

## **О Т З Ы В**

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 темы**

Активные исследования фотохромных материалов были начаты в конце прошлого столетия и не утратили своей актуальности. Значительную роль в проявлении фотохромизма играет матрица. Соискателем выбраны новые матрицы способные к созданию супрамолекулярного окружения фотохромной молекулы - металлоорганические координационные каркасные полимеры (МОК). При этом важными являются два аспекта. Практические приложения фотохромных материалов и фундаментальные знания о фотохимических превращениях с рассмотрением первичных реакций и каналов диссипации энергии возбуждения. В диссертации Семионовой В.В. рассмотрены оба аспекта. Исследование фотохимических превращений фотохромных соединений в металлоорганических каркасных матрицах позволяющих проявлять и регулировать специфические взаимодействия с молекулой «гостя» является актуальной темой исследования.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация состоит из введения, в котором отражены пункты необходимые для диссертации: актуальность исследования, основные цели и задачи, положения, выносимые на защиту. Подчеркивается пионерский характер работы по проверке гипотезы, во первых, о возможности создания супрамолекулярных аддуктов органических фотохромов с

металлоорганическими каркасными полимерами, во вторых о способности МОК контролировать и улучшать свойства фотохромов. Литературный обзор (глава 1) по свойствам аддуктов фотохромных молекул с МОК и другими матрицами. Описания экспериментальной части, проведения экспериментов и обсуждения полученных результатов (главы 2-5). Выводов, двух приложений и списка литературы.

### **Оценка научной новизны и ценности полученных результатов для науки и практики.**

Автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и практическое значение.

1. Автор впервые провёл нетривиальные эксперименты по фотохимическим превращениям *транс*-стильбена в кристаллическом состоянии. В результате получил количественные данные о квантовом выходе фотоизомеризации стильбена в твёрдом теле.

2. Практически и фундаментально значимым является наблюдение автора, что побочные реакции, характерные для фотоизомеризации стильбена в растворах, отсутствуют в МОК.

3. Приятное впечатление составляет применение фотокинетического метода для надёжного определения квантовых выходов *транс-цис* и *цис-транс* изомеризации и коэффициента экстинкции закрытой формы 2,3-диарилциклопентенового фотохрома.

4. Весомым фундаментальным достижением автора является установление механизма фотоизомеризации 3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она) DCP-1 методами фемтосекундной спектроскопии и стационарного фотолиза.

5. С высокой достоверностью показано, что участие синглетного кислорода не вносит заметного вклада в фотодеградацию исходного фотохрома **1A**. Кроме того показано, что триплетное состояние **1A** не может быть предшественником закрытой формы **1B**. Поглощение светового кванта открытой формой **1A**

инициирует параллельные процессы циклизации в закрытую форму **1B** и интеркомбинационной конверсии.

5. Получены спектры и исследована кинетика эволюции T-T поглощения DCP-1, что представляет самостоятельный фундаментальный интерес. Определено время фотохромного перехода DCP-1 в закрытое состояние **1B** равное 8 пс. Различие в путях релаксации возбужденного состояния **1A** убедительно объяснено с привлечением гипотезы существования двух геометрических изомеров с параллельной и антипараллельной ориентацией диметилтиофенильных колец DCP-1.

6. Особенно следует отметить предоставление диссертантом кристаллографических данных по структуре исследованных фотохромных молекул включённых в полости МОК. Эти данные помогают автору повести анализ и сделать выводы о влиянии структуры МОК-фотохром на параметры процесса фотоизомеризации.

7. Практическую значимость представляет результат, показывающий в случае Аддукта-2 диарилэтена с МОК увеличение квантовых выходов фотоокрашивания и фотообесцвечивания в 1.5 и 3 раза по сравнению с поликристаллами

#### **Степень обоснованности научных положений и достоверности выводов.**

Подробное описание методов эксперимента, синтеза соединений и подготовки образцов, сочетание взаимодополняющих методик при определении физико-химических характеристик исследованных соединений: спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, данных рентгеноструктурного анализа, флеш-фотолиза со сверхбыстрым временным разрешением, методов расчёта детально изложенных в приложениях, подробный анализ исследованных превращений позволяют считать выводы обоснованными и достоверными.

