного соединения D2-Und-4T-Hex, полученных при поверхностном давлении  $\pi = 8$  мН/м (а) и 25 мН/м (б). На графике (в) показан скан интенсивности рассеяния вдоль направления  $q_x$ . г) и д) – распределение интенсивности вдоль брегговских рефлексов 110 и 200 соответственно.

Движущей силой самоорганизации полученных ленгмюровских пленок является  $\pi$ -взаимодействие олиготиофеновых фрагментов, в результате которого происходит формирование двумерной прямоугольной центрированной решетки, параметры которой близки к параметрам кристаллической решетки политиофена. На картинах рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения для ленгмюровских пленок, полученных при поверхностном давлении  $\pi = 25$  мН/м (рис. 12) наблюдается развитие двумерной кристаллической решетки с параметрами  $a = 7.96 \text{ \AA}$  и  $b = 5.65 \text{ \AA}$ . В таблице 1 указаны межплоскостные расстояния, рассчитанные из наблюдаемых рефлексов, и параметры кристаллической решетки для тонких пленок исследованного соединения, блочных образцов того же материала, а также для кристаллического политиофена.

Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать несколько важных выводов. Значение параметра  $a$ , одинаковое для тонких пленок и блочного состояния исследованного соединения, выше, чем в чистом политиофене, за счет влияния алифатических спейсеров. В то же время параметр  $b$  фактически одинаков в блочном состоянии исследованного материала и политиофена, в тонких пленках он выше на 3.1 %.

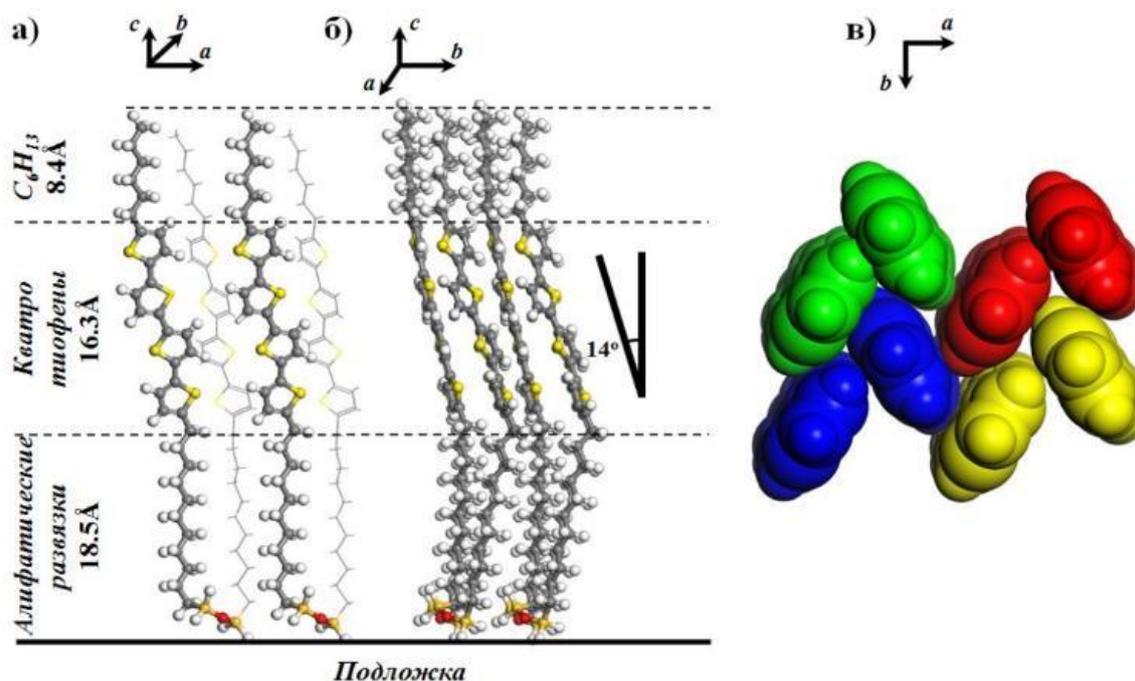
Этот факт можно объяснить, сравнивая азимутальную форму брэгговских рефлексов 110 и 200 (рис. 12). Рефлекс 200 практически перпендикулярен оси  $q_x$ , в то время как рефлекс 110 значительно наклонен к ней. Следовательно, в тонкой пленке при наблюдении кристаллической решетки вдоль вектора  $a$  кватротиофеновые фрагменты перпендикулярны к поверхности субстрата, директор их наклона близок к направлению вектора  $b$ . Величина наклона, составляющая  $14^\circ$ , сходна с наклоном квинкветиофеновых фрагментов в тонких пленках других исследованных соединений. Кроме того, рассчитывая изменение параметра  $b$  из наблюдаемого наклона олиготиофеновых фрагментов, можно получить

