

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Пичугиной Дарьи Александровны "Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых молекул на кластерах и комплексах золота", представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность избранной темы. Хотя первое упоминание о каталитических свойствах золота относится к 1973 г., когда Джеффри Бонд с соавт. изучили гидрирование ряда непредельных соединений на силикагеле, алюмогеле и бемите, импрегнированных раствором HAuCl_4 , «золотое» время микрогетерогенного катализа началось со второй половины 80-х годов XX века с работы Масатаке Харуты, который обнаружил, что золото, нанесенное на оксид неблагородного металла, эффективно катализирует окисление угарного газа даже при температурах порядка 200 К. Примерно в это же время Грэхем Хатчингс из Уэльса продемонстрировал каталитическую активность золота на углероде в процессе гидрохлорирования ацетилена. Старт был дан, и за последующую четверть века был открыт ряд других возможностей применения золота в катализе, установлено, что каталитически активные кластеры золота могут обладать пикоразмерными характеристиками и содержать от 3 и более атомов Au. Был разработан ряд технологических процессов (например, производство глюконовой кислоты, винилацетата) с участием золото-содержащих каталитических систем, внедряются научные достижения в области сенсорных технологий, топливной энергетики, экологии и т.п.

Очевидно, что прогресс в указанных направлениях немислим без глубокого изучения механизма Au-катализа, закономерностей проявления каталитической активности и свойств кластеров золота. Учитывая предельно малую размерность этих систем очевидны сложности их экспериментального изучения. Это обстоятельство, а также фантастический рост возможностей вычислительной квантовой химии, счастливо пришедшийся на эти же десятилетия «золотого» катализа, обусловили активное использование аппарата

квантовой химии для изучения свойств Au-катализаторов и механизмов каталитических реакций с их участием. Хорошим примером научного исследования такого рода является диссертационная работа Пичугиной Д.А. В диссертации методически верно, подробно и последовательно изучаются комплексы и кластеры золота различной линейной и пространственной протяженности, малые молекулы, адсорбированные на поверхности кластеров золота, и, наконец, химические каталитические процессы (окисление водорода до НООН, окислительная функционализация метана, изомеризация алкенов, селективное гидрирование ацетилена), имеющие важное практическое значение.

Все вышеизложенное позволяет мне констатировать, что работа Пичугиной Д.А. отвечает современному уровню научных исследований в области гетерогенного катализа на соединениях и кластерах золота, имеет практическую направленность, и, следовательно, актуальность избранной темы не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Диссертационная работа Пичугиной соответствует тем гносеологическим нормам, которым должно отвечать современное теоретическое исследование. Оно базируется на критическом анализе научной литературы по теме исследования (более 500 наименований), в работе четко выдерживается диалектический принцип «от простого к сложному»: закономерности и свойства изученных малых систем (в частности, кластеров золота) переносятся и используются для установления механизмов функционирования систем большей размерности (адсорбированных соединений и химических процессов на поверхности золотых катализаторов). Уделяется внимание изучению поведения каталитической системы при варьировании внешних условий (заряд и мультиплетность кластера, наличие гетероатомов или вакансий в кластерах, размер кластера и т.д.), что позволяет проследить изменения главных свойств (например, энергии ключевых стадий катализа) и в большинстве случаев избежать случайных выводов или артефактов. Установленные закономерности в целом согласуются с родственными экспериментальными и

расчетными данными, дополняют картину Au-катализа новыми фактами. На основании полученных результатов сделаны логичные выводы. В целом, можно констатировать высокую степень обоснованности научных положений и выводов, приведенных в оппонируемой диссертации.

