

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Дарьи Александровны Пичугиной «Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых молекул на кластерах и комплексах золота», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Парадоксально, но еще 40 – 50 лет тому назад химия известного человечеству в течение нескольких тысячелетий золота оставалась изученной гораздо хуже, чем для плутония, продолжительность исследования химии которого насчитывает всего 75 лет. В какой-то мере этому способствовал тот факт, что золото является так называемым монетным металлом. По этой причине изучение вопросов, отличных от совершенствования добычи золота и его аффинажа, считалось малополезным расточительством. Ситуация стала постепенно изменяться с развитием нанохимии, как нового направления химической науки. В значительной степени это связано с открытием ряда полезных свойств кластеров золота. Среди них одним из наиболее интересных оказалась открытая Харутой, Кобаяси, Сано и Ямадой каталитическая активность наночастиц золота в отношении низкотемпературного окисления оксида углерода(II) кислородом воздуха. Дальнейшие исследования в этой области показали перспективность нанозолота в процессах каталитического восстановления оксидов азота, синтезе метанола, получении водорода из метанола и ряда углеводов, реализуемого в топливных ячейках. Кроме того, была показана роль подложки, на которую наносили наночастицы золота при получении гетерогенных катализаторов. Технические возможности современных физико-химических методов, используемых при изучении кластеров золота, в том числе и нанесенных на подложки, ограничены. В этом случае много информации о реакционной способности частиц, их строении и строении их переходных состояний можно получить при использовании мощно развивающегося в последние десятилетия метода квантовой химии.

Диссертационное исследование Д.А.Пичугиной посвящено изучению строения кластеров и комплексов золота, их адсорбционной и в более широком смысле реакционной способности по отношению к ряду малых молекул, в том числе, в реакциях функционализации. Кроме того, проведено исследование каталитических процессов в присутствии биметаллических кластеров золота и палладия, золота и серебра и золота и меди, а также кластеров золота, стабилизированных меркаптидными и фосфиновыми лигандами. Важным моментом работы является изучение взаимодействия кластеров золота Au₁₂ с регулярной и дефектной (имеющей кислородные вакансии) подложкой MgO. В качестве методов расчета электронной структуры и моделирования молекулярной динамики кластеров, комплексов золота и интермедиатов использовали метод теории функционала плотности с уточненной обменной моделью Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) в программах Priroda и NWChem. При расчетах учитывали релятивистские эффекты золота.

Установлена структура кластеров золота, роль второго атома металла в биметаллических кластерах, показан механизм активации молекул водорода, кислорода, некоторых алканов, алкенов и алкинов, соединений с тиольной группой. Важным вопросом, рассмотренным в автореферате, является моделирование каталитических процессов с

участием кластеров золота, в частности, синтеза пероксида водорода непосредственно из молекулярных H_2 и O_2 , активации и функционализации молекул метана, миграции двойной связи в бутене и аллилбензоле и селективном гидрировании ацетилен в этилен. Несколько особняком стоит успешно разрешенный в исследовании вопрос о природе связывания дицианоауратного(I) аниона с карбеноподобными центрами сорбентов, представляющих собой модель активированного угля. Однако она имеет важнейшее практическое применение, поскольку позволяет создавать новые высокоизбирательные сорбенты для золотодобывающей промышленности.

Судя по представленным в автореферате результатам, рассматриваемое диссертационное исследование Д.А.Пичугиной является полностью законченной работой. В отличие от множества квантовохимических работ сугубо теоретической направленности, в ней крайне удачно сопряжены теоретические результаты с их экспериментальной проверкой, а сами результаты представляют собой решение серьезных химических проблем, имеющих важное прикладное значение. Единственным замечанием к автореферату можно считать опечатку в тексте на стр. 22 (нижний абзац), в котором нужно сравнивать электронную плотность для $Au_{12}(2D)/MgO$ с $Au_{12}(3D)/MgO$.

Считаю, что рассмотренный в работе материал по научному уровню, глубине и качеству охвата полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 02.00.04 (физическая химия), а сама соискательница Пичугина Дарья Александровна достойна присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04.

Профессор, доктор химических наук (специальность 02.00.01),

Начальник Управления гидрометаллургии

АО «Полиметалл Инжиниринг»

Николай Владимирович

Воробьев-Десятовский

12 мая 2016 года

Подпись Н.В. Воробьева-Десятовского удостоверяю:

Главный специалист ОК АО «Полиметалл Инжиниринг»

(Т.А.Кузнецова)



Н.В.Воробьев-Десятовский

Адрес: 198216, Просп. Народного Ополчения, 2.

АО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург

e-mail: Vdesyatovsky@polymetal.spb.ru

моб. тел. +7 911 811 3867