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{1}{\cos \varphi} - 1 = 3.1\%$$

**Таблица 1.** Наблюдаемые рефлексы и параметры кристаллической решетки для тонких пленок, блочного состояния соединения **D2-Und-4T-Hex**, а также для политиофена

	Тонкие пленки	Блочное состояние	Политиофен
$d_{110}, \text{Å}$	4.63	4.53	4.52
$d_{200}, \text{Å}$	3.99	3.99	3.92
$d_{210}, \text{Å}$	3.27	3.23	3.19
$a, \text{Å}$	7.98	7.98	7.83
$b, \text{Å}$	5.69	5.52	5.52

Близость значений  $\Delta b$ , полученных двумя независимыми методами (из положения брэгговских рефлексов с одной стороны, и из наклона кватротиофеновых фрагментов с другой), позволяет утверждать с высокой точностью, что директор наклона совпадает с направлением вектора  $b$  кристаллической решетки. Высота кристаллитов, оцененная из азимутальной полуширины рефлекса 110, составляет  $19 \text{ Å}$ . Это значение находится в хорошем соответствии с длиной кватротиофеновых фрагментов ( $17 \text{ Å}$ ).



**Рисунок 13.** Структура монослоя соединения D2-Und-4T-Nex, полученного методом Ленгмюра-Блоджетт. Проекции *ac* (а), *bc* (б) и *ab* (в). На рис. в) олиготиофеновые фрагменты, выделенные одним цветом, принадлежат одной и той же молекуле.

Результаты молекулярного моделирования (рис. 13) подтверждают выводы, полученные методом рентгеноструктурного анализа. Представленная модель включает в себя формирование кристаллической субрешетки, в которой наклоненные (14° относительно нормали к субстрату) кватротиофеновые фрагменты одной и той же молекулы расположены вдоль кристаллографического вектора *b*.

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-азапентадекан-13-ил)фенил] винил} пиридина и перхлоратом 4-{(E)-2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азапентадекан-10-ил)-фенил]этилен)}-1-докозилметилпиридина – на поверхности раздела вода-воздух, существенно зависит от состава водной субфазы. Две противоположно ориентированные молекулы гемицианинового красителя могут образовывать агрегаты, в которых частично заряженный атом азота пиридиновой группы взаимодействует электростатически с краун-эфирной группой другой молекулы. После того, как такие агрегаты были

сформированы, увеличение поверхностного давления приводит к тому, что у одной молекулы из пары алифатические окончания, направленные вверх, все больше вытягиваются в том же направлении, в то время как алифатические окончания другой молекулы изогнуты у поверхности субфазы.

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 группы еще на стадии испарения хлороформа. Такие комплексы и являются прекурсорами эксимеров. В дальнейшем гидратирование краун-эфирных фрагментов приводит к вытеснению ионов металла, однако к тому времени ориентация молекулы относительно поверхности субфазы уже зафиксирована. Отметим, что в отсутствие хлороформа, непосредственно на поверхности раздела вода-воздух, эксимеры не образуются даже на поверхности растворов перхлоратов металлов – в катион-содержащей субфазе наблюдается сильная конкуренция между молекулами воды и катионами металлов за формирование ансамблей с краун-эфирными группами. Полученные результаты показывают значительный потенциал использования таких соединений в качестве сенсоров ряда катионов.

Проведенный систематический анализ структуры и фазового поведения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной природы и симметрии вносит существенный вклад в решение актуальных проблем, лежащих на стыке современной супрамолекулярной химии и нанотехнологии, и потому имеет большое практическое значение для создания и внедрения инновационных устройств нанoeлектроники и нанoфотоники.

