

На правах рукописи

СЕМИОНОВА ВЕРОНИКА ВЛАДИМИРОВНА

Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный
руководитель**

Глебов Евгений Михайлович
кандидат физико-математических наук, с.н.с.

**Официальные
оппоненты**

Шелковников Владимир Владимирович
доктор химических наук, заведующий лабораторией
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Новосибирский институт
органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук

Чернышев Анатолий Викторович

кандидат химических наук, в.н.с. научно-
исследовательского института физической и
органической химии Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования "Южный федеральный университет"

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «22» апреля 2020 г. в 16-30 часов на заседании Диссертационного совета Д003.014.02 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Д003.014.02; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



И.П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Перспективной областью применения органических фотохромных соединений является микроэлектроника. Искусственные fotocувствительные системы могут быть использованы в современных технологиях для следующих целей [1, 2]:

- фотопереклюаемый транспорт через мембраны;
- фотопереклюаемое комплексообразование катионов металлов;
- молекулярная электроника, в том числе системы оптической записи информации;
- нелинейные оптические устройства.

В течение трех последних десятилетий в разных лабораториях мира ведется работа по созданию устройств оптической памяти [3] и оптического переключения [2] на базе органических фотохромных материалов. Для этого органические фотохромы как правило включают в полимеры, жидкокристаллические материалы и другие матрицы [4].

Фотохромы в кристаллическом состоянии вызывают особый интерес. Как правило, в растворе присутствуют побочные реакции, которые приводят к фотодеградации. Поэтому основное преимущество кристаллических фотохромов является повышенная устойчивость к фотодеградации. Но, к сожалению, далеко не все соединения фотоактивны в кристаллическом состоянии.

Соединения, сохраняющие фотохромные свойства в кристаллическом состоянии, обладают явным недостатком. Он заключается в том, что квантовый выход фотохромных реакций в кристаллах обычно ниже, чем в растворах или полимерных матрицах [5]. Отсутствие в моно- или поликристаллическом состоянии свободного объема, необходимого для протекания реакции изомеризации, является причиной падения квантового выхода.

Таким образом, возникает задача создания кристаллического фотохромного материала, обладающего достаточно высокими квантовыми выходами фотохромных превращений. Один из доступных путей решения этой задачи – использование возможностей супрамолекулярной химии. Супрамолекулярные

соединения, образованные органическими фотохромами и носителями подходящей природы, могут обладать требуемыми свойствами. В качестве носителей представляется перспективным использование металл-органических координационных полимеров.

Актуальность темы исследования

В настоящее время ведется активная работа по увеличению скорости записи и считывания информации в компьютерах. Трехмерные оптические ячейки являются отличным решением этого вопроса. Материалом для трехмерных ячеек служат фотохромы. Но, чтобы применять фотохромы в таких системах, необходимо избавиться от побочных реакций, причиной которых часто являются растворители. Поэтому существует потребность создания супрамолекулярных комплексов на основе металл-органических каркасов и фотохромных соединений. Можно рассчитывать на то, что в таких системах будет достаточно объема для протекания фотохромной реакции и будут исключены побочные процессы.

Степень разработанности темы исследования

До начала работ соискателя по созданию супрамолекулярных аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами (MOF) в литературе не было примеров описания подобных соединений. Параллельно с данными работами усилия в указанных направлениях предпринимали две группы исследователей в Японии, причем их первая работа лишь немного опередила работы соискателя, в которых определены квантовые выходы фотохромных реакций для аддуктов и проведена оценка устойчивости, чего не делалось в работах японских коллег. Кроме того, в литературе имеются близкие по идеологии работы по созданию координационных полимеров с фотохимически контролируемой пористостью.

Цели и задачи работы

Целью работы является синтез и определение фотохимических характеристик супрамолекулярных соединений, образованных MOF и органическими фотохромами, а именно:

1. Определение фотохимических характеристик супрамолекулярного соединения, образованного MOF и транс-стильбеном. Для первых экспериментов по созданию аддуктов органических фотохромов с MOF был взят хорошо изученный и легко доступный транс-стильбен. Предполагалось проведение количественных экспериментов по определению квантовых выходов фотохромных превращений.

2. Получение отсутствовавшей в литературе информации о фотохимии стильбена в твердом состоянии.

3. Определение фотохимических характеристик супрамолекулярного аддукта MOF с типичным диарилэтенем из подкласса 2,3-диарилциклопентенонов (DCP). При этом требовалось предварительно установить механизм фотохимических превращений выбранного DCP.

Научная новизна

1. Созданы супрамолекулярные соединения органических фотохромов с MOF.

2. Впервые определены квантовые выходы фотохромных реакций для аддуктов органических фотохромов с MOF.

