

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки  
Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н.Несмеянова  
Российской академии наук

/А. А. Трифонов/

“ 23 “ марта 2020 года

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Семионовой Вероники Владимировны на тему: "Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами", представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Семионовой Вероники Владимировны посвящена созданию аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами и изучению их фотохимических превращений. Известно, что среди органических фотохромов наибольшие перспективы практического применения имеют твердые материалы, проявляющие фотохромные свойства. Как правило, фотохромные реакции в твердом состоянии протекают менее эффективно, чем в растворах, хотя и отличаются при этом повышенной устойчивостью к фотодеградации. Разработка систем, в которых органические фотохромы, находясь в твердом состоянии, демонстрируют одновременно высокую эффективность фотохромных превращений и высокую устойчивость к фотодеградации является **актуальным направлением** исследований в современных технологиях фоточувствительных систем.

В диссертационной работе Семионовой В.В. исследуются фотохромные превращения, протекающие в органических фотохромах в кристаллическом состоянии и в виде аддуктов с металл-органическим координационным полимером или пористым стеклом. В качестве органических фотохромов были использованы *транс*-стильбен и один из представителей диарилэтенон - 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он). Несмотря на то, что *транс*-стильбен не является практически важным фотохромом, он оказался удобным для отработки методик получения и исследования аддуктов с металл-органическим координационным полимером (MOF-1) или пористым стеклом. Было показано, что квантовый выход *транс-цис* изомеризации *транс*-стильбена в аддукте с MOF-1 более чем на порядок выше, чем в поликристаллическом состоянии. При этом важно, что в аддукте *транс*-стильбена с MOF-1 отсутствуют побочные реакции образования дигидрофенантрена и тетрафенилциклобутана, характерные для стильбена в растворах. С использованием метода рентгеноструктурного анализа установлена структура аддукта и показано, что в каждой полости MOF-1 содержится по три молекулы *транс*-стильбена.

В качестве практически более важного фотохрома исследован один из представителей диарилэтенон. Для данного фотохрома проведен широкий цикл исследований, включающий изучение механизмов фотохромных превращений и фотодеградации как в растворах, так и в составе аддуктов с MOF-1. В растворах были определены значения квантовых выходов прямой и обратной реакций фотоциклизации и молярный коэффициент поглощения закрытой формы. Определение молярного коэффициента поглощения закрытой формы является нетривиальной задачей, которая была успешно решена с использованием фотокинетического метода. Установлено, что диарилэтен не обладает высокой фотостабильностью и подвергается фотодеградации при повторении циклов окрашивание-обесцвечивание. Процесс фотодеградации диарилэтена протекает как в растворах, так и в твердой фазе и в составе супрамолекулярного аддукта с MOF-1, причем, примерно с одинаковой эффективностью. Что касается фотохромных свойств диарилэтена, то они сохраняются как в твердом состоянии, так и в составе аддукта с MOF-1. Следует также отметить, что с использованием методов сверхбыстрой кинетической спектроскопии был установлен механизм



сверхбыстрых фотохимических процессов для тиофенсодержащего диарилэтена, изученного в данной работе, и было показано, что этот механизм является типичным для диарилэтенон.

Таким образом, Семионовой Вероникой Владимировной выполнена интересная и разнообразная по содержанию работа по получению и исследованию фотохромных превращений новых аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами. Работа выполнена на современном уровне, использованные различные физико-химические методы применены уместно и хорошо дополняют друг друга. Основные положения и выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений, поскольку они обеспечены использованием современного экспериментального оборудования, тщательной постановкой и проведением экспериментов и грамотной обработкой полученных результатов.

**Новизной проведенных исследований** является то, что в диссертационной работе предложен синтез и проведено изучение фотохромных превращений супрамолекулярных аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами, которые до настоящего времени в литературе представлены не были.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что полученные в ней фотоактивные супрамолекулярные комплексы органических фотохромных соединений с металл-органическими координационными полимерами расширяют перспективы использования фотохромных материалов в современных технологиях, включая системы оптической записи информации, нелинейные оптические устройства.