Достоверность и новизна. При всем могуществе экспериментального арсенала современной науки, заглянуть в пикоразмерный мир, в котором соединения и кластеры золота проявляют свою каталитическую активность, – дорогого стоит. В прямом и переносном смысле. В связи с этим, современными и своевременными выглядят усилия Пичугиной Д.А., использовавшей возможности вычислительной квантовой химии для решения означенных в диссертации научных проблем. Высокий уровень достоверности полученных результатов обусловлен следующими обстоятельствами. Квантовая механика и базирующаяся на ней квантовая химия в своей основе опираются на фундаментальные законы природы, достоверность которых можно подвергать сомнению разве только на канале Ren TV или в сумасшедшем доме. Однако, практическая реализация квантовой теории сталкивается с рядом вычислительных проблем: сложность описания многоэлектронной волновой функции (в полноэлектронном варианте Au-содержащие системы, описываемые в диссертации, содержат до ~2400 электронов), динамической и статической электронной корреляции, релятивистских эффектов. Указанные проблемы автор квалифицированно решает с наименьшими потерями в точности описания, а именно: используется надежно апробированные программные продукты «Природа» и NWChem, вычисления проводятся в рамках теории функционала плотности, – это, однозначно, наилучшая альтернатива с учетом специфики диссертационной работы, используется физически обоснованный функционал PBE, учет релятивистских эффектов золота проведен в скалярно-релятивистском приближении. Выбор основного метода расчета осуществлен на основе ряда тестовых расчетов, показавших обоснованность использования данного уровня теории и надежность квантово-химических оценок (раздел 2.2 диссертации). Результаты расчетов в ситуациях, когда возможно пря-

мое сравнение с экспериментом или данными других вычислительных методов свидетельствуют о достоверности полученных результатов.

Теоретическое исследование Пичугиной Д.А. позволило получить ряд новых фактов и представлений о закономерностях каталитических превращений на соединениях и кластерах золота. Во-первых, выполнен цикл исследований реакционной способности золото-содержащих каталитических систем. Получен комплекс сведений, важных с практической стороны, кроме того, создана методологическая основа для детализации исследований в данном направлении гетерогенного катализа, т.е. создан инструмент для изучения каталитических свойств золота. Во-вторых, установлены факторы, влияющие на каталитическую активность кластеров Au: положение центра координации, его электронные свойства, влияние подложки, гетероатома и т.д. В-третьих, установлены механизмы некоторых каталитических процессов, в частности, образования HOON, окислительной функционализации метана, эстафетный механизм разрыва связи S-H в тиолах, найдено, что μ -комплексы ацетилена обеспечивают его селективную адсорбцию. Важно отметить, что теоретический поиск выполнялся параллельно с экспериментальными изысканиями коллег автора из МГУ им. М.В. Ломоносова, ИПХФ РАН, ОАО «Полиметалл». Такую коллаборацию можно только приветствовать.

Замечания по диссертационной работе и автореферату.

1. Оформление диссертации. В целом диссертация оформлена аккуратно и даже изящно. Но все же, в ней присутствует определенное количество опечаток, ошибок и неточностей, которые доведены до сведения соискателя.

2. Раздел 2.2.3, стр. 104. Описание электронного строения молекулярного O₂ в принципе некорректно в рамках однодетерминантного представления волновой функции, поэтому тестировать исследуемый в работе метод на предмет соответствия экспериментальным данным для молекулярного O₂ бессмысленно. В этом же разделе (стр. 107) в табл. 2.5 без указания единиц измерения приведены рассчитанные автором значения $\Delta_r H^\circ$ ряда реакций с

участием O_2 и активных форм кислорода. Ценность и точность этих расчетов невелика, поскольку для приведенных реакций (за исключением последней) выполняется только материальный баланс и не выполняются связевой, изогрический и, тем более, групповой балансы. А при отсутствии перечисленных балансов неизбежна существенная погрешность расчета ввиду несовершенства используемого базисного набора и неполноты описания электронной корреляции.

3. Раздел 3.2. Исследуя активацию O_2 на кластерах золота, автор анализирует только синглетные и триплетные состояния Me_nO_2 . В то же время активные формы кислорода представляют собой набор трех типов интермедиатов (см. таблицу). По-видимому, автор путает состояние супероксида с 1,3-пероксидиполем. К сожалению, подробной информации об электронной структуре интермедиатов, спиновой поляризации, способных разъяснить эту неопределенность, в диссертации я не обнаружил.