3. Исследован механизм фотохромных превращений типичного DCP во временном диапазоне от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.

4. Исследована причина фотодеградации типичного DCP.

Теоретическая и практическая значимость

Получена информация фундаментального характера о фотоактивности синтезированных супрамолекулярных соединений с фотохромами.

Полученная в работе спектральная и кинетическая информация о фотохимии типичного DCP может быть использована для описания фотохромизма и фотодеградации других соединений из класса диарилэтененов.

Методология и методы диссертационного исследования

При исследовании фотохимических характеристик органических фотохромов в растворах использовались методы стационарного фотолиза, лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой

кинетической спектроскопии. Исследование фотохимии твердых образцов проводилось стационарными методами на количественном уровне.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное подтверждение гипотезы о возможности создания фотоактивных супрамолекулярных комплексов MOF с органическими фотохромными соединениями.
2. Определение величин квантовых выходов для сравнения фотоактивности фотохромов в растворах, в поликристаллическом состоянии и в аддуктах.
3. Механизм фотохромных превращений и фотодеградации типичного представителя 2,3-диарилциклопентенонов (DCP) – нового подкласса диарилэненов

Степень достоверности результатов проведенных исследований

В диссертационной работе достоверность представленных выводов и результатов обусловлена комплексным подходом к исследованиям с применением нескольких взаимодополняющих и хорошо себя зарекомендовавших экспериментальных методик. Интерпретация результатов соответствует существующим теоретическим представлениям. Результаты опубликованы в международных журналах с высоким уровнем рецензирования, доложены на российских и международных конференциях с участием высококвалифицированных специалистов.

Личный вклад автора

Автором получены все представленные в работе экспериментальные данные по стационарному фотолизу и лазерному импульсному фотолизу. Соискатель принимал участие в постановке задач, планировании экспериментов, обсуждении результатов и написании статей.

Синтез супрамолекулярных соединений MOF с фотохромами был проведен в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН С.А. Сапченко.

Синтез и характеристика DCP проведен А.Г. Львовым и В.З. Шириняном в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии были проведены на установке Института спектроскопии РАН (Троицк, Москва) И.П. Поздняковым и А.А. Мельниковым.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах: International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds (Kazan, Russia, 2011), European-Winter School on Physical Organic Chemistry (E-WiSPOC) (Bressanone-Brixen, Italy, 2013), XIV Всероссийская научно-практическая конференция им. Проф. Л.П.Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2013), Школа-конференция молодых ученых, посвященная памяти проф. С.В.Земскова (Новосибирск, Россия, 2013), XXV IUPAC Symposium on Photochemistry (Bordeaux, France, 2014), IV International Symposium on Transition Metal Clusters (Novosibirsk, Russia, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, III Международной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Казань, Россия, 2014), IX International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (Novosibirsk, Russia, 2017), 17 European Symposium on Organic reactivity (Dubrovnik, Croatia, 2019), XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2019).

Публикации

По теме работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах [A1-A4] и 10 тезисов конференций [A5 – A14].

Соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 23 схемы и 4 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов и подходов (глава 2), результатов (главы 3-5), основных результатов и выводов, двух приложений и списка цитируемой литературы из 219 пунктов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Пункты 1.1 и 1.2 является введением в обзор; в нем приведены основные понятия, дана краткая информация об основных типах органических фотохромов, приведены примеры и описаны области их применения.

В пунктах 1.3 – 1.4 содержится информация о фотохимии использованных нами фотохромов: стильбена и диарилэтенон.

В пункте 1.5 говорится о применении супрамолекулярной химии для улучшения свойств фотохромов в твердом состоянии.

Наконец, в пунктах 1.6 – 1.7 коротко говорится о металл-органических координационных полимерах. Изложены основные понятия и определения. Описан выбранный нами для экспериментов металл-органический каркас и приведены литературные данные об аддуктах фотохромов с MOF.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам. Описаны основные методики фотохимических исследований – стационарный фотолиз, лазерный импульсный фотолиз, и сверхбыстрая кинетическая спектроскопия (временное разрешение ~ 100 фс;

эксперименты были проведены на установке Института спектроскопии РАН, Троицк, Москва). Охарактеризованы использованные в работе приборы, образцы и их приготовление.

В третьей главе описана фотохимия супрамолекулярного соединения, образованного *транс*-стильбеном и металл-органическим каркасом. Стильбен был выбран для первых экспериментов по созданию фотохромных аддуктов ввиду его легкой доступности и дешевизны.

Фотохимия стильбена в растворах хорошо изучена [6, 7]. Возможные фотохимические реакции стильбена показаны на Схеме 1.

