

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Семионовой Вероники Владимировны «**Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность исследования.

Явление фотохромизма, известное с конца 19-го века, заключается в обратимом изменении химического соединения между двумя состояниями, которые отличаются спектрами поглощения, и индуцируются электромагнитным излучением в одном или обоих направлениях. Визуально наблюдаемое изменение цвета таких систем вследствие молекулярной изомеризации, зачастую сопровождается изменением других важных физических и химических свойств, что вызывает интерес широкого круга исследователей. Изменение оптических свойств в поглощении, испускании, показателя преломления используется в оптических запоминающих устройствах, логических элементах, световых фильтрах с модулируемым пропусканием, офтальмологических линзах, субдифракционной микроскопии. Разность энергий изомерных форм может быть использована для аккумуляции солнечной энергии, а разность уровней LUMO и НОМО обуславливает различие окислительно-восстановительных потенциалов изомерных форм и позволяет реализовать фотопереключение проводимости. Вместе с тем, указанные фотопереключаемые свойства в полной мере можно использовать в составе конкретных устройств при условии, что фотохромные молекулы могут быть включены в подходящие твердотельные материалы. При этом необходимо учитывать, что фотохромные свойства могут сильно зависеть от агрегатного состояния. Например, малые фотохромные молекулы зачастую не работают эффективно в твердом состоянии из-за ограничения их движения в плотной кристаллической упаковке, стабилизированной внутримолекулярными взаимодействиями. Одним из перспективных подходов является использование возможностей супрамолекулярной химии, а именно включение фотохромных молекул в каналы координационных полимеров на основе металл-органических каркасных структур (MOF). Металлоорганические каркасы представляют собой относительно новый класс кристаллических пористых материалов, состоящих из органических линкеров (лигандов), соединяющих металлические центры или кластеры.

Эти материалы имеют уникальные структурные особенности, такие как постоянная, регулярная пористость и большие площади внутренней поверхности и уже применяются для хранения и разделения газов, адресной доставки лекарств, катализа и др. Создание гибридных материалов на основе MOF за счет включения в их поры гостевых молекул фотохромов существенно расширяет диапазон полезных свойств. С одной стороны, можно ожидать влияния каркаса на реакционную способность и селективность фотохромной реакции благодаря как созданию пространственных условий, так и за счет взаимодействия с гостевыми молекулами в порах, что может привести к улучшению фотохромных свойств и снижению вероятности побочных процессов. С другой стороны, появляется возможность модулировать свойства MOF под действием внешнего светового излучения для повышения их эффективности в катализе, при хранении и разделении газов и для создания новых передовых приложений. В этой связи, решаемые в диссертационной работе задачи синтеза и исследования фотохимических характеристик супрамолекулярных соединений, образованных MOF и фотохромными молекулами *транс*-стильбена и дигетарилэтена обуславливают высокую актуальность и значимость настоящей работы.

Научная новизна

Получены новые супрамолекулярные соединения органических фотохромов с координационными полимерами на основе металл-органических каркасных структур и охарактеризована их структура.

Предложена методика и впервые определены квантовые выходы фотохромных реакций для аддуктов органических фотохромов с MOF.

Исследован механизм прямой фотохромной реакции типичного диарилэтена во временном диапазоне от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.

Исследована причина фотодегградации типичного DCP.

Практическая значимость.

Предложенный автором подход к количественной оценке эффективности протекания фотохромных процессов в твердой фазе может быть применен при создании перспективных фотоактивных материалов для целей фотоники, молекулярной электроники, катализа и др.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов

Задачи, решаемые автором для достижения поставленной цели, сформулированы на основе критического анализа литературных данных. Полученные научные результаты обоснованы и достоверны, так как базируются на комплексных данных современных

физических методов исследования и анализа, в том числе электронной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, включая методы с временным разрешением, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллах. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержательны и логически последовательны, не противоречат основным научным положениям и развивают представления о фотоиндуцированных процессах в соединениях донорно-акцепторного строения и их металлокомплексов.

Соответствие научным специальностям.

Цель и содержание диссертационной работы **Семионовой Вероники Владимировны** «**Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами**» соответствует специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а именно:

- 1) формуле специальности: диссертационная работа имеет целью, в том числе применение теоретических и экспериментальных методов физики для исследования химических проблем, как в классической химии, так и в связанных с ней науках;
- 2) областям исследования, указанным в паспорте специальности: п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций».

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа общим объемом 125 страниц построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и приложения, содержит 23 схемы, 4 таблицы и 56 рисунков. Список литературы включает 219 источников.

Во введении автор обосновывает актуальность исследования, приводит информацию о степени проработанности выбранной тематики, формулирует цель работы и конкретные задачи для ее достижения, отражает новизну и практическую значимость работы, дает информацию о личном вкладе автора, апробации работы, а также о структуре рукописи диссертации.

