

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Пичугиной Дарьи Александровны  
"КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЙ  
МАЛЫХ МОЛЕКУЛ НА КЛАСТЕРАХ И КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА",  
представленной на соискание степени доктора химических наук по специальности  
02.00.04 – Физическая химия

Открытие М. Харутой во второй половине 1980-х годов неожиданно высокой активности катализаторов, содержащих частицы золота на оксидах переходных металлов в реакции окисления CO, положило начало "золотой лихорадке" в гетерогенном катализе. В настоящее время число работ – и экспериментальных, и теоретических – в области катализа на высокодисперсных частицах золота исчисляется тысячами и продолжает нарастать. Особое место среди этих работ принадлежит исследованиям кластеров золота, их химических, адсорбционных и каталитических свойств методами квантовой химии.

В настоящее время квантовая химия становится всё более мощным инструментом в исследовании структуры сложных объектов и механизмов химических превращений. С использованием подходов, развиваемых в рамках теории функционала плотности (ТФП, или DFT в англоязычной литературе) и мощной вычислительной техники стали доступны расчеты систем, содержащих большое число атомов тяжелых элементов – вплоть до последних членов Периодической системы.

Именно в этой области сосредоточены исследовательские интересы автора обсуждаемой диссертационной работы – Дарьи Александровны Пичугиной. Цель исследования сформулирована весьма широко – получить данные о строении кластеров и комплексов золота различного размера, их взаимодействии с широким набором малых молекул различных классов химических веществ, промоделировать ряд каталитических процессов с их участием. Это потребовало решения большого числа задач, некоторые из которых автором были поставлены впервые.

Среди поставленных и решенных в работе задач следует особо отметить разработку методического подхода к расчетам систем, содержащих такие тяжелые атомы, для которых существенным становится вклад релятивистских эффектов. Эта часть исследования подробно отражена в автореферате. Именно отработанный методический подход позволил получить и иные, более конкретные результаты, среди которых:

- установление связи между числом атомов, геометрией и устойчивостью кластеров Au<sub>n</sub>;
- выяснение влияния "подложки" – поверхности MgO (100) и ее состояния – на строение и стабилизацию кластеров Au<sub>12</sub>;
- расчет энергетических строения и характеристик комплексов различных молекул с кластерами золота;
- исследование энергетических профилей ряда процессов, которые могут катализировать кластеры золота.

При решении этих задач автором получен ряд результатов, имеющих важное значение для понимания размерных эффектов и влияния носителя при катализе нанесенными частицами золота различных химических реакций, в т.ч. каталитического гидрирования, изомеризации и функционализации углеводородов и др.

На каждом из перечисленных направлений автором получены результаты, которые можно отнести к значимым достижениям, и вносящие существенный вклад в данную область исследований.

Достоверность основных полученных результатов не вызывает сомнения и подтверждается использованием современных подходов и методов квантовой химии, а так-

же тем, что результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и международных научных изданиях и доложены на многочисленных научных форумах. Основополагающий вклад автора в проделанную работу также не вызывает сомнения.

При высокой оценке обсуждаемой работы в целом, по тексту автореферата имеется ряд замечаний как общего (см. пп. 1-3), так и более частного характера.

