

Отзыв

на автореферат диссертации Польшинской Юлии Геннадьевны «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропилена на кластерах серебра», представленной на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям

02.00.04 – физическая химия, 02.00.17 – математическая и квантовая химия


Диссертационная работа Польшинской Ю.Г. посвящена теоретическому исследованию реакции эпоксидирования пропилена. Актуальность работы не вызывает сомнений. Как известно, оксид пропилена является ценным продуктом органического синтеза, используемым как сырье для целого ряда крупнотоннажных химических производств. Ежегодный объем мирового производства оксида пропилена превышает 7 млн. тонн. Используемые на сегодняшний день технологии получения оксида пропилена имеют существенные недостатки и требуют разработки альтернативных путей его производства. Наиболее перспективным путем решения данной проблемы считается разработка технологий парциального окисления пропилена молекулярным кислородом на серебряных катализаторах. Данный подход основывается на том, что уникальным катализатором эпоксидирования этилена является металлическое серебро, и, следовательно, обе реакции могут с высокой скоростью и селективностью протекать на частицах серебра по сходному механизму.

Работа выполнена на высоком методическом уровне. Автором проведен тщательный анализ полученных результатов и их сравнение с литературными данными. Важная и, на мой взгляд, наиболее ценная часть работы посвящена исследованию процесса адсорбции кислорода на серебряном кластере Ag_{20} . Автору удалось рассчитать энергетическую диаграмму реакции между кластером Ag_{20} и O_2 , включающую триплетные и синглетные пути диссоциации кислорода. В тоже время, автор рассматривает две молекулярные формы адсорбции кислорода и лишь одну атомарную форму кислорода. Данный факт не согласуется с современными представлениями о механизме парциального окисления этилена и пропилена. Считается, что для протекания эпоксидирования этилена на серебре необходимы две формы атомарно адсорбированного кислорода - «электрофильного» и «нуклеофильного», отличающихся «зарядовым» состоянием (см. работы В.И. Бухтиярова и Р. Шлегля). В цитируемой автором работе [17], в реакции эпоксидирования пропилена также предполагается участие двух форм кислорода. С этой точки зрения определенный интерес представляет рассмотрение вопроса о возможности образования двух форм атомарно адсорбированного кислорода на поверхности кластеров серебра. Из текста автореферата не ясно, наблюдались ли отличия в зарядовом состоянии адсорбированного кислорода.

Указанные замечания носят непринципиальный характер и не снижают ценности выводов и положений, которые выносятся на защиту. Текст автореферата позволяет хорошо понять содержание проделанной работы. Новизна полученных в работе результатов, а также их достоверность не вызывают сомнений. Работа

отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Полынская Юлия Геннадьевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

1 ноября 2016 года

Кандидат физико-математических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия)
Заведующий лабораторией спектральных методов
Института катализа СО РАН  Каичев Василий Васильевич

630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 3269-774
E-mail: yvk@catalysis.ru
ФГБУН Институт катализа СО РАН

Подписи В.В. Каичева заверяю:
Ученый секретарь Института катализа СО РАН
доктор химических наук  Козлов Денис Владимирович