Глава 1 «Литературный обзор» (42 страницы) посвящена описанию объектов исследования – фотохромных органических соединений и металл-органических

каркасных полимеров. Первые два раздела обзора посвящены описанию явления фотохромизма, классификации органических фотохромных соединений и областей их практического применения. Третий раздел обзора содержит детальную информацию о физико-химических свойствах изомерных форм стильбена и его фотохимии. В четвертом разделе приводится описание свойств диарилэтенон. Подробно рассмотрено влияние структуры молекул и среды на эффективность протекания фотохромных реакций и термическую стабильность изомерных форм, а также затрагиваются вопросы, связанные с фотохромизмом диарилэтенон в кристаллическом состоянии. Пятый раздел содержит краткие сведения о гибридных твердофазных системах, включающих органический фотохром и такие неорганические матрицы как силикаты и алюмосиликаты, халькогенидов переходных металлов, полиоксометаллаты и др. Показано, что в ряде случаев характеристики фотохромных гибридных материалов превосходят аналогичные характеристики исходных соединений, а создание таких гибридных систем является эффективным способом улучшить свойства фотохромов в твердом состоянии. Шестой и седьмой разделы посвящены металл-органическим координационным полимерам и их комплексам с органическими фотохромными молекулами. Автор показывает, что работы по созданию аддуктов органических фотохромов с металл-органическим координационным полимером носят качественный характер, что не позволяет сравнивать свойства (квантовые выходы, фотостабильность) аддуктов и исходных соединений. Это обуславливает необходимость дальнейших исследований с целью развития методологии получения количественных характеристик фотохромных процессов в таких гибридных системах.

Вторая глава диссертации (9 страниц) содержит описание приборной базы, методов приготовления и исследования образцов, а также математической обработки полученных результатов.

Третья глава посвящена (12 страниц) сравнительному исследованию фотохимии стильбена в растворе, кристаллическом состоянии и в порах металл-органического каркаса $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5dmf \cdot H_2O$. Предложен способ измерения квантового выхода *транс-цис* изомеризации в твердой фазе, используя образцы, подобные применяемым в ИК-спектроскопии. Фотоактивное соединение диспергировалось в таблетки KBr. Приготовленные таблетки исследовали с помощью люминесцентной и УФ-спектроскопии. Оба метода продемонстрировали протекание фотохимической реакции. При этом при расчете значений квантовых выходов использовались значения молярных коэффициентов экстинкции изомерных форм, полученные в растворе ацетонитрила. Несомненным достижением работы является синтез и детальное исследование структуры

методом рентгеновской дифракции аддукта *транс*-стильбена и металл-органического каркаса (MOF) $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4] \cdot 5dmf \cdot H_2O$. Было установлено, что большие каналы MOF заполнены молекулами *транс*-стильбена (3 молекулы на формульную единицу), а сам аддукт является фотохимически активным. Для сравнения был проведен фотолиз *транс*-стильбена, помещенного в поры пористого стекла. Квантовые выходы *транс-цис*-фотоизомеризации стильбена уменьшались в ряду: (Растворитель) > (Пористое стекло) ~ (Аддукт-1) > (Поликристалл), а фотостабильность стильбена, входящего в состав аддукта, оказалась намного выше, чем в растворе. Таким образом, фотохромные параметры (квантовый выход и фотостабильность) для аддукта *транс*-стильбена с MOF оказались намного лучше, чем у исходного соединения.

В четвертой главе (20 страниц) описаны фотохромные свойства 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-циклопент-2-ен-1-она (DCP), являющегося представителем относительно нового семейства диарилэтенон. Методом стационарного фотолиза с использованием фотокинетического метода определены квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания и молярный коэффициент экстинкции окрашенной формы в растворе ацетонитрила. Установлено также протекание фотодеградации при длительном УФ-облучении. Для выяснения возможных механизмов фотохромных превращений и фотодеградации применены методы наносекундного лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу было обнаружено, что при фотовозбуждении исходная форма DCP, наряду с фотоизомеризацией, частично переходит в триплетное состояние. Однако скорость ее фотодеструкции не зависит от наличия кислорода в растворителе. Это позволяет исключить механизм с участием синглетного кислорода, образующегося при тушении растворенным кислородом триплетного состояния. Фотодеструкция, по-видимому, обусловлена процессом внутримолекулярной фотоциклизации с образованием неактивного продукта. Данные экспериментов по сверхбыстрой спектроскопии позволили предположить, что циклическая форма DCP образуется только из синглетного возбужденного состояния антипараллельного конформера исходной открытой формы, а интеркомбинационная конверсия эффективна только для синглетного возбужденного состояния.