У ведущей организации нет принципиальных **замечаний**, затрагивающих существо настоящей работы. Однако при прочтении диссертации возникает ряд замечаний.

1. В работе широко используется разностная спектроскопия поглощения с временным разрешением. При этом выражение "снятие спектра промежуточного поглощения" (например, стр. 56) представляется не очень удачным, поскольку

- реально в эксперименте измеряются 2 спектра поглощения, а на график выводится их разность.
2. Стр. 64, рис. 34: непонятно, почему образование продукта фотоциклизации при облучении *цис*-стильбена не подтверждено другими способами, например, ЯМР. Судя по спектру поглощения в области 350-450 нм, продукта реакции могло образоваться достаточно для получения сигнала в спектре ЯМР. Утверждение, что "В нашем случае это было неприемлемо" никак не объясняется.
  3. Стр. 66. При изучении транс-цис фотоизомеризации кристаллического стильбена из предположения, "что квантовый выход пропорционален числу молекул, которые имеют достаточно свободного пространства для протекания реакции, можно оценить, что число «активных» молекул составляет около 2%." В таком случае было бы желательно оценить размер микрокристаллов стильбена в матрице KBr, процентное содержание поверхностных молекул стильбена и сравнить его с количеством «активных» молекул.
  4. В работе несколько раз со ссылками на рисунки (Рис. 35в, 38, 39) утверждается, что "В результате устанавливается равновесие между *транс*- и *цис*-изомерами стильбена при облучении", однако ни на одном из указанных рисунков нет совпадающих или близких между собой кривых, полученных при разных временах облучения, что однозначно свидетельствовало бы о достижении фотостационарного состояния.
  5. Стр.55. Не указан тип датчика в измерителе SOLO-2.
  6. Стр. 58: "Зондирующий пучок и суперконтинуум направляются на одну и ту же область 1 мм кюветы с образцом." Может быть здесь имелось в виду, что "импульс накачки и суперконтинуум направляются на одну и ту же область....", поскольку суперконтинуум как раз и является зондирующим пучком.
  7. В работе имеются опечатки и неточности. Стр.67: Аддукт-2 вместо аддукт-1. Стр.101: Приложение 1 называется "Фотохимия надмолекулярного комплекса, образованного транс-стильбеном и металл-органическим координационным полимером", хотя в нем приведены Кристаллические данные и уточнение структуры для Аддукта-1.



Отмеченные замечания не являются принципиальными, не ставят под сомнение полученные результаты и не снижают высокую оценку проведенного исследования, а также достоверности сделанных выводов.

**Литературный обзор** отвечает теме диссертации и содержит информацию о типах органических фотохромов, о фотохимии стильбена и диарилэтенон, о свойствах аддуктов органических фотохромов с металл-органическими координационными полимерами.

**Автореферат** отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Работа прошла достаточную **апробацию**, материалы были представлены на 10-ти российских и международных конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 4 опубликованных статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах.

С результатами работы следует ознакомить ученых, работающих с органическими фотохромными соединениями в НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Южном научном центре РАН, ФНИЦ «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РАН, ИОХ им. Н. Д. Зелинского.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что тема, содержание и результаты диссертационной работы «Фотохимия супрамолекулярных соединений, образованных металл-органическим координационным полимером и органическими фотохромами» **соответствуют** паспорту специальности научных работников 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества в части п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций». Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, 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.

Диссертационная работа обсуждена и **одобрена** на коллоквиуме лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (протокол № 2 от 17 марта 2020 г).

Доктор химических наук Федоров Юрий Викторович:

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, дом 28

Телефон: +7499135 9280

Адрес электронной почты: [fedorov@ineos.ac.ru](mailto:fedorov@ineos.ac.ru)

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Должность: ведущий научный сотрудник

Подпись Федорова Ю. В. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



(Гулакова Е. Н.)