## Выводы:

1. Основными факторами, определяющими самоорганизацию жестких секторообразных дендронов и, соответственно, форму самоорганизующихся супрамолекулярных агрегатов, являются форма мезогенной молекулы и ее специфические взаимодействия, при этом размер фокальной группы определяет в первую очередь фазовое поведение системы, в то время как ее химическая природа влияет на структуру образующихся супрамолекулярных агрегатов и их температурную стабильность.
2. Переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу в соединениях на основе галловой кислоты является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп. Изотропизация полиметакрилатов с объемными заместителями происходит при одном и том же критическом размере колонн, устойчивость которых определяется взаимодействием между мезогенными группами и матрицей алкильных окончаний.
3. В соединениях на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями при температурах, близких к температуре изотропизации, наблюдается переход от неупорядоченной колончатой к кубической биконтинуальной гироидной фазе симметрии  $Ia\bar{3}d$ . 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.
4. Основные изменения при переходе порядок-беспорядок в соединениях на основе симметричной и несимметричной бензолсульфоновой кислоты испытывают центры колончатых супрамолекулярных агрегатов. При комнатной температуре в центрах колонн существуют «каналы» – области сравнительно низкой электронной плотности диаметром 8.66 Å, окруженные областями высокой электронной плотности, представленные бензолсульфоновыми ароматическими группами. При повышении температуры увеличение тепловых колебаний

дендронов приводит к разрушению такого упорядочения и, соответственно, к закрытию центральных каналов, которое определяет по крайней мере 65 % скачка диаметра колонн при переходе порядок-беспорядок в 3,4,5-три(додецилокси) бензолсульфонате цезия.

5. Молекулы воды участвуют в стабилизации цилиндров упорядоченной колончатой мезофазы. При их отсутствии понижение температуры из области неупорядоченной колончатой фазы не приводит к переходу беспорядок-порядок внутри цилиндров.
6. Геликоидальные молекулы на основе [7]-гетерогелицена способны к двухуровневой самоорганизации – шесть отдельных молекул формируют спиральные агрегаты первого уровня, которые образуют супрамолекулярные колонны симметрии  $13_2$ . Спиральные симметрии агрегатов разного уровня значительно различаются.
7. Поведение колончатой мезофазы, формирующейся в полидиалкоксифосфазенах с различной длиной боковых алифатических окончаний, связано с взаимодействием двух факторов: межмолекулярным взаимодействием основных цепей полифосфазеновых макромолекул, образованных полярными фосфорно-азотными связями и/или полярными связями  $-P-O-S-$  в боковых группах, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным взаимодействием алкильных фрагментов боковых заместителей – с другой. Вклад последнего в свободную энергию системы увеличивается с увеличением длины алкокси-групп, одновременно усиливается и их экранирующий эффект, компенсирующий межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие. Обычное плавление колончатой мезофазы при высоких температурах связано с разрывом межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов, сопровождающимся соответствующим изменением их степеней свободы (энтропии). Возвратное плавление связано с изменением экранирующего эффекта боковых заместителей.
8. Обнаруженные для ряда полимеров (длинные алканы, полиэтиленоксид, поливинилиденфторид) особенности формы полимерных монокристаллов

(искривленные боковые грани, некристаллографические углы между различными плоскостями роста) объясняются тем, что скорости распространения растущего слоя в двух направлениях различаются между собой. Предложенная модификация системы уравнений Мансфилда и ее решение позволяют определить форму фронта роста асимметричных кристаллографических поверхностей.

9. Форма фронта роста отдельной грани и, соответственно, полимерного монокристалла в целом, определяется двумя безразмерными параметрами: отношением скоростей распространения ступеней вправо и влево, а также отношением скорости вторичного зародышеобразования к средней скорости распространения ступени вдоль плоскости роста.
10. В материалах на основе производных  $\alpha, \alpha'$ -диалкилолиготиофена формируются слоевые смектические структуры, в которых области, насыщенные алифатическими окончаниями и отличающиеся низкой степенью порядка, чередуются с кристаллитами, составленными из олиготиофеновых фрагментов, характеризующихся кристаллической упаковкой типа «елочка».
11. 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]этилен)}-1-докозилметилпиридина – на поверхности раздела вода-воздух, существенно зависит от состава водной субфазы. Присутствие ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в ней препятствует образованию таких 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 группы еще на стадии испарения хлороформа. Образовавшиеся сэндвичевые комплексы и являются прекурсорами эксимеров.