## Замечания по диссертационной работе

1. Неточности оформления.

Рис. 9 труден для восприятия.

Стр. 68, указано в подзаголовке «физические свойства аддукта 2», хотя речь идёт о данных химического анализа аддукта 1.

2. Соискатель заключает стр. 65, «... что образование поглощения в области 350 – 450 нм является характерным признаком фотодимеризации по Дильсу-Альдеру (Схема 20).» Это странно. Так как димеризация стильбена приводит к исчезновению сопряжения и димер не может поглощать в более длинноволновой области чем *транс*- или *цис*-стильбен. Что согласуется с данными по [2+2] димеризации стильбена а работе японских авторов [*Tetsuya Doi, Hiromu Kashida and Hiroyuki Asanuma//Efficiency of [2+2] photodimerization of various stilbene derivatives within the DNA duplex scaffold, Org. Biomol. Chem., 2015, 4430-4437*].

3. Стр. 73. Автор заключает, что «Как для Аддукта-1, так и для стильбена в пористом стекле мы не обнаружили признаков фотодеградации (образования фенантрена или фотодимера) в ходе продолжительного фотолиза. Таким образом, фотостабильность стильбена, входящего в состав аддукта, намного выше, чем в растворе.»

Автор приводит дифференциальные спектры в пористом стекле и для аддукта-1, которые можно трактовать как проявление *цис*-изомеризации *транс*-стильбена, так и димеризации. Для большей надёжности вывода желательно осуществить несколько циклов *цис-транс* и *транс-цис* изомеризации и на основании этих данных показать отсутствие побочных продуктов. Однако автором не приводятся данные по фотопревращению *цис*-стильбена в *транс*-стильбен.

Кроме того, отсутствие димеризации стильбена в кристаллическом состоянии находится в противоречии с данными публикации китайских

исследователей [Ling-yan Liao, Yi-bao Li, Xue-mei Zhang, Yan-fang Geng, Jun-yong Zhang,§ Jing-li Xie, Qing-dao Zeng, and Chen Wang// *STM Investigation of the Photoisomerization and Photodimerization of Stilbene Derivatives on HOPG Surface*, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 15963–15969], что нуждается в комментариях.

4. При практическом применении фотохромных соединений, как правило, используется их введение полимерные плёнки. Было бы уместным сопоставление данных по фотохимии и квантовым выходам исследованных фотохромов в МОК по сравнению с таковыми в полимерной матрице.

5. Детально описана роль возбуждённого состояния открытой формы **1A** в образовании побочного продукта фотопревращения фотохрома 2,3-диарилцклопентенона. К сожалению, роль возбуждённых состояний закрытой формы **1B** в фотохромных превращениях диаризтена исследована гораздо слабее.

6. Считаю необходимым ввести в заключение автора «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.» следующие уточнения. «...инкапсулирование органических фотохромов в полости каналов металлоорганического каркаса сохраняет их фотохромные свойства и фотохимические характеристики полученных материалов могут быть лучше, чем у исходных соединений, как в растворах, так и кристаллическом состоянии.»

Сделанные замечания не умаляют ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальности и научной значимости.

## Заключение.

Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Работа способствует более глубокому пониманию особенностей фотохромных превращений в металлоорганических каркасных полимерах. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы и сама работа удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям. Автор работы, Семионова Вероника Владимировна несомненно заслуживает ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Шелковников Владимир Владимирович

доктор химических наук

специальность 02.02.04 - физическая химия

Заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

630090, Россия, г.Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, д.9

Тел. 8-905-953-58-85,

Электронная почта: vice@nioch.nsc.ru

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

27 марта 2020г.

Подпись Шелковникова В.В. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН КХИ



Р.А. Бредихин