Таблица. Типы активных форм кислорода.

Частица	r_{O-O} , Ангстрем	ν_{O-O} , cm^{-1}	M	Тип частицы
O_2	1.208	1580	3	$^3\Sigma_g^-$
O_2	(1.22)	1484	1	$^1\Delta_g$
O_2^-	1.350	1090	2	супероксид
HOO	1.331	1098	2	пероксирадикал
CH_3OO	1.324	1117	2	пероксирадикал
CH_2OO	1.345	908	1	перокси-1,3-диполь
HNOO	(1.297)	1055	1	перокси-1,3-диполь
O_3	1.278	1042, 1110	1	перокси-1,3-диполь
HOOH	1.475	877	1	пероксид
CH_3OOCCH_3	1.457	779	1	пероксид

В скобках приведены результаты высокоуровневых расчетов, в остальных случаях – экспериментальные данные, M – мультиплетность.

4. Раздел 3.3. Вывод, что диссоциативная адсорбция алканов на кластерах золота не протекает, выглядит излишне категоричным. Если протекает таковая для H_2 ($D(H-H) \sim 104$ ккал/моль), то непонятно, почему она не должна идти для CH_4 ($D(CH_3-H)$ – те же 104 ккал/моль) или, тем более, для *втор-* и *трет-*алканов, для которых прочность C-H связи уменьшается на 5 – 15 ккал/моль?

5. Раздел 4.2.4. Плохо понятна логика автора. Сначала комплекс Au с рутином упрощенно представляли в виде комплекса $Au(I)(acac)$ (стр. 212). В этом комплексе есть вакансии для координации метана, к установленному механизму претензий нет. Однако комплекс золота с рутином представлен как $[Au(III)Ru_2]^+$, т.е. имеет и другую степень окисления, и другое координационное окружение металла. Само моделирование окисления метана на $AuRu_2$, по-существу, отсутствует. Добавлю также, что в уравнении 4.5 (стр. 214) не выполняется электронный баланс.

Соответствие диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями в Положение, утвержденными постановлением Правительства РФ «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней» от 21 апреля 2016 г. № 335).

Соответствие автореферата диссертации. Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Пичугиной Д.А.. По своей структуре он полностью соответствует диссертации. Выводы продуманны и отражают существо проведенных исследований.

Полнота представления результатов в научной печати. Основные результаты диссертации Пичугиной Д.А. опубликованы в 34 статьях, подавляющее большинство которых включены в известный «Перечень ...» ВАКа и международные базы данных Web-of-Science, Scopus и т.п. Апробация результатов работы на различных международных и российских конференциях проведена в достаточном объеме в период с 2003 г. по 2015 г.

Соответствие диссертации п. 9 Положения о присуждении ученых

степеней. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и методология изучения каталитических свойств соединений и кластеров золота. Совокупность научных положений диссертации можно квалифицировать как важное достижение в области микрогетерогенного катализа и решение крупной научной проблемы – установление механизмов каталитических реакций на поверхности золото-содержащих катализаторов, что необходимо для разработки и совершенствования новых технологий в химической промышленности и энергетике.

Заключение о возможности присуждения ученой степени. Оценивая диссертацию Пичугиной Дарьи Александровны в целом, следует отметить, что она актуальна, логически завершена, выполнена на современном научном уровне. По своей научной новизне, объему полученных результатов диссертационная работа Пичугиной Дарьи Александровны удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Д.А. Пичугина – заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия.

Заведующий лабораторией химической
физики Уфимского института химии РАН,
доктор химических наук, профессор
23 мая 2016 г.



(Хурсан С.Л.)

*Подпись зав. лабораторией химической физики УФИХ РАН
Хурсана Сергея Леонидовича заверяю*

Ученый секретарь УФИХ РАН,
доктор химических наук, профессор



(Валеев Ф.А.)