

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу

Пичугиной Дарьи Александровны

«Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых молекул на кластерах и комплексах золота»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы.

Перспективное направление изучения строения и свойств атомных кластеров связано с применением методов квантовой химии. В последнее время благодаря развитию компьютерной техники и новых методов расчета прикладная квантовая химия стала информативным инструментом для решения практических задач в различных областях химии, включая катализ. При этом появляется возможность исследовать реакцию на атомном уровне, что особенно актуально для атомных кластеров и наночастиц. Применительно к кластерам и соединениям золота существует ряд нерешенных фундаментальных проблем, ограничивающих применение квантово-химических методов для их исследования. В частности, важно определить оптимальный способ учета релятивистских эффектов при использовании теории функционала плотности, предложить методику выбора модели активного центра золотосодержащего катализатора, разработать подходы, позволяющие исследовать механизм реакций и строение соответствующих переходных состояний. С учетом вышеизложенного, тематика диссертационной работы Д.А. Пичугиной является, несомненно, актуальной как с научной, так и практической точки зрения. Представленная работа нацелена на исследование строения и свойств кластеров золота и позволила в едином подходе на кластерных моделях описать активацию тестовых молекул и механизм реакций, представляющих интерес для нефтехимических и энергосберегающих технологий.

Структура работы и основные результаты.

Диссертация Пичугиной Д.А. представлена 286 страницами, содержит 37-ть таблиц, 113-ть рисунков и 589-ть наименований цитируемой литературы.

Во введении четко обоснована актуальность применения квантово-химических методов для изучения строения, химических и каталитических свойств кластеров золота, перечислены объекты исследования и процессы, сформулированы основные цели и задачи

исследования, подробно отражен уровень новизны и практическая значимость полученных результатов, включая личный вклад автора.

В первой главе приводится обзор литературы, состоящий из пяти частей и заключения. В соответствии с основным направлением работы автор обсуждает особенности описания молекулярных систем на основе соединений переходных металлов методом ТФП, анализирует имеющиеся в литературе данные о химических свойствах кластеров золота, механизме их взаимодействия с молекулярным водородом, кислородом, углеводородами, органическими тиолами, детально рассматривает современные представления о механизмах каталитического получения H_2O_2 , селективного гидрирования непредельных соединений и функционализации CH_4 . Большой массив теоретических данных систематизирован по Au_n , биметаллическим кластерам Au_nX_m ($X=Pd, Ag, Cu$), нанесенным системам $Au_n/MgO(100)$. В целом представленный обзор в полной мере иллюстрирует современное состояние проблемы и корректно обосновывает цели, объекты и задачи работы.

Во второй главе приводится характеристика и параметры используемого подхода. Автором описана методика моделирования адсорбционных и каталитических процессов в кластерном подходе. Приводятся результаты тестирования различных квантово-химических методов в контексте описания строения и энергетических величин молекул Au_2 , AuX ($X=O, H, S, Pd, Ag$), O_2 , H_2 , углеводородов и тиолов, а также термодинамических и кинетических данных для реакций с их участием. Убедительно показано, что используемый в работе метод ТФП с функционалом PBE при учете релятивистских эффектов в рамках эффективного гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта подходит для решения в кластерном подходе поставленных задач.

В следующем разделе главы II обсуждаются полученные результаты о строении комплексов $Au(I)$ и $Au(III)$, кластеров $[(AuPH_3)_3O]^+$, $[(AuPH_3)_6O_2]^{2+}$, $Au_{18}(SCH_3)_{16}$, Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20, 32$; $q=0, \pm 1$), $Au_{12}/MgO(100)$ – модельных соединений для исследования адсорбционных и каталитических процессов. В частности показано, что в качестве модели двухслойной частицы можно рассмотреть 3D изомер Au_{10} . Влияние нежесткой структуры частицы на адсорбцию и химические свойства позволяет проследить Au_{12} . Рассматривая активацию участников реакции и механизм процесса на атомах золота, образующих вершину, ребро или грань тетраэдрического Au_{20} можно установить структурные особенности реакции. Проведенное автором теоретическое исследование показало, что в первом приближении, влияние допированного металла или носителя на строение и электронные свойства частицы золота можно учесть рассмотрением Au_n , имеющих 3D строение или ненулевой заряд, что позволит избежать трудоемких расчетов в

периодических условиях, необходимых для исследования кластеров, стабилизированных на поверхности носителя. Представленная в данной главе информация свидетельствует о высоком теоретическом уровне представленных в диссертационной работе результатов, выполненных с использованием современных квантово-химических методов на обоснованных моделях.

