

Отзыв

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

В последнее время активно развивается возможность управления химическими реакциями, катализируемыми наночастицами металлов и их оксидов. Одним из эффективных катализаторов такого рода являются нанокластеры золота, представляющие собой весьма разнообразное семейство нанообъектов, различающихся по размеру и строению и, как следствие, проявляющие каталитическую активность в широком наборе важных органических реакций. Несмотря на то, что способы получения нанокластеров золота заданной структуры и их каталитическая активность достаточно хорошо исследованы – механизм многих таких химических трансформаций остается мало изученным. Одной из проблем при его изучении является отсутствие прямых экспериментальных методик для изучения элементарных процессов, лежащих в основе катализа наночастицами. Применение современных квантово-химических методов исследования позволяет получить возможные схемы химических превращений, а также получить информацию для проведения мало затратного натурального опыта.

В связи с этим тема диссертационной работы Пичугиной Д.А., посвященной исследованию механизмов химических трансформаций малых молекул на кластерах и комплексах золота квантово-химическими методами, представляется актуальной. В этой работе методами теории функционала плотности проведено систематическое исследование структурных и зарядовых эффектов в важных процессах, катализируемых нанокластерами Au, среди которых, на мой взгляд, особое место занимают активация связи

C–H в метане и прямое получение пероксида водорода. Были изучены особенности взаимодействия поверхности нанокластеров Au_n с углеводородами, тиолами и простейшими окислителями и восстановителями (H_2 и O_2) – выявлен постадийный характер этих процессов и рассчитаны активационные параметры элементарных стадий реакций, определено влияние на активационные параметры типа каталитических центров на поверхности нанокластеров. Подробно изучено образование и гибель молекул пероксида водорода на смешанных золото-палладиевых катализаторах, а также адсорбция дицианоаурат-иона на активированном угле.

Необходимо отметить, что полученные в работе Пичугиной Д. А. теоретические оценки реакционной способности кластеров Au были использованы в экспериментальных исследованиях активации метана (проводились в Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка) и гидрирования алкинов (кафедра химической кинетики Московского государственного университета). Результаты моделирования адсорбции ионов $[Au(CN)_2]^-$ позволили разработать химические методы повышения извлечения золота из руды (ОАО «Полиметалл»). Перечисленные приложения указывают на высокую практическую значимость полученных в работе результатов.

По автореферату имеются следующие несущественные замечания:

1) Одна из предложенных автором моделей каталитического влияния золота включает две стадии: $R + Au_n \rightarrow R-Au_n$ – сорбция газообразного реагента на поверхности кластера (1); $R-Au_n \rightarrow Au_n + \text{продукты}$ – превращение в конечные продукты (2).

С точки зрения теории адсорбции, стадия (1) должна быть обратимой. Кроме того, в автореферате для некоторых реакций (например, (5) и (6)) получены очень небольшие значения энергии Гиббса, свидетельствующие в пользу обратимости.

Вопрос об обратимости - необратимости для этой работы, может быть, и является второстепенным, но он важен для кинетического анализа этой простой схемы для того, чтобы вычислить эффективную константу, характеризующую двухстадийный процесс.

2) Не указаны мультиплетности кластеров золота (только заряды).

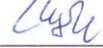
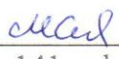
3) При расчете энергий Гиббса, скорее всего, учитывалась энергия нулевых колебаний. Но об этом не сказано в автореферате.

Замечания выше носят непринципиальный характер и не уменьшают общего высокого уровня проведенного диссертационного исследования.

По актуальности, объему выполненных исследований, достоверности результатов, научной новизне и практической значимости выводов диссертационная работа «Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых молекул на кластерах и комплексах золота», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (ред. от 21.04.2016). В диссертации решена важная фундаментальная проблема реакционной способности нанокластеров и комплексов золота, что является существенным вкладом в физическую химию каталитических процессов.

Автор диссертационной работы Пичугина Дарья Александровна достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

С.н.с. лаборатории математической химии
Института нефтехимии и катализа РАН,
д.ф.-м.н, специальность по защите
02.00.04 – Физическая химия

Губайдуллин Ирек Марсович  « 23 »  2016 г.
Адрес служебный: 450075, РБ, г.Уфа, проспект Октября 141, офис 21,
Телефон 8-347-284-35-44, email: irek.mars@mail.ru

Подпись Губайдуллиной И.М. Завербяю 
ученый секретарь ИНК РАН, к.х.н. А.Ю.Спивак

