

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 16 июня 2022 г. № 7

О присуждении Щербине Максиму Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Структура и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии» по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения **принята к защите** 14 марта 2022 г. (протокол № 4) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Щербина Максим Анатольевич, 1977 года рождения, в 1999 г. окончил Московский физико-технический институт (Государственный университет) по специальности «прикладные математика и физика» с присуждением квалификации «инженер-физик». В 2002 г. Щербина М.А. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Явление самоорганизации полиметакрилата с объемными боковыми заместителями в твердом состоянии и в растворах» по специальности 02.00.06 - Высокмолекулярные соединения в диссертационном совете Д 002.085.01 на базе Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН). В настоящее время работает ведущим научным сотрудником в Лаборатории функциональных полимерных структур ИСПМ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных полимерных структур 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

дали положительные отзывы на диссертацию.

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, в своем положительном отзыве, подписанном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», доктором физико-математических наук, профессором РАН А.А. Калачевым, указала, что диссертационная работа Щербины М.А. имеет выраженную практическую значимость. Работа Щербины М.А. посвящена установлению 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).

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Щербина Максим Анатольевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Работа Щербины М.А. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: 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.

Соискатель имеет 210 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 134 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, опубликовано 47 статей. Диссертационное исследование также апробировано на международных, всероссийских и национальных конференциях, конгрессах и симпозиумах. Работы по теме диссертации включают в себя 25 статей в журналах первого квартиля и 5 статей в журналах второго квартиля. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

- 1) от Берлина Александра Александровича, д.х.н., академика РАН, Научного руководителя Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук». Отзыв содержит **ряд вопросов**:
 - 1) Как соотносятся колончатые фазы, сформированные дискотическими и секторообразными дендронами?
 - 2) Как соотносятся описанные в автореферате колончатые фазы с классификацией классических мезофаз?
 - 3) К сожалению, на большинстве графиков не указана ошибка измерений.
- 2) от Волкова Владимира Владимировича, д.х.н., в.н.с. лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова». Отзыв замечаний не содержит.
- 3) от Гируца Максима Владимировича, д.х.н., доцента, декана факультета научно-педагогических кадров и кадров высшей квалификации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина». Отзыв содержит **замечание**, а именно, что автором, при выполнении работы, достигнута одна из основных целей химической науки – разработка подходов к созданию веществ с заранее заданными свойствами, а также показано, что предложенная теория имеет предсказательную силу. Поэтому первым пунктом выводов в диссертации должен был быть именно тот, который содержит упоминание разработанной теории.
- 4) от Зубавичуса Яна Витаутасовича, д.ф.-м.н., заместителя директора по научной работе центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»). Отзыв содержит **замечания**:
 - 1) В автореферате излишне лаконично описаны экспериментальные установки, использованные для получения структурных данных, а также подходы к анализу сырых

экспериментальных данных, в том числе по разработанным оригинальным методикам. 2) На Рис. 3 автореферата (стр. 14) приводятся различающиеся фазовые диаграммы для одной и той же молекулярной системы для первого и второго циклов нагрева. По классическому определению фазовая диаграмма относится к термодинамически равновесному состоянию системы. Очевидно, автор приводит результаты, касающиеся диаграммы неравновесных состояний. Но на этом стоило бы было заострить внимание читателя. 3) В разделе автореферата, посвященном изложению материалов Главы 6 диссертации, шифр исследованного образца D2-Und-4T-Нex приведен без расшифровки. Кроме того, для данной системы в двумерно-упорядоченной ленгмюровской пленке приведены параметры кристаллической решетки a и b без указания типа симметрии.

- 5) от Марфина Юрия Сергеевича, д.х.н., проректора по науке и инновациям, профессора кафедры неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет». Отзыв замечаний не содержит.
- 6) от Радченко Филиппа Станиславовича, д.х.н., доцента, профессора кафедры «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет». Отзыв замечаний не содержит.
- 7) от Штыковой Элеоноры Владимировны, д.х.н., в.н.с. лаборатории биоорганических структур Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова». Отзыв замечаний не содержит.

В отзывах на автореферат указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике и направлена на систематическое исследование особенностей строения модельных классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных групп, и их связи с

процессами самосборки в веществе, основных положений предложенной им теории кристаллизации высокомолекулярных соединений, а также на разработку умных материалов на основе таких соединений. Диссертационная работа Щербины М.А. обладает научной новизной и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.ф.-м.н. Потемкин И.И. – специалист в области моделирования структуры и свойств полимерных и жидкокристаллических соединений, д.х.н. Тальрозе Р.В. – один из лидеров в дизайне функциональных материалов на основе анизотропных жидкокристаллических систем, д.х.н. Филиппов А.П. – специалист в области структуры и физики полимеров и других анизотропных систем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

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 исследования обоснована тем, что 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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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 подбор** эксплуатационных характеристик полученных мембран.

Проведенный анализ структуры монослоев на основе α, α' -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.

Оценка достоверности результатов исследования показала, что она 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.

