

ОТЗЫВ

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

Значительное количество применяемых в настоящий момент катализаторов в нефтехимической промышленности являются бифункциональными и представляют собой металл, нанесённый на поверхность носителя. При этом содержание металла составляет менее 1 % масс, что определяет проявление тонких эффектов, к которым относят:

- размер нанесённых частиц металла («размерный эффект» первого рода);
- плотность распределения металлических частиц на поверхности неорганического носителя, определяемая средним расстоянием между ними («размерный эффект» второго рода);
- кристаллографическая структура металлических частиц, обусловленная вкладом элементов различных кристаллографических граней, дефектов, координации поверхностных атомов активного центра;
- степень взаимодействия нанесённых металлических частиц с кислотно-основными центрами неорганического носителя.

Несмотря на развитие техники для проведения физико-химических исследований нанесённых металлических систем, выделение влияния каждого из вышеуказанных эффектов на адсорбционные свойства нанесённых частиц металла является сложной задачей. Поэтому перспективным является применение методов квантовой химии для изучения строения и свойств нанесённых частиц металла нанометрового размера. Именно этому посвящена диссертационная работа Пичугиной Д.А., актуальность которой не вызывает сомнений.

Рецензируемая работа содержит решение задач установления:

- строения комплексов золота, моно- и биметаллических кластеров золота;
 - координации и зарядового состояния кластеров золота на поверхности MgO(100);
 - оптимального количества промотора в структуре кластеров золота;
- являющихся оптимальными для процессов прямого синтеза пероксида водорода из водорода и кислорода, функционализации метана, изомеризации бутена и аллилбензола, селективного гидрирования ацетилена в этилен, угольной технологии добычи золота.

Данные задачи решались с применением метода теории функционала плотности (ТФП) с функционалом PBE с использованием релятивистского основного псевдопотенциала SBK и в скалярно-релятивистском подходе с использованием гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта. Они позволили установить, что:

- для активации синтеза пероксида водорода из водорода и кислорода необходим атом палладия, окружённый атомами золота на грани Au₁₉Pd;
- перспективными системами функционализации метана являются комплексы золота: [Au(H₂O)₂Cl₂]⁺, [Au(acac)], Au₂₀O;
- активными центрами изомеризации аллилбензола являются Au^{δ+};
- наличие на поверхности треугольных фрагментов Au₃, способствующих образованию μ-комплексов C₂H₂, определяют высокую селективность гидрирования ацетилена в этилен;

- необходимость наличия карбеновых центров для закрепления комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на поверхности активированного угля.

Достоверность полученных данных не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных методов расчётов квантовой химии и хорошей корреляцией полученных результатов с экспериментальными данными.

В качестве замечаний и вопросов следует отметить:

- в представленной работе сопоставляются результаты квантовых расчётов и экспериментальных данных. Однако, реальные каталитические системы, как правило, характеризуются наличием широкого спектра зарядовых и структурных состояний нанесённых частиц. На основании этого в работе не обсуждается возможность активации исследуемых реакций другими структурными формами кластеров золота или их совокупностью;

- в работе приводятся данные по влиянию введения палладия на структуру кластера золота и его адсорбционные свойства и делаются выводы о его промотирующем влиянии. Однако, и сам палладий может принимать активное участие в рассматриваемых реакциях. Поэтому, вероятно, для более детального анализа выявления промотирующего влияния палладия или суммарного действия двух металлов (золота и палладия) в работе можно было бы исследовать нанесённые палладиевые системы.

Вероятно, ответы на данные вопросы можно найти в диссертации. При этом они не снижают общего положительного впечатления от работы, которая является законченным систематическим исследованием в области исследования методами квантовой химии свойств соединений золота, с формированием корреляции состав - структура - свойства и прогнозированием их реакционной способности, что имеет высокую значимость для развития нефтехимических и энергосберегающих технологий.

Диссертационная работа Пичугиной Д.А. по своей актуальности, научной новизне, уровню и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемых ВАК к докторским диссертациям, а её автор, Пичугина Дарья Александровна, несомненно, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный сотрудник отдела
физической химии Химического
института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУВО КФУ, к.х.н.

 Ильясов Ильдар Равилевич

02.06.2016г.

Ильясов Ильдар Равилевич, к.х.н. по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ
Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская д.18
Химический институт им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный
университет»
Тел./факс: (843) 2-315-346
Электронная почта: ilildar@yandex.ru