В пятой главе (9 страниц) представлены данные о фотохромных свойствах поликристаллов DCP и его аддукта с металл-органическим координационным полимером MOF. Установлено, что DCP образует аддукт с MOF состава 1:1, который сохраняет фотохромные свойства, как и исходный DCP в твердой фазе. Для аддукта MOF с DCP квантовые выходы прямой и обратной реакций фотоциклизации составили 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 ацетонитрила. При этом DCP подвержен фотодеградаци в растворах, поликристаллическом состоянии и в составе аддукта с MOF.

При прочтении работы возникли следующие комментарии и замечания:

1. Автор не приводит условия применения формулы (1) для определения квантовых выходов в случае систем с наличием обратной фотореакции и перекрытием спектров поглощения исходной формы и фотопродукта, кратко этот вопрос затронут лишь в разделе 3.4.
2. При применении формулы (1) для случая твердых образцов важным является надежное определение облучаемого объема (т.к. используются значения молярных коэффициентов экстинкции). В экспериментальной части автор это не комментирует. Не ясно, как проводилось определение толщины поликристаллических пленок, полученных после испарения растворителя.
3. При испарении растворителя не для всех соединений образуется поликристаллическая пленка, часто образуются аморфные пленки, контролировался ли фазовый состав пленок?
4. В таблице 3 отсутствуют значения доверительных интервалов.
5. При обсуждении фотохимии аддукта-1 автор говорит о перекрытии спектров люминесценции *транс*-стильбена и MOF (стр. 69), но не приводит информацию о возможном перекрытии длинноволновых полос их спектров поглощения. Без детального анализа этой информации сторонняя оценка возможности применения формулы (1) для этой системы затруднительна.
6. На стр.69 автор говорит о том, что не существует специфических взаимодействий гостевых молекул *транс*-стильбена и металл-органического каркаса, а на стр.70 объясняет люминесценцию аддукта-1 существенным взаимодействием между молекулами *транс*-стильбена и каркаса. Что это за взаимодействия? Регистрировался ли спектр возбуждения люминесценции аддукта-1?
7. Может ли быть причиной низкого значения квантового выхода фотореакции для кристаллических образцов низкая степень проникновения активирующего излучения вглубь кристалла в сравнении с другими формами?
8. Проявлял ли исследуемый диарилэтен обратную термическую реакцию?
9. При описании формул (3), (4) следовало указать размерность интенсивности активирующего излучения (Эйнштейн/л·с), т.к. она отличается от размерности интенсивности в формуле (1).

10. Чем обусловлены отрицательные значения амплитуд на рис.48? Исследовались ли флуоресцентные свойства изомерных форм диарилэтена DCP-1?
11. На стр.88 при выводе формул (10)- (14) автор отсылает читателя к вспомогательной информации, но такая в приложении отсутствует.
12. В работе присутствует ряд опечаток и неудачных выражений:
- нет единообразия в аббревиатуре диметилформамида – dmf и DMF;
 - на стр. 53 место 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) должно быть 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-циклопент-2-ен-1-он;
 - оптическая плотность в формулах (1)-(2) и (3)-(4) обозначена разными буквами (A и D), это же относится и к подписям осей на многих рисунках;
 - при описании люминесценции не уточняется ее тип – флуоресценция или фосфоресценция, а также не указывается длина волны возбуждения;
 - ИК-спектры, обсуждаемые в разделе 3.3 стоило бы привести в приложении;
 - спектры на рис.40 и 42 близки по интенсивности, тогда как концентрации, указанные в подписях, отличаются на порядок;

Указанные замечания относятся в основном к оформлению или имеют дискуссионный характер, не снижают высокого уровня проведенных исследований, не затрагивают сути полученных результатов и положений, выносимых на защиту, и не ставят под сомнение сделанные выводы.

Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации. По теме диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы были представлены на авторитетных международных и российских научных конференциях.

Результаты диссертационной работы Семионовой В.В. могут быть использованы в Федеральном научно-исследовательском центре "Кристаллография и фотоника" РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, на химических факультетах МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, ЮФУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других вузов страны.

Заключение.

Диссертационная работа Семионовой Вероники Владимировны «**Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами**» по объему проведенных исследований, актуальности, научной новизне, практической значимости, степени обоснованности научных достижений и выводов **полностью соответствует**

требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), соответствует паспорту специальности ВАК 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а ее автор, **Семионова Вероника Владимировна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

26.03.2020 г.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, (02.00.04-физическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии отдела СРСОС НИИ физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Южный федеральный университет"



Чернышев Анатолий Викторович

НИИФОХ ЮФУ

344090 г. Ростов-на-Дону

просп. Стачки 194/2,

тел. +7(863)218-40-00, доб.11-545

тел. +7 9185071600

email: anatoly@ipoc.sfedu.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Личную подпись

удостоверяю

Ученый секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.

Личную подпись Чернышева Анатолия Викторовича удостоверяю.

И.о. проректора по проектно-инновационной деятельности и международному сотрудничеству

Южного федерального университета



Муханов Е.Л.