## **Основные результаты по теме диссертации изложены**

### **в следующих статьях:**

1. Shcherbina M.A., Borshchev O.V., Pleshkova A.P., Ponomarenko S.A., Chvalun S.N. When dendrimers are not better—rational design of nanolayers for high-performance organic electronic devices //Nanoscale. – 2019. – V. 11. – №. 10. – P. 4463-4470.
2. Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova E.Yu., Fedorenko R.S., Luponosov Yu.N., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Sosorev A.Yu., Grigorian S., Grodd L., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Yu. Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – V. 11. – №. 6. – P. 6315-6324.
3. Bakirov A.V., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Shcherbina M.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N. Close-packed polybutylcarbosilane dendrimers of higher generations //Soft matter. – 2018. – V. 14. – №. 48. – P. 9755-9759.
4. Ступников А. А., Щербина М. А., Чвалун С. Н. Влияние формы мезогенной группы на структуру супрамолекулярных агрегатов, сформированных жесткими секторообразными и конусообразными дендронами //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 9. – С. 1547-1557.
5. Малахова Ю.Н., Ступников А.А., Бакиров А.В., Щербина М.А., Бегинн У., Чвалун С.Н. Ленгмюровские монослои на основе жестких секторообразных дендронов бензолсульфоновой кислоты //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 9. – С. 1589-1594.
6. Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – V.6. – №. 36. – P. 9649-9659.
7. Shokurov A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Alexandrova A.V., Raitman O.A., Arslanov V.V., Selektor S.L. Rational design of hemicyanine Langmuir monolayers by cation-induced preorganization of their structure for sensory response enhancement //Langmuir. – 2018. – V. 34. – №. 26. – P. 7690-7697.

8. Щербина М. А., Чвалун С. Н. Самосборка супрамолекулярных агрегатов на основе секторообразных, конусообразных дендронов и бола-амфифилов //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 6. – С. 987-995.
9. Щербина М. А., Чвалун С. Н. Движущие силы самосборки супрамолекулярных систем. Частично упорядоченные мезофазы //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 6. – С. 976-986.
10. Бакиров А.В., Солодухин А.Н., Лупоносков Ю.Н., Свидченко Е.А., Обрезкова М.А., Перегудова С.М., Щербина М.А., Пономаренко С.А., Чвалун С.Н. Влияние симметрии звездообразных олиготиофенов с карбазольным ядром на их структурные и оптические свойства //Российские нанотехнологии. – 2017. – Т. 12. – №. 7-8. – С. 57-65.
11. Luponosov Yu.N., Solodukhin A.N., Mannanov A.L., Trukhanov V.A., Peregudova S.M., Pisarev S.A., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D- $\pi$ -A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics //Organic Electronics. – 2017. – V. 51. – P. 180-189.
12. Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Beginn U., Yan L., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. Heuristics for precise supramolecular control of soft matter structure and properties—2, 3, 4-tris (dodecyloxy) benzenesulfonates with alkaline and organic cations //Chemical Communications. – 2017. – V. 53. – №. 72. – P. 10070-10073.
13. Agina E.V., Mannanov A.A., Sizov A.S., Vechter O., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Konstantinov V.G., Bruevich V.V., Kozlov O.V., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Yu., Ponomarenko S.A. Luminescent organic semiconducting Langmuir monolayers //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – V. 9. – №. 21. – P. 18078-18086.
14. Luponosov Yu.N., Min J., Solodukhin A.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Shcherbina M.A., Peregudova S.M., Cherkaev G.V., Chvalun S.N., Brabec C.J., Ponomarenko S.A. Star-shaped D- $\pi$ -A oligothiophenes with a tris (2-methoxyphenyl) amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties //Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – №.29. – P. 7061-7076.