Третья глава диссертации посвящена изложению результатов исследования взаимодействия малых молекул с кластерами золота различного строения, состава и заряда с целью определения факторов и механизма взаимодействия. Глава систематизирована в соответствии с рассматриваемой молекулой: молекулярный водород, кислород, углеводороды различного строения, органические тиолы. Отдельный раздел отведен рассмотрению механизма связывания аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с карбенами, представляющий основную стадию промышленного выделения золота из растворов и пульп сорбционным методом.

В четвертой главе приведен результат моделирования каталитических процессов с участием комплексов и кластеров золота. Автор детально рассмотрел реакцию образования H_2O_2 из водорода и кислорода на Au_n и Au_{n-1}Pd . Приводятся результаты поиска соединения золота, способного активировать C-H связь в метане, необходимую для его дальнейшей функционализации в мягких условиях. Проведено моделирование практически важных процессов с участием углеводородов: селективное гидрирование C_2H_2 , миграция двойной связи в алкенах в присутствии кластеров золота. Объем полученных данных весьма значителен, о чем свидетельствует количество публикаций автора в ведущих российских и международных научных журналах. Среди полученных в диссертационной работе результатов, следует выделить некоторые, представляющие наибольшее практическое значение.

К таким результатам можно отнести:

1. Установление механизма взаимодействия O_2 , H_2 , HSR, C_xH_y с кластерами золота различного состава и строения и определение взаимосвязи энергии связи в комплексе со строением и зарядом кластера. Сопоставление рассчитанных данных с результатами газохроматографических исследований адсорбции углеводородов на композите $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило предсказать строение центра селективного связывания углеводородов определенного класса. Впервые установлен «эстафетный» механизм разрыва связи S-H в органических тиолах, происходящий при взаимодействии двух молекул CH_3SH с тетраэдрическим кластером Au_{20} . Показана возможность применения квантово-химического моделирования для интерпретации результатов разделения замещенных пиридинов на золотосодержащих сорбентах в режиме обращенной жидкостной

хроматографии. Полученная теоретическая информация о механизме взаимодействия кластеров золота с серосодержащими органическими веществами способствовала разработке новой методологии получения наночастиц золота методами координационной химии.

2. Установление механизма взаимодействия аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ с алифатическими и ароматическими карбенами. Полученная информация способствовала разработке инновационных способов извлечения золота из растворов и пульп сорбционным методом.

3. Новые термодинамические и кинетические данные для стадий прямого получения H_2O_2 из водорода и кислорода в присутствии Au_n и Au_{n-1}Pd ($n=2, 8, 20, 32$). Систематический анализ влияния координационного числа атомов Au и Pd, образующих активный центр, на изменение энергии и энергетические барьеры стадий образования и диссоциации H_2O_2 , определяющих активность и селективность процесса, проведен впервые.

4. Значения энергии активации разрыва связи C–H в метане в присутствии комплексов и кластеров золота полезны для создания катализатора функционализации метана. Полученные результаты нашли подтверждение при экспериментальном исследовании активации метана в химической системе Au-рутин.

5. Механизм селективного гидрирования C_2H_2 в присутствии C_2H_4 на Au_{12} , установлено строение центров, обеспечивающих селективную адсорбцию C_2H_2 за счет образования μ -комплексов.