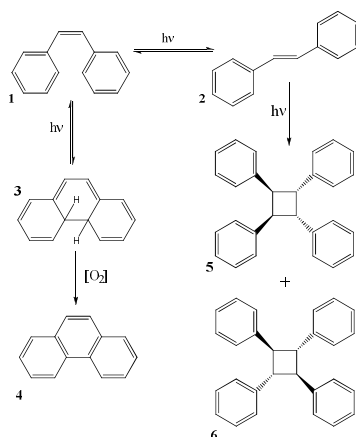


Схема 1. Фотохимические превращения стильбена [6, 7]

При продолжительном облучении фотохромизм стильбена довольно быстро исчезает за счет сторонних фотохимических реакций. В органических растворителях такой реакцией является фотоциклизация *цис*-стильбена до дигидрофенантрена (3, Схема 1) с последующим окислением до фенантрена (4, Схема 1). В водных растворах побочной фотохимической реакцией является Дильс-Альдеровская димеризация *транс*-стильбена с образованием тетрафенилциклобутана (соединения 5 и 6 на Схеме 1) [7]. Фотодимеризация в водных растворах наблюдается даже при очень низких концентрациях стильбена ($\sim 10^{-6}$ М [8]).

Информация о фотохимии *транс*-стильбена в кристаллическом состоянии в литературе отсутствовала. Нам удалось измерить

квантовый выход *транс-цис* изомеризации твердого стильбена, используя образцы, подобные применяемым в ИК-спектроскопии: целевое соединение диспергировалось в таблетки КВг. Приготовленные таблетки исследовали с помощью люминесцентной и УФ-спектроскопии. Оба метода продемонстрировали протекание фотохимической реакции. Типичные результаты представлены на рисунке 1.

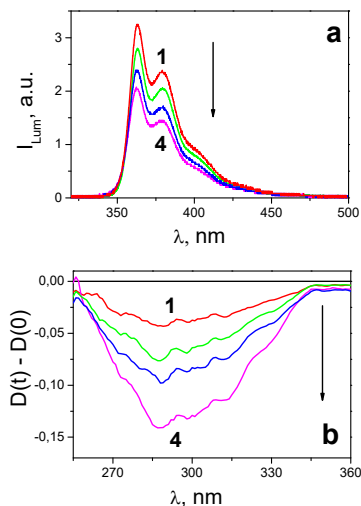


Рисунок 1. Фотолиз (313 nm) *транс*-стильбена в таблетках КВг. **(а)** – изменения в спектрах люминесценции. Кривые 1-4 соответствуют 0; 300; 900; 2100 секундам излучения. **(б)** – дифференциальные изменения в УФ-спектрах. Кривые 1-4 соответствуют 20; 50; 100; 1400 секундам излучения (образцы для **а** и **б** были разные).

Процессы фотоциклизации или фотодимеризации (Схема 1) в твердой фазе не наблюдались. Поэтому мы заключаем, что реакция *транс-цис*-фотоизомеризации является единственной реакцией, протекающей в кристаллическом *транс*-стильбене. Квантовые выходы фотоизомеризации в разных условиях представлены в Табл. 1.

Был синтезирован аддукт металл-органического координационного полимера с *транс*-стильбеном. В наших экспериментах использовался MOF

$[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$, где ndc^{2-} - 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur – уротропин, dmf - N,N'-диметилформаид (далее MOF-1) [9]. Размер бóльших каналов в MOF-1 составляет 10.5×10.5 Å. Структура аддукта (далее – Аддукт-1) по данным рентгеновской дифракции для монокристалла показана на Рис. 2. Большие каналы MOF-1 заполнены молекулами *транс*-стильбена (3 молекулы на формульную единицу). При этом не существует специфических взаимодействий ни между гостевыми молекулами, ни между гостевыми молекулами и каркасом.

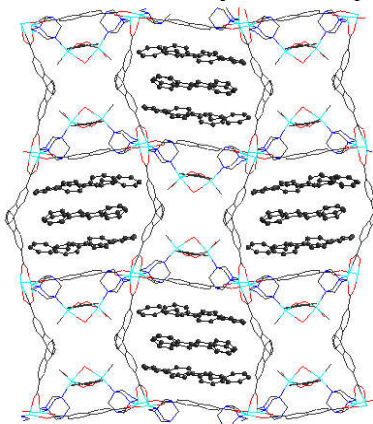


Рисунок 2. Фрагмент структуры Аддукта-1. Вид вдоль кристаллографической оси a . Для улучшения восприятия атомы водорода не показаны.

Таблица 1. Квантовые выходы (ϕ) *транс-цис*-изомеризации стильбена в разных условиях. $^aD_{\text{pore}}$ - средний диаметр пор для пористых структур

Образец	Раствор в CH_3CN	Таблетки KBr	Пористые стекла PS2	Аддукт-1
ϕ	0.5	0.008	0.2	0.2
D_{pore}^a , нм			7	1

MOF-1 не проявляет фотохимических свойств даже при длительном облучении, тогда как Аддукт-1 является

фотохимически активным. Изменения в УФ-спектрах таблеток КВг с диспергированным Аддуктом-1 в процессе облучения показаны на рисунке 3.