- 15.** Selektor S.L., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Batat P., Grauby-Heywang C., Grigorian S., Arslanov V.V., Chvalun S.N. Cation-Controlled Excimer Packing in Langmuir–Blodgett Films of Hemicyanine Amphiphilic Chromoionophores //Langmuir. – 2016. – V. 32. – №. 2. – P. 637-643.
- 16.** Agina E.V., Sizov A.S., Anisimov D.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Parashchuk D.Yu., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques //Organic Field-Effect Transistors XIV; and Organic Sensors and Bioelectronics VIII. – International Society for Optics and Photonics, 2015. – V. 9568. – P. 95680Z.
- 17.** Min J., Luponosov Yu.N., Gasparini N., Richter M., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grodd L., Grigorian S., Ameri T., Ponomarenko S.A., Brabec C.J. Effects of Alkyl Terminal Chains on Morphology, Charge Generation, Transport, and Recombination Mechanisms in Solution-Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells //Advanced Energy Materials. – 2015. – V. 5. – №. 17. – P. 1500386.
- 18.** Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yan L., Beginn U., Zhu X., Möller M., Chvalun S.N. Self-assembling of tapered benzenesulfonate based dendrons with bulky aromatic focal groups // Mendeleev Communication. – 2015. – V. 25. – P. 142–144.
- 19.** Mikayelyan E., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Grigorian S. Real time studies of thiophene-based conjugated oligomer solidification //RSC advances. – 2015. – V. 5. – №. 2. – P. 1319-1322.
- 20.** Sizov A., Anisimov D., Agina E., Borshchev O., Bakirov A., Shcherbina M., Grigorian S., Bruevich V., Chvalun S., Paraschuk D., Ponomarenko S. Easily processable highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors //Langmuir. – 2014. – V. 30. – №. 50. – P. 15327-15334.
- 21.** Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Min J., Solodukhin A.N., Surin N.M., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ameri T., Brabec C. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics //Faraday discussions. – 2014. – V. 174. – P. 313-339.
- 22.** Щербина М.А., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А., Ковальчук М.В. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: рентгеновская рефлектометрия,

рассеяние в скользящих углах отражения и метод стоячих рентгеновских волн // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 12. – С. 1091–1119.

**23.** Min J., Luponosov Yu.N., Baran D., Chvalun S.N., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Peregudova S.M., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Effects of oligothiophene  $\pi$ -bridge length on physical and photovoltaic properties of star-shaped molecules for bulk heterojunction solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – №. 38. – P. 16135-16147.

**24.** Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Yakunin A.N., Beginn U., Yan L., Möller M., Chvalun S.N. The effect of the shape of the mesogenic group on the structure and phase behavior of 2, 3, 4-tris (dodecyloxy) benzenesulfonates with alkaline cations // *Soft matter*. – 2014. – V. 10. – №. 11. – P. 1746-1757.

**25.** Tal'drik A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Malakhova Y.N., Chvalun S.N., Makarova N.N. Polymesomorphism in a smectic SmC\* phase in a comb-shaped liquid crystalline stereoregular cyclolinear methylsiloxane copolymer with the 4,4'-bisphenylene fragment at terminal lactic acid derivative in mesogenic group // *Mendeleev Commun.* – 2014. – V. 24. – P. 58-60.

**26.** Min J., Luponosov Yu.N., Gerl A., Polinskaya M.S., Peregudova S.V., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grigorian S., Kaush-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J. Alkyl Chain Engineering of Solution-Processable Star-Shaped Molecules for High-Performance Organic Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – V. 4. – №. 5. – P. 1301234.

**27.** Drozdov F.V., Myshkovskaya E.N., Susarova D.K., Troshin P.A., Fominykh O.D., Balakina M.Yu., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Choi J., Tondelier D., Buzin M.I., Chvalun S.N., Yassar A., Ponomarenko S.A. Novel Cyclopentadithiophene-Based D–A Copolymers for Organic Photovoltaic Cell Applications // *Macromolecular chemistry and physics*. – 2013. – V. 214. – №. 19. – P. 2144-2156.

**28.** Agina E.V., Usov I.A., Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Grigoryan S., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. Formation of self-assembled organosilicon-functionalized quinquethiophene monolayers by fast processing techniques // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – №. 46. – P. 16186-16195.

