

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. Борескова**

**Сибирского отделения
Российской академии наук**
(ИК СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск
просп. Академика Лаврентьева, д.5
Телефон: (383) 330-67-71; 330-87-67
Телефакс: (383) 330-83-56; 330-80-56

E-mail: VIC@catalysis.ru
<http://catalysis.ru>
ОКПО 03533913

ИНН 5408100177, КПП 540801001

31.05.2016 г. № 15324/1-2171/473

На № _____ от _____

Председателю совета по защите
диссертации на соискание ученой
степени доктора наук Д 501.001.90,
на базе МГУ имени М.В. Ломоносова,

Академику РАН Лунину Валерию
Васильевичу

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,
д. 1, стр. 3, химический факультет

Уважаемый Валерий Васильевич!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии науки направляет Вам отзыв Ведущей организации на диссертационную работу Пичугиной Дарьи Александровны на тему «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.

Приложение: отзыв (2 экз.) — 8 л.

Директор Института, чл.-корр. РАН

исп: В.В. Каичев
тел: +7 383 3269-774
e-mail: vvk@catalysis.ru



В.И. Бухтияров

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН «Институт катализа
им. К.Г. Борескова СО РАН»

член-корреспондент РАН, д.х.н.

В.И. Бухтияров

26 мая 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

Института катализа им. К.Г. Борескова СО РАН

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.

В течение последнего десятилетия наблюдается повышенный интерес к разработке каталитических систем, в которых активный компонент представлен металлическими частицами, насчитывающими всего по нескольку атомов металла, нанесенными на оксидную подложку. По своим каталитическим свойствам такие малые субнаноразмерные (т.е. размером менее 1 нм) кластеры во многих случаях значительно превосходят не только монокристаллические поверхности, но и наноразмерные частицы. При этом каталитическая активность может существенным образом зависеть как от числа атомов в кластере, так и от характера взаимодействия металлической частицы с подложкой. В условиях недостатка детальных экспериментальных данных ценная информация о структуре активных центров может быть получена путем проведения прецизионных квантово-химических расчетов. В этой связи высокую актуальность имеет поставленная в диссертации Д.А.

Пичугиной задача квантово-химического моделирования химических превращений на млых кластерах и комплексах золота.

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 на 286 страницах, содержит 37 таблиц, 113 рисунков и 589 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 функционала плотности (ФП), 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 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cu}$), нанесенным системам $\text{Au}_n/\text{MgO}(100)$. 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 ($\text{X}=\text{O}, \text{H}, \text{S}, \text{Pd}, \text{Ag}$), 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 ФП с функционалом РВЕ при учете релятивистских эффектов в рамках эффективного гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта подходит для решения в кластерном подходе поставленных задач.

В следующем разделе главы 2 обсуждаются полученные результаты о строении комплексов Au(I) и Au(III) , кластеров $[(\text{AuPH}_3)_3\text{O}]^+$, $[(\text{AuPH}_3)_6\text{O}_2]^{2+}$, $\text{Au}_{18}(\text{SCH}_3)_{16}$, Au_n^q ($n=8, 10, 12, 20, 32$; $q=0, \pm 1$), $\text{Au}_{12}/\text{MgO}(100)$ – модельных соединений для исследования адсорбционных и каталитических процессов. В частности показано, что в качестве модели двухслойной частицы можно рассмотреть 3D изомер Au_{10} . С другой стороны, влияние нежесткой структуры частицы на адсорбцию и химические свойства прослеживается на примере кластера 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 при рассмотрении кластеров Au_n , имеющих 3D строение или ненулевой заряд, что позволяет избежать трудоемких расчетов с периодическими граничными условиями, 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 частицах Au_n и Au_{n-1}Pd . Приводятся результаты поиска соединений золота, способных активировать С-Н 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 материалов диссертационной работы следует выделить целый ряд полученных автором результатов, представляющих наибольшее практическое значение:

1. Установлен механизм 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. Выяснен механизм 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. Получены новые термодинамические и кинетические данные для стадий прямого получения H_2O_2 из водорода и кислорода в присутствии наночастиц Au_n и Au_{n-1}Pd ($n=2, 8, 20, 32$). Впервые проведён 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.

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

5. Выяснен 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.

Метод функционала плотности, избранный в работе в качестве основного расчетного метода, зарекомендовал себя в течение последних полутора десятилетий в качестве достаточно надежного подхода, обладающего высокой предсказательной способностью в исследованиях металлических частиц на оксидных поверхностях. На всех этапах работы, автор проводит сравнение рассчитанных теоретических значений с имеющимися экспериментальными данными, что обеспечивает высокую надежность полученных результатов.

Отмечая в целом высокий уровень работы, следует сделать следующие замечания:

1. В обзоре литературе на с. 46 автор указывает на трудности моделирования в рамках периодического подхода заряженных кислородных вакансий на поверхности MgO. Здесь необходимо отметить, что для расчётов дефектных структур на MgO хорошо разработаны и успешно применяются гибридные теоретические схемы, комбинирующие методы квантовой механики для описания выделенного активного центра (кластера) с методами молекулярной механики для моделирования кристаллического окружения. Такие схемы свободны от недостатков методов, использующих периодическую ячейку, при описании заряженных систем.

2. При обсуждении результатов моделирования кластеров Au, нанесённых на поверхность MgO (с. 126), указана плотность дефектов на см^2 , однако не приведены данные об элементарной ячейке, применяемой в расчётах, что затрудняет понимание теоретической модели, использованной автором.

3. В обсуждении тестовых расчётов энергии связи в двухатомной молекуле Au_2 (с. 98-99) не указано, сделана ли автором поправка на энергию суперпозиции базиса