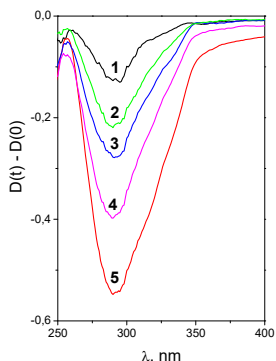


Рисунок 3. Дифференциальные изменения в УФ-спектре, вызванные облучением (313 нм) аддукта-1. Кривые 1 - 5 соответствуют 5; 10; 40; 100; 700 с облучения.

Для сравнения был проведен фотолиз *транс*-стильбена, помещенного в поры пористого стекла. Средний размер пор составлял 7 нм. Дифференциальные спектры поглощения для этого случая приведены на рисунке 4. Квантовые выходы для всех систем приведены в Табл. 1.

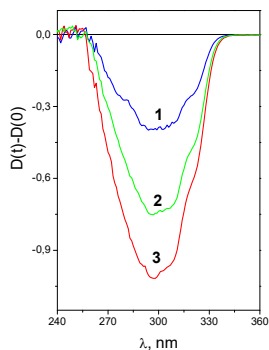


Рисунок 4. Дифференциальные изменения в УФ-спектре, вызванные облучением (313 нм) *транс*-стильбена в пористом стекле PS-2. Кривые 1 - 3 соответствуют 5; 40; 700 с облучения.

Таким образом, квантовые выходы *транс-цис*-фотоизомеризации стильбена (Табл. 1) уменьшаются в ряду: (Растворитель) > (Пористое стекло) ~ (Аддукт-1) > (Поликристалл).

Как для Аддукта-1, так и для стильбена в пористом стекле мы не обнаружили признаков фотодеградации (образования фенантрена или фотодимера) в ходе продолжительного фотолиза. То есть, фотостабильность стильбена, входящего в состав аддукта, намного выше, чем в растворе. Таким образом, для случая *транс*-стильбена нам удалось получить аддукт, фотохромные параметры (квантовый выход и фотостабильность) которого намного лучше, чем у исходного соединения.

Ввиду небольшой разницы в спектрах изомеров стильбен как фотохром не имеет практического значения. Для дальнейших экспериментов был использован представитель практически важного нового подкласса диарилэтенон - DCP.

В **четвертой** главе описаны фотохромные свойства типичного DCP (Схема 2). 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны представляют собой относительно новое семейство диарилэтенон [10]; механизмы их фотохромных превращений и фотодеградации не исследовались. Поэтому наша работа с DCP включала исследование их фотохимии в растворах.

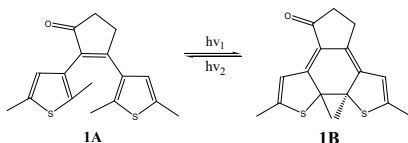


Схема 2. 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) в бесцветной (**1A**) и окрашенной (**1B**) формах (далее DCP-1).

Изменения электронного спектра поглощения DCP-1A в ацетонитриле показаны на рисунке 5. Облучение в УФ-диапазоне (313 нм) приводит к окрашиванию (рисунок 5а). Фотоокрашивание связано с образованием закрытой формы DCP-1B (схема 2). Облучение окрашенного образца в видимой спектральной области (546 нм), где свет поглощается только закрытой формой, приводит к восстановлению спектра соединения DCP-1A с сохранением той же самой изобестической точки, что и в прямом процессе (рисунок 5б). Были измерены значения квантовых выходов прямой и обратной

реакций и молярный коэффициент поглощения закрытой формы (Φ_{AB} , Φ_{BA} и ϵ_{530}), равные соответственно 0.30 ± 0.03 , 0.07 ± 0.01 и $4300 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

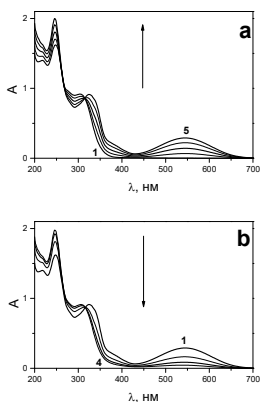


Рисунок 5 Изменения ЭСП $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ раствора соединения DCP-1 в CH_3CN в ходе облучения. Кювета 1 см, естественное содержание кислорода. **а** – фотоокрашивание в ходе облучения образца в области на 313 нм; кривые 1 - 5 соответствуют 0, 20, 60, 120, 200 с облучения. **б** – фотообесцвечивание в ходе фотолиза в области 546 нм; кривые 1 - 4 соответствуют 0, 20, 60, 120 с облучения.

