

УТВЕРЖДАЮ



Директора ИПХФ РАН
д-р корр. РАН И.В. Ломоносов

22 августа

2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук на диссертационную работу Можчиля Раиса Николаевича "Особенности электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе редкоземельных элементов", представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 –Физика конденсированного состояния.

Диссертация Можчиля Раиса Николаевича посвящена исследованию особенностей электронной и локальной атомной структуры редкоземельных металлопорфиринов методами рентгеновской спектроскопии.

Исследование металлоорганических соединений вызывает большой интерес для современной науки, так как соединения такого рода обладают перспективными физико-химическими свойствами. Порфириновые комплексы на основе редкоземельных элементов могут найти применения в современной химии, микроэлектронике и медицине. Благодаря своим люминесцентным свойствам порфирины с редкоземельными металлами перспективны в диагностике и лечение онкологических заболеваний. Исследования особенностей электронной и атомной структуры, данных комплексов актуальны и значимы как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

В диссертационной работе Можчиля Р.Н. проведены исследования редкоземельных комплексов тетрафенилпорфирина с редкоземельными металлами (иттербий ацетилацетонат тетрафенилпорфирин - $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$, иттербий ацетилацетонат октабромтетрафенилпорфирин - $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, и аналогичных комплексов с эрбием и лютецием- $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$, $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, $\text{Lu}(\text{acac})\text{TPP}$); комплексы порфирина с 4-метоксифенильными заместителями

(Yb(acac){5,10,15,20-тетра(4-метоксикарбонилфенил)порфирин} и комплексы асимметрично замещённого порфирина (Yb(acac){5-(4-пиридил)10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирин}, Yb(acac){5-(3-пиридил)10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирин}). Для получения дополнительной информации об электронной структуре исследуемых соединений были дополнительно изучены родственные (безметалльные) тетрафенилпорфирины и тетрапиридилпорфирин (TPP, TPPBr₈, T(3-Py)P), соли исходных ацетилацетонатов редкоземельных металлов (Yb(acac)₃, Er(acac)₃), чистые металлы Yb, Er, Lu и их оксиды Yb₂O₃, Er₂O₃.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложения и списка сокращений и обозначений. Изложена на 160 листах машинописного текста, содержит 90 рисунков и 32 таблицы; список литературы включает 120 наименований.

Во введении сформулированы цели и задачи исследования, обосновывается её актуальность, раскрывается новизна. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава обзорная. Она содержит описание свойств и особенностей порфириновых соединений, которые могут найти применение в современных технологиях. Описаны особенности природных порфириновых комплексов и физико-химические свойства макроциклов в том числе и комплексов с редкоземельными элементами. Данный обзор представляет собой краткое введение по физическим свойствам порфириновых комплексов.

Во **второй главе** описаны методы исследования электронной и локальной атомной структуры вещества, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения. Она содержит описание данных методов исследования, имеющее, на наш взгляд, определённую педагогическую ценность как простое и краткое введение в физику конденсированного состояния.

Третья глава посвящена техническому обеспечению исследований. Приведено краткое, но полное описание синтеза и подготовки образцов для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Указаны приборы, на которых проводилось исследование электронной и атомной структуры редкоземельных макроциклов и исходных соединений.

В четвёртой главе обсуждаются результаты исследования электронной структуры металлоорганических соединений методом фотоэлектронной спектроскопии. Стоит отметить методичность подхода при исследовании сложных соединений, для корректного описания сложных спектров была проанализирована литературная база данных и исследованы исходные соединения. Стоит так же указать, что исследование валентной зоны проводилось при применении квантово-механического расчёта и резонансной фотоэлектронной спектроскопии. Совокупность всех трёх методов даёт полную информацию о строении валентной зоны. Так же в данной главе проведены результаты исследования стабильности соединений при термическом воздействии, что является важным физическим параметром при использовании данных соединений.

Пятая глава посвящена результатам исследования методом рентгеновской спектроскопии поглощения и геометрической оптимизации структуры методом квантово-механического расчёта. Положение и форма «белой линии» Yb и Er в XANES спектрах, указывают на трёхвалентное состояние редкоземельных ионов в порфириновых макроциклах. Согласно результатам анализа спектра EXAFS длина межатомной связи металла с азотом для иттербия возрастает, в то время как для эрбия уменьшается, что автор объясняет различием ионного радиуса иттербия (0.087 нм) и эрбия (0.089 нм).

Основные результаты диссертационного исследования можно сформулировать следующим образом:

Представленные в диссертации результаты получены впервые и являются новыми. Они также являются научно значимыми, так как представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Данные результаты могут помочь лучше понять процессы, проходящие в порфириновых макроциклах при диагностике и лечении различных онкологических заболеваний.

В приведенной работе авторский вклад состоит в непосредственном исследовании методом РФЭС, XAS и с использованием квантово-механических расчётов, подготовке образцов для исследований методом РФЭС и XAS и последующей обработке полученных данных.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением современных научно обоснованных и взаимодополняющих методов исследований и комплексным анализом

полученных данных; хорошим согласием экспериментальных, литературных и расчётных данных.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы цитирования, поддерживаемые ВАК РФ и в одной книге.

К диссертации есть следующие замечания, в основном, к химической части работы:

1. В обзоре используется термин “диоксиген”, хотя это просто молекула кислорода O_2 .
2. Есть ошибки в схемах синтеза и названиях, что указано автору.
3. В автореферате и диссертации в нескольких местах говорится, что металлы Er и Yb со держат металл в двух или трехвалентном состоянии (ст р. 93). Очевидно, что это просто оксиды на поверхности металла, которые образуются при его окислении кислородом. Сами металлы формально нульвалентные.
4. Есть названия порфиринов, которых нет в списке сокращений и они не расшифрованы: TkorPP, Ru3-3korPP и некоторые другие.
5. Обычно, когда ацетилацетонаты редкоземельных металлов, синтезируют в воде, то на металл координируется вода, образуя $M(acac)_3 \cdot H_2O$. Что бы ее удалить надо соединение вакуумировать при нагревании. Но это не обсуждается в диссертации.
6. В работе структура порфиринов редкоземельных металлов выясняется с использованием методов EXAFS и квантово-механическими расчетами. Однако, известны и структуры этих соединений. Хотелось бы провести подробное сравнение данных полученных в диссертации с данными рентгено-структурного анализа.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки работы. Диссертация Можиль Р.Н. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу.

По объёму, структуре, актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов диссертация полностью соответствует требованиям, предъявленным к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук согласно "Положению о присуждении учёной степени" утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор Можчилё Раис Николаевич, заслуживает присуждение учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8- физика конденсированного состояния.

Доклад по материалам диссертации был представлен на семинаре лаборатории "Перспективных полифункциональных соединений" ИПХФ РАН, отзыв на диссертацию обсуждён и одобрен заседанием семинара лаборатории 24.08.2022.

"24" августа 2022 г.

Составитель отзыва:

Конарев Дмитрий Валентинович, д.х.н. по специальности 02.00.04 - физическая химия, зав. лаб. "Перспективных полифункциональных материалов", отдела Кинетики и Катализа в Институте Проблем химической физики РАН. Пр-т Ак. Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Московская обл. +7-915-313-75-50, konarev3@yandex.ru.

д.х.н., зав. лаб.

Конарев Д.В

Подпись Конарева Д.В. заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН



Психа Б.Л.

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем химической физики Российской академии наук. 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, Телефон: +7 (496) 522-44-74

Электронная почта: office@icp.ac.ru Сайт: <https://www.icp.ac.ru/ru/>