- 29.** Anokhin D.V., Defaux M., Mourran A., Moeller M., Luponosov Yu.N., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Meyer-Friedrichsen T., Elschner A., Kirchmeyer S., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A. Effect of molecular structure of  $\alpha,\alpha'$ -dialkylquaterthiophenes and their organosilicon multipods on ordering, phase behavior, and charge carrier mobility //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V.116. – №. 43. – P. 22727-22736.
- 30.** Щербина М. А., Чвалун С. Н., Унгар Г. Моделирование формы монокристаллов полиэтиленоксида и определение кинетических параметров кристаллизации. Теоретический и экспериментальный подходы //Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – №. 6. – С. 975-983.
- 31.** Щербина М.А., Бакиров А.В., Якунин А.Н., Перчек В., Бегинн У., Меллер М., Чвалун С.Н. Самоорганизующиеся супрамолекулярные системы различной симметрии на основе макромолекулярных секторообразных дендронов //Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – №. 2. – С. 195-214.
- 32.** Новожилов О.В., Василенко Н.Г., Бузин М.И., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. Структурообразование звездообразных многолучевых полидиметилсилоксанов //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – №.5. – С. 994-996.
- 33.** Бакиров А.В., Якунин А.Н., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Zhu X., Beginn U., Möller M. Самоорганизующиеся системы на основе бензолсульфоновой кислоты с неопределенными алифатическими заместителями, формирующие ионные каналы //Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №. 9-10. – С. 67-72.
- 34.** Shcherbina M.A., Zeng X.-B., Tadjiev T., Ungar G., Eichhorn S.H., Phillips K.E.S., Katz T.J. Hollow Six-Stranded Helical Columns of a Helicene //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – V. 48. – №. 42. – P. 7837-7840.
- 35.** Beginn U., Yan L., Chvalun S.N., Scherbina M.A., Bakirov A., Möller M. Thermotropic columnar mesophases of wedge-shaped benzenesulfonic acid mesogens //Liquid Crystals. – 2008. – V. 35. – №. 9. – P. 1073-1093.
- 36.** Щербина М.А., Чвалун С.Н., Персес В. Сравнительный анализ самосборки полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями различной молекулярной

массы в твердом состоянии и в растворах //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – №. 2. – С. 276-285.

**37.** Shcherbina M. A., Ungar G. Analysis of crystal habits bounded by asymmetrically curved faces: Polyethylene oligomers and poly (vinylidene fluoride) //Polymer. – 2007. – V.48. – №. 7. – P. 2087-2097.

**38.** Shcherbina M. A., Ungar G. Asymmetric curvature of growth faces of polymer crystals //Macromolecules. – 2007. – V. 40. – №. 3. – P. 402-405.

**39.** Щербина М. А., Чвалун С. Н., Унгар Г. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и теоретический подходы //Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – №. 4. – С. 733-747.

**40.** Чвалун С.Н., Щербина М.А., Якунин А.Н., Blackwell J., Персес V. Строение гироидной мезофазы, образованной монодендронами с фторированными алкильными окончаниями //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №. 2. – С. 266-278.

**41.** Shcherbina M. A., Ungar G. Solution of the growth equation for asymmetric crystal faces //Polymer. – 2006. – V. 47. – №. 15. – P. 5505-5512.

**42.** Zhu X., Scherbina M.A., Bakirov A.V., Gorzolnik B., Chvalun S.N., Beginn U., Möller M. Methacrylated self-organizing 2, 3, 4-tris (alkoxy) benzenesulfonate: A new concept toward ion-selective membranes //Chemistry of materials. – 2006. – V. 18. – №. 19. – P. 4667-4673.

**43.** Ungar G., Putra E.G.R., de Silva D.S.M., Shcherbina M.A., Waddon A.J. The effect of self-poisoning on crystal morphology and growth rates //Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization I. – 2005. – P. 45-87.

**44.** Макарова Н.Н., Петрова И.М., Волкова Л.М., Казначеев А.В., Петровский П.В., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К. Синтез новых стереорегулярных 2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксанов с мезогенными группами и влияние пространственной изомерии на тип упаковки их смесей //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – Т. 53. – №. 9. – С. 1902-1911.

**45.** Макарова Н.Н., Казначеев А.В., Петрова И.М., Волкова Л.М., Щербина М.А. ЖК стереорегулярные циклосилоксаны с цис-анти-цис положением

цианбифенильных групп // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2003. – №. 3. – С. 88-95.

**46.** Петрова И.М., Волкова Л.М., Казначеев А.В., Макарова Н.Н., Щербина М.А., Бессонова Н.П., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К. Синтез и тип упаковки стереоизомеров циклотетра-силоксанов с мезогенными цианбифенильными группами в ЖК состоянии // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2003. – №. 3. – С. 96-101.

**47.** Popova G.V., Kireev V.V., Spitsyn A.N., Hirota I., Shcherbina M.A., Chvalun S.N. Inorganic-Organic Hybrids Based on Cyclotetraphosphazenes //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2003. – V. 390. – №. 1. – P. 91-96.