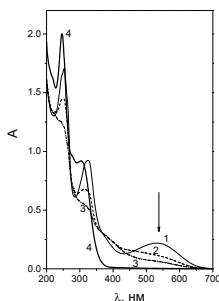


Рисунок 6. Фотодеградация соединения DCP-1 в CH_3CN . Изменения УФ-спектра в ходе третьего фотохимического цикла. Кювета 1 см, естественное содержание кислорода, начальная концентрация соединения $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$. Облучение образца, содержащего закрытую форму (DCP-1B) в области 546 нм. Кривые 1 - 3 соответствуют 0, 60, 100 с облучения. Кривая 4 – начальный спектр открытой формы DCP-1A.

Соединение DCP-1 не обладает высокой фотостабильностью. После нескольких циклов фотоокрашивание - фотообесцвечивание (313 – 546 нм) происходят необратимые изменения спектра поглощения. На рисунке 6 показаны изменения спектра в ходе третьего фотохимического цикла окрашивание – обесцвечивание.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу было обнаружено, что при фотовозбуждении в УФ-диапазоне открытая форма DCP-1A, наряду с фотоизомеризацией, частично переходит в триплетное состояние. Однако скорость фотодеструкции 1A не зависит от наличия кислорода в растворителе. Это позволяет исключить механизм с участием синглетного кислорода, образующегося при тушении растворенным кислородом триплетного состояния DCP-1A.

Фотодеструкция, по-видимому, обусловлена мономолекулярным процессом с образованием «диатропного» побочного продукта (Схема 3). Ранее сообщалось [11], что диарилэтены, содержащие тиофеновые кольца, могут терять фотоактивность за счет образования нескольких продуктов побочных реакций. Для симметричных соединений основным является так называемый «диатропный» побочный продукт (dyotropic by-product [12]). Предполагаемая структура этого побочного продукта для соединения DCP-1 показана на схеме 3. Образование этого продукта в ходе мономолекулярной реакции, по-видимому, является главным путем фотодеградации соединения DCP-1.

Как мы увидим далее, этот процесс протекает не только в растворах, но и для соединения DCP-1, находящегося в твердой фазе и в составе супрамолекулярного аддукта с MOF.

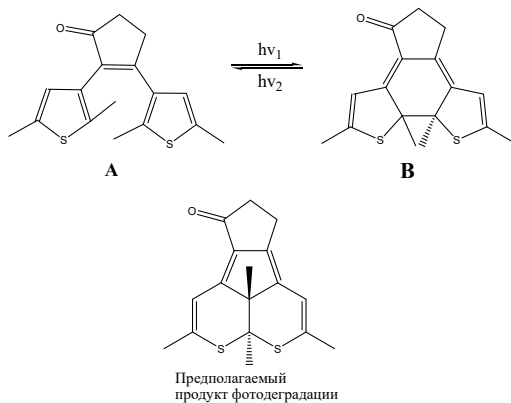


Схема 3. 2,3-диарилцклопентенон DCP-1 (бесцветная форма **A** и окрашенная форма **B**) и предполагаемый продукт фотодegradации.

В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии соединения DCP-1 было показано, что механизм сверхбыстрых фотофизических и фотохимических процессов для DCP типичен для диарилэтенон [13].

В **пятой** главе говорится о фотохромных свойствах поликристаллов DCP-1 и его аддукта с металл-органическим координационным полимером MOF-1.

Соединение DCP-1 является фотохромным в поликристаллическом состоянии, что типично для диарилэтенон. На рисунке 7 показаны изменения ЭСП, обусловленные прямой (рисунок 7a) и обратной (рисунок 7b) фотохимическими реакциями в поликристаллической пленке. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания ($\phi_{A \rightarrow B}$ и $\phi_{B \rightarrow A}$) были оценены в предположении о том, что величина максимального коэффициента молярного поглощения закрытой формы в пленке такая же, как в растворе DCP-1 в ацетонитриле. Все результаты измерений квантовых выходов представлены в таблице 2.

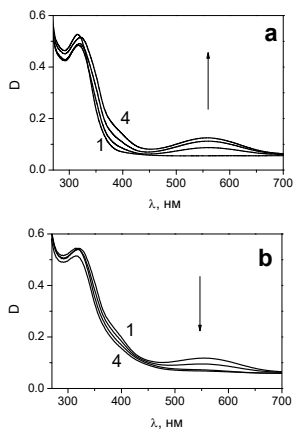


Рисунок 7. Изменения ЭСП в ходе фотолиза соединения DCP-1 в поликристаллической пленке. **а** – фотоокрашивание, кривые 1 - 4 соответствуют 0, 20, 60, 150 с облучения на 313 нм. **б** – фотообесцвечивание, кривые 1-4 соответствуют 0, 5, 20, 60 с облучения на 546 нм.