1. На стр. 15 имеется следующее утверждение: "*Сложность в установлении строения  $Au_n$  ( $n > 10$ ) обусловлена, с одной стороны, наличием большого числа изомеров для каждого  $n$ , а с другой стороны – зависимостью рассчитанной полной энергии изомера от квантово-химического метода и функционала*". Его следует считать совершенно справедливым и, по-видимому, можно обобщить и на другие случаи квантово-химических расчетов. Однако в тексте автореферата не удалось найти однозначного указания на то, была ли эта сложность преодолена в результате проделанной автором работы. И, если да, то как, а если нет, то как следует относиться к остающейся неопределенности.
2. На основании проведенных расчетов автор делает выводы о вероятных маршрутах ряда реакций. При этом вопросы реакционной способности в автореферате обсуждаются только на основании величин изменения энергии в реакциях и энергетических барьеров. Возможный вклад в скорости процессов энтропийных факторов и величины предэкспоненциальных множителей различных превращений в явном виде не обсуждаются. Более того, на с. 40 ясно сказано: "*Анализ кинетических факторов включал расчет энергий активации ...*". Однако, если в ходе превращения изменяется геометрия кластера, вклад энтропийной составляющей в реакционную способность может быть существенным.
3. В отношении результатов, полученных расчетным путем, автором используются выражения типа "*установлены центры ...*", "*установлен механизм ...*", который даже в случае экспериментальных исследований, проведенных с использованием комплекса физико-химических методов обычно следует употреблять с большой осторожностью. В данном же случае следует иметь в виду, во-первых, то, что далеко не все возможные варианты состава и геометрии кластеров, сорбированных и реакционных форм и пр., и пр. были и даже могут быть в принципе рассмотрены в расчетах, а во-вторых, собственное указание автора, обсуждавшееся выше в п. 1. Так что, по-видимому, следовало бы использовать иные выражения для представления результатов расчетных исследований.
4. Трудно согласиться с утверждением автора (с. 25): "*... до сих пор не сложилось четкое представление о том, какие факторы способствуют диссоциативной адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и образованию активного атомарного водорода*". Такие представления, безусловно, имеются и активно используются, например, при описании процессов каталитического гидрирования и при создании соответствующих катализаторов.
5. Сопоставление данных расчета активации молекулярного водорода для "свободных" кластеров золота с экспериментальными данными по системе Au/TiO<sub>2</sub> (с. 25) следует, по-видимому, считать не совсем удачным:
  - а. сам по себе носитель – TiO<sub>2</sub>, будучи узкозонным полупроводником, может оказывать существенное влияние как собственно на активацию водорода, так и на свойства нанесенных кластеров золота;
  - б. для величины энергии активации не указана размерность, так что не вполне понятно, как относиться к числу "36,4": например, если это кДж/моль, то величина очень маленькая, а если эВ/молек., то очень большая.
6. Вся часть работы, связанная с активацией метана, описана очень неопределенно. Говорится (с. 28) о его "координации" на вершине кластера золота, однако каким именно образом он координирован – непонятно. Не приводится величин энергии связывания, не

сказано, зависят ли они от геометрии и заряда кластера. Наконец, из текста автореферата непонятно, получены ли в разделе 4.2 какие-либо свидетельства о возможности эффективной функционализации метана в присутствии кластеров золота.

7. Как и в случае, описанном в п. 5, не вполне удачно сопоставление расчета теплоты адсорбции стирола на "свободном" кластере золота с экспериментом для системы Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: поскольку на кислотных центрах оксида алюминия возможно довольно прочное связывание как олефинов, так и ароматических соединений, для доказательства того, что измеренная в эксперименте величина (74 кДж/моль) относится именно к адсорбции на нанесенных кластерах золота, следовало бы привести также величину, измеренную на том же оксиде, но без золота.

8. На с. 34 приведена стадийная схема каталитического синтеза пероксида водорода. Совершенно очевидно, что это только один из возможных вариантов кинетической схемы, который не может считаться "полным" в том смысле, что на нем указаны все возможные промежуточные частицы и переходы между ними. Например, вполне возможна адсорбция молекулярного кислорода на кластере металла с предварительно адсорбированными молекулами и атомами водорода (одним или двумя). Более того, адсорбция одного из реагентов может увеличивать энергию связывания второго, например, ввиду различия их электроннодонорных и акцепторных способностей. Это еще раз подтверждает справедливость замечания, приведенного выше в п. 3.

9. Утверждение (с. 42) о том, что первой стадией олигомеризации (образования "зеленого масла") при гидрировании ацетилена является диссоциация С-Н связи в адсорбированном ацетилене, является по крайней мере сомнительным, т.к. олигомеризация может легко протекать за счет "раскрытия" кратных связей С-С без разрыва связи С-Н.

Имеющиеся замечания не меняют общего положительного впечатления от работы. Возможно, некоторые из них связаны с неизбежной краткостью изложения материала в автореферате.

Объем выполненных исследований, актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов для области каталитических процессов с участием золота показывают, что их совокупность можно квалифицировать как научное достижение. Таким образом, обсуждаемая диссертация является научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Д.А. Пичугина, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории гетерогенного катализа  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
д.х.н.



Синев Михаил Юрьевич

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина 4; тел. (495) 939-75-47;  
эл. почта: sinev@chph.ras.ru

"01" июня 2016 г.



Собственноручную подпись  
сотрудника Синева М.Ю.  
удостоверяю  
Секретарь Б. Мрыкина