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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- 1) Какова корреляционная длина супрамолекулярных агрегатов колончатой фазы? Какие факторы влияют на этот характерный размер? То есть, если мы говорим об ионных каналах, можно ли их как-то вырастить?
- 2) Как проверить, насколько построенное распределение электронной плотности достоверно и совпадает с реальностью? Есть ли какие-то статистические критерии?
- 3) Когда Вы строите эти модели, можно ли использовать такой параметр, как энергия молекулярного моделирования? Это же можно промоделировать с помощью методов расчетных – молекулярной механики и динамики. Можно ли использовать критерий энергии для отбора возможных типов колонн или типов спиралей?
- 4) В главе 2 автор уделяет достаточно много внимания возможности формирования ион-селективных мембран, однако примера такой мембраны так и не представлено.
- 5) 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).
- 6) На стр. 100 указано, что «при более коротком алифатическом фрагменте ($n = 8$) образования колончатой фазы вообще не наблюдалось». К сожалению автор не поясняет, почему так происходит. Кроме того, представляется интересным, проявляется ли в данном случае эффект четности?
- 7) В чем причина того, что «...частичное фторирование алкильных окончаний оказывают стабилизирующее воздействие на температурную область существования разупорядоченной колончатой гексагональной F_h фазы (стр. 115)?

- 8) В разделе 2.4 показано, что длительный отжиг часто сопровождается изменением фазового поведения. В чем причина этого? Что изменяется при отжиге на «молекулярном» уровне?
- 9) На стр. 227 написано: «Поскольку предполагается, что длинные алифатические окончания разупорядочены и, соответственно, не вносят значительного вклада в дифракционную картину рассеяния, в дальнейших расчетах их заменяли метильными группами». Насколько справедливо используемое приближение? Обычно гибкие цепочки в жидкокристаллической фазе характеризуются заметной упорядоченностью.
- 10) Есть некоторые сомнения относительно того, насколько теория формы полимерных кристаллов, развитой в Главе 5, может быть использована в общем случае. В работе приведены примеры полимеров, кристаллическая решетка которых обладает достаточно высокой симметрией таких, как полиэтилен (сверхдлинные алканы), полиэтиленоксид, поливинилиденфторид. Казалось бы, что критической проверкой развитого подхода было бы его применение к полимерам с кристаллитами максимально низкой симметрии.
- 11) Влияет ли тип подложки на формирование монослоев соединений на основе олиготиофенов.
- 12) Возможно ли сшивание алифатических окончаний для формирования макроскопических пленок-мембран с ион-селективными каналами.

Соискатель Щербина М.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию

- 1) Корреляционная длина агрегатов вдоль оси колонны составляет до 200 Å В диссертационной работе этому вопросу был посвящен один из параграфов, который исследовал самосборку в зависимости от длины молекулы.
- 2) Существует три больших метода, согласно которым можно оценить справедливость построенных карт РЭП: 1) восстановление гистограмм электронной плотности в материале, и последующее равнение с составом молекулы. 2) Минимизация четвертого момента электронной плотности. 3)

самосовместимость результатов в длинных рядах. Кроме того, обычно есть еще данные большеуглового рентгеноструктурного анализа, которые позволяют оценить положение атомов и молекул, составленных из этих атомов в супрамолекулярном агрегате.

- 3) Да, можно. Каждая структура, показанная в диссертации и в докладе, оптимизирована методами молекулярной механики.
- 4) Да, такая работа продолжается и в настоящее время, и автор надеется, что макроскопические образцы ион-селективных мембран будут получены в самое ближайшее время.
- 5) Неэллиптическое отклонение заметно при размерах граней полимерных монокристаллов до 15 \AA , а монокристаллы, исследованные методом интерференционной микроскопии, имеют размеры от 1 мкм, то есть, по крайней мере, в тысячу раз больше. В то же время, автор подчеркивает, что исследование неэллиптического отклонения методом АСМ возможно.
- 6) При более коротких алифатических фрагментах наблюдается кристаллизация мезогенных фрагментов. Эффект четности, играющий важную роль при такой кристаллизации, при формировании колончатых мезофаз значительной роли не играет.
- 7) Причина заключается в ужесточении цилиндров колончатой фазы, которое, согласно модели Леблера, приводит к взаимной трехмерной организации флуктуаций диаметров цилиндров и, соответственно, к формированию кубической мезофазы.
- 8) На молекулярном уровне механизм отжига заключается в упорядочении фокальных групп дендронов в неупорядоченной колончатой фазе с помощью молекул воды, что приводит к переходу в упорядоченную колончатую фазу.
- 9) На картинах рентгеновской дифракции [7]-гетерогелицена не наблюдается рефлексов, обусловленных взаимным упорядочением алифатических окончаний. В то же время, попытки их учета могут привести к появлению артефактных рефлексов, обусловленных искусственным упорядочением алифатических окончаний, которое в реальности отсутствует. Поэтому такое приближение вполне справедливо.
- 10) Автор приводит фактически все примеры полимерных монокристаллов с искривленными несимметричными гранями, известные в

литературе. Все они исследованы в рамках диссертации. Исключение составляют монокристаллы поли(2-винилпиридина), изучение которых проводится в настоящее время.

- 11) Наличие длинных алифатических развязок-спейсеров позволяет элиминировать такое влияние.
- 12) Да, возможно. Более того, пример такого эксперимента приведен в одном из параграфов, где описано поведение соединения с ненасыщенными алифатическими окончаниями, сшиваемыми под действием рентгеновского излучения.

На заседании 16 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение: за разработку теории кристаллизации высокомолекулярных соединений, обладающей высокой предсказательной точностью и значимостью определяемых количественных параметров, а также за комплексный анализ низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии, присудить Щербине М.А. ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 18, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного
совета 24.1.161.02, академик, д.х.н.

Музафаров Азиз Мансурович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.

Беломоина Наталия Михайловна

16. 06. 2022 г.