Таблица 2. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания ($\Phi_{A \rightarrow B}$, 313 нм, и $\Phi_{B \rightarrow A}$, 546 нм) соединения DCP-1 в разных условиях.

Система	Раствор в CH_3CN	Поликристаллическая пленка	Аддукт-2
$\Phi_{A \rightarrow B}$	0.30 ± 0.03	0.019 ± 0.002	0.03 ± 0.01
$\Phi_{B \rightarrow A}$	0.07 ± 0.01	0.0025 ± 0.0003	0.007 ± 0.002

Был синтезирован супрамолекулярный аддукт DCP-1 с металлоорганическим координационным полимером MOF-1 (Аддукт-2). Результаты элементного анализа Аддукта-2 соответствуют отношению DCP-1A : MOF-1 = 1:1. Соединение DCP-1, инкапсулированное в MOF-1, сохраняет фотохромные свойства. На рисунке 8 показаны изменения ЭСП Аддукта-2, диспергированного в таблетку КВг, в ходе фотохимического цикла окрашивание – обесцвечивание. Квантовые выходы прямой и обратной

фотохимических реакций оценивались в предположении о том, что молярный коэффициент поглощения закрытой формы **1В** совпадает со значениями для раствора в ацетонитриле и поликристаллической пленки.

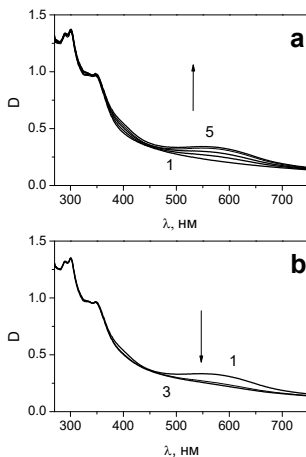


Рисунок 8. Изменения ЭСП в ходе фотолиза Аддукта-2, диспергированного в таблетку KBr. **a** – фотоокрашивание, кривые 1 - 5 соответствуют 0, 5, 20, 60, 400 с облучения на 313 нм. **b** – фотообесцвечивание, кривые 1-3 соответствуют 0, 5, 10 с облучения на 546 нм.

К сожалению, образование аддукта с MOF не привело к росту фотостабильности DCP-1 по сравнению со случаями раствора и поликристалла. После десяти циклов окрашивание – обесцвечивание поглощение закрытой формы в фотостационарном состоянии падает на 50%. Отсутствие влияния инкапсулирования в координационный полимер на стабильность фотохрома, очевидно, обусловлено мономолекулярным характером побочной фотохимической реакции (схема 3).

В случае *транс*-стильбена (глава 3) его аддукт с MOF-1 (Аддукт-1) продемонстрировал как существенный (на порядок величины) рост квантового выхода *транс-цис* изомеризации по сравнению с твердым соединением, так и улучшенную фотостабильность по сравнению со стильбеном в растворах. Для диарилэтена DCP-1 квантовые выходы для аддукта оказались в 1.5 – 3 раза выше, чем

для поликристаллического образца исходного фотохрома (Табл. 2), но на порядок величины ниже, чем в растворах. Фотостабильность соединения DCP-1 является практически одинаково низкой для случая растворов, поликристалла и аддукта с MOF.

Резюмируя результаты по созданию фотохромных аддуктов, следует сделать вывод о том, что инкапсулирование органических фотохромов в полости каналов металл-органического каркаса может сохранять их фотохромные свойства, а фотохимические характеристики полученных материалов могут быть лучше, чем у исходных соединений. С другой стороны, включение 2,3-диарилциклопентенона, содержащего тиофеновые кольца, в каналы координационного полимера MOF-1 не привело к увеличению фотостабильности. Это обусловлено специфической мономолекулярной побочной реакцией, характерной для данного типа диарилэтанов. Несмотря на это, выбранный подход к созданию гибридных фотохромных материалов представляется перспективным и требует дальнейшего изучения с привлечением органических фотохромов других классов.

Приложение 1 содержит таблицы с кристаллографическими данными для Аддукта-1.

В **Приложении 2** приведен критический анализ литературных данных по определению параметров фотохромных превращений для соединения DCP-1.

Основные результаты и выводы

Для улучшения характеристик органических фотохромов в кристаллическом состоянии предложено инкапсулировать их в полости металл-органического координационного полимера (MOF). Синтезированы супрамолекулярные соединения, образованные MOF состава $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5DMF \cdot H_2O$ (MOF-1; размер полости $9,5 \times 11 \text{ \AA}$) и двумя органическими фотохромами (*транс*-стильбен и 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он), далее DCP-1, - соединение из подкласса 2,3-диарилциклопентенонов, относящихся к диарилэтанам), и исследована их фотохимия.