К недостаткам работы можно отнести следующее:

1. Литературный обзор диссертации достаточно полно отражает существующее в настоящее состояние работ в описываемой области. Однако, на мой взгляд, литобзору не хватает критичности – нужно отражать не только достижения и результаты по каждому разделу, но и отмечать существующие проблемы, недостатки, противоречивые и спорные моменты. Это было бы логичным обоснованием цели и задач настоящей работы.
2. При описании полученных результатов автор также широко цитирует литературные данные. Это хорошо, однако в некоторых случаях трудно отделить, что получено автором, а что уже известно в литературе.
3. Автор отмечает, что, в отличие от Au^+ , для комплексных соединений однозарядных ионов меди и серебра характерно координационное число 4. Это не так – для всех комплексов однозарядных ионов металлов IB подгруппы характерно к.ч. 2.

4. При расчете наиболее стабильных кластеров золота необходимо иметь в виду, что далеко не все наночастицы золота, присутствующие в катализаторе, являются активными, многие из них являются просто «свидетелями» процесса, что неоднократно отмечалось в литературе. И совсем не факт, что наиболее термодинамически стабильные структуры проявляют максимальную каталитическую активность.
5. Очень важно, что автор, наряду с другими факторами, учитывает и влияние носителя (MgO) на кластеры золота. Однако известно, что наиболее эффективными носителями золотых катализаторов являются оксиды металлов переменной валентности – Fe₂O₃, TiO₂, CeO₂ и др. Эти оксиды претерпевают существенные изменения, как в процессе приготовления, так и реакции. Поэтому учесть их влияние при теоретических расчетах весьма затруднительно.
6. При расчете влияния носителя на структуру и электронное состояние золотых кластеров автор предполагает, что состояние всех атомов металла, контактирующих с носителем, примерно одинаково. Однако известно, что наиболее активными являются атомы и ионы золота по периметру наночастиц.

Однако, несмотря на отмеченные замечания с точки зрения каталитика-практика, нужно также принять во внимание, что большинство этих замечаний связано не с недоработками автора, а с общим уровнем развития квантовохимической теории, которая пока, к сожалению, не позволяет точно рассчитывать влияние всего многообразия факторов, характерных для сложных каталитических систем и процессов. Но с каждым годом дистанция между теоретическими расчетными работами и практикой реальных каталитических процессов сокращается, и работы, подобные данной диссертации, очень способствуют этому процессу сближения.

Рекомендации по использованию результатов диссертации:

Полученные результаты могут быть использованы для создания новых каталитических систем на основе золота для процессов окисления и гидрирования углеводородов, получения пероксида водорода из водорода и кислорода (Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН; Институт нефтехимии и катализа РАН, Институт проблем химической физики РАН). Результаты работы могут быть использованы для направленного получения кластеров золота с заданными свойствами (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС») и разработке инновационных технологий выделения золота из растворов сорбционным методом (ОАО «Полюс Золото», ЗАО «ГК «Петропавловск», ОАО «Полиметалл»).

Диссертационная работа Пичугиной Д.А. «Квантово-химическое моделирование активации и превращений малых молекул на кластерах и комплексах золота» представляет собой обширное законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком теоретическом уровне. Достоверность результатов обеспечена использованием современных квантово-химических методов, масштабного тестирования, сравнением полученных результатов с экспериментальными данными. Сделанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы. Автором проведено глубокое исследование механизма взаимодействий малых молекул с кластерами золота, имеющими размер до 1 нм, и сделанные выводы можно рассматривать как существенный вклад в гетерогенных катализ и нанохимию. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключения вполне обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, в редакции от 21.04.2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор – Пичугина Дарья Александровна – заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Дата 16.05.2016

Доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор,
заведующий кафедрой физической и аналитической
химии федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»



Пестряков Алексей Николаевич

Телефон и электронный адрес: +7(3822)60-61-17, pestryakov@tpu.ru, <http://www.tpu.ru>

Почтовый адрес организации: 634050, г. Томск, ул. Проспект Ленина, дом 30

Подпись профессора А.Н.Пестрякова подлинную

и.о.

Учёный секретарь Учёного совета



О.А.Ананьева

(*И.В. Мирова*)