1. Для аддукта MOF-1 с *транс*-стильбеном квантовый выход *транс-цис* изомеризации (0.2) более чем на порядок

величины выше, чем в поликристаллическом состоянии. Аддукт является фотостабильным. Побочные реакции, характерные для стильбена в растворах, полностью отсутствуют.

2. Для аддукта MOF-1 с DCP-1 квантовые выходы прямой и обратной реакций фотоциклизации равны 0.03 и 0.007 соответственно, что в 1.5 и 3 раза выше, чем в поликристаллическом исходном соединении, но на порядок ниже, чем в растворе (ацетонитрил). DCP-1 подвержен фотодеградации в растворах, поликристаллическом состоянии и в составе аддукта с MOF-1.

3. Причиной фотодеградации DCP-1 является мономолекулярная фотохимическая реакция, не зависящая от наличия молекул растворителя и кислорода.

4. Исследована динамика образования и гибели триплетного состояния открытой формы DCP-1. Триплетное состояние открытой формы не участвует в фотохромных процессах и фотодеградации.

Резюме: для созданных супрамолекулярных фотохромных соединений квантовые выходы оказались существенно выше, чем для исходных фотохромов. Увеличение фотостабильности достигнуто для случая, когда фотодеградация обусловлена взаимодействием с растворителем и / или растворенным кислородом (стильбен). Дальнейшее развитие тематики требует создания аддуктов органических фотохромов с MOF, имеющими большие размеры полостей.

Цитируемая литература

1. Crano, J.C. Organic Photochromic and thermochromic Compounds. V. 1: Main Photochromic families. Plenum Press / J.C. Crano, E.J. Guglielmetti, Eds. // New York and London. – 1998. - P. 2 – 9.
2. M.V. Alfimov, M.V. Photoswitchable molecular receptors / M.V. Alfimov, O.A. Fedorova, S.P. Gromov // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2003. – V. 158. – N 2-3. - P. 183-198.
3. Dvornikov, A.S. Optical Computing Hardware / A.S. Dvornikov, S. Esener, P.M. Rentzepis // *Jahns J., Lee S.H. Eds. Acad. Press.* - 1993. - P. 287.

4. Bouas-Laurent, H. Organic Photochromism / H. Bouas-Laurent, H. Durr, // *Pure Appl. Chem.* – 2001. - V. 73. - N 4. - P. 639-665.
5. Плюснин, В.Ф. Фотохромные свойства фенантролинсодержащего спирооксазина в твердом состоянии / В.Ф. Плюснин, Е.М. Глебов, В.П. Гривин, В.В. Королев, А.В. Метелица, Н.А. Волошин, В.И. Минкин // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2011. - N 1. - С. 119-126.
6. Ananchenko, G.S. Phototransformation of Stilbene in van der Waals Nanocapsules / G.S. Ananchenko, K.A. Udachin, J.A. Ripmeester, T. Perrier, A.W. Coleman // *Chem. Eur. J.* - 2006. – V. 12. – P. 2441-2447.
7. Meier, H. The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and Their Role in Materials Technology / H. Meier // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1992. – V. 31. – P. 1399-1420/
8. Syamala, M.S. Consequences of hydrophobic association in photoreactions: photodimerization of stilbenes in water / M.S. Syamala, V. Ramamurthy // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – P. 3712-3715.
9. Sapchenko, S.A. Hierarchical Guest Exchange and Step-by-Step Activation of a Biporous Coordination Framework / S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin // *Inorg. Chem.* – 2013. – 52, N 17. – P.9702-9704.
10. Shirinian, V.Z. Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones / V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2012. - V. 233. - № 1. - P. 1.
11. Mendive-Tapia, D. New insights into the by-product fatigue mechanism of the photo-induced ring-opening in diarylethenes / D. Mendive-Tapia, A. Perrier, M. Bearpark, M.A. Robb, B. Lasorne, D. Jacquemin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – 16. - N 34. – P. 18463-18471.
12. Irie, M. Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation / M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Yu. Shindo // *Chem. Commun.* – 1999. – N. 8. – P. 747-750.
13. Jean-Ruel, H. Femtosecond Dynamics of the Ring Closing Process of Diarylethene: A Case Study of Electrocyclic Reactions in Photochromic Single Crystals / H. Jean-Ruel, R.R. Cooney, M. Gao,

Ch.Lu, M.A. Kochman, C.A. Morrison, R.J. Dwayne Miller // *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 13158-13168.

Основные результаты изложены в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах

A1. Semionova V.V. Photochemistry of Supramolecular Complex Formed by Trans-Stilbene and the Metal-Organic Coordination Polymer / V.V. Semionova, E.M. Glebov, V.V. Korolev, S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin // *Inorg. Chim. Acta.*- 2014. - V. 409. - Part B. - P. 342-348.

A2. Семионова В.В. Кинетика и механизм фотохромных превращений 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-она / В.В. Семионова, Е.М. Глебов, А.Б. Смоленцев, В.В. Королев, В.П. Гривин, В.Ф. Плюсин, В.З. Ширинян // *Кинетика и катализ.* – 2015. -V. 56. - № 3. - С. 318-325.

A3. Семионова В.В. Фотохромные свойства поликристаллов: 2,3-диарилциклопентенон и его аддукт с металл-органическим координационным полимером / В.В. Семионова, В.В. Королев, Е.М. Глебов, В.З. Ширинян, С.А. Сапченко // *Журн. Структ. Химии.*- 2016. - Т. 57. - № 6. - С. 1279-1287.

A4. Glebov E.M. Primary Processes in Photochemistry of 2,3-bis(2,5-dimethylthiophen-3-yl)cyclopent-2-enone / E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.V. Semionova, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin // *Mendeleev Commun.* - 2020. – V. 30. - P. 61-63.

Тезисы докладов конференций

A5. Semionova, V.V. Photochemistry of Supramolecular Complex of Stilbene with a Metalloorganic Frame / V.V. Semionova, E.M. Glebov, V.V. Korolev, S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin // Book of abstracts of International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds. - September 12-15 – 2011. - Kazan, Russia. - P. 256.

A6. Semionova, V.V. Synthesis and photochemistry of supramolecular complex form by organic photochromic compounds and the metalloorganic frame / V.V. Semionova, S.A. Sapchenko // Book of Abstract of European-Winter School on Physical Organic Chemistry (E-

WiSPOC). - January 27 – February 2 – 2013. - Bressanone-Brixen, Italy. - P. 620.

A7. Семионова, В.В. Фотохимия аддуктов, образованных органическими фотохромами и металл-органическим каркасом / В.В. Семионова, С.А. Сапченко // XIV Всероссийская научно-практическая конференция им. проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Май 13-16. – 2013. - Томск, Россия. - С. 174.

A8. Семионова, В.В. Фотохимия гибридных материалов, образованных металл-органическим каркасом и органическими фотохромами / В.В. Семионова, С.А. Сапченко // Сборник тезисов Школы-конференции молодых ученых, посвященной памяти проф. С.В.Земскова. - Сентябрь 30 – Октябрь 4. - 2013. - Новосибирск, Россия. – С. 95.

A9. Semionova, V.V. Supramolecular Adducts Formed by Organic Photochroms and the Metal-Organic Coordination Polymer / V.V. Semionova, E.M. Glebov, V.V. Korolev, S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin, V.Z. Shirinyan // Book of Abstracts of XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry. - July 13-18. – 2014. - Bordeaux, France. - P. OC77.

A10. Semionova, V.V. Photochemistry of Hybrid Photochromic Material Formed by Metal Organic Frame and Diarylethene / V.V. Semionova, E.M. Glebov, V.V. Korolev, S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin, V.Z. Shirinyan // Book of Abstracts of IVth International Symposium on Transition Metal Clusters. – September 8-11. – 2014. - Novosibirsk, Russia. - P. 128.

A11. Семионова, В.В. Гибридные соединения, образованные органическими фотохромами и металл-органическим каркасом / В.В. Семионова // Тезисы докладов XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии и III Международной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений». - Октябрь 6-10. – 2014. - Казань, Россия. - С. 200.

A12. Semionova, V.V. Photochromic Materials Based on Metal-Organic Coordinatrion Polymers / V.V. Semionova, E.M. Glebov, S.A. Sapchenko, V.V. Korolev, A.B. Smolentsev, V.Z. Shirinian // Book of Abstracts of IXth International Voevodsky Conference “Physics and

Chemistry of Elementary Chemical Processes”. - June 25-30. - 2017. - Novosibirsk, Russia. - P. 158.

A13. Semionova, V.V. Supramolecular Compounds Formed by Organic Photochromes and Metal-Organic Coordination Polymer / V.V. Semionova, E.M. Glebov, S.A. Sapchenko, V.Z. Shirinian // Book of abstracts of 17th European Symposium on Organic Reactivity. - September 8-13. – 2019. - Dubrovnik, Croatia. - P. 015.

A14. Семионова, В.В. Супрамолекулярные соединения, образованные металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами / В.В. Семионова, Е.М. Глебов, С.А. Сапченко, В.З. Ширинян // Тезисы доклада XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – Сентябрь 16-21. – 2019. - Туапсе, Россия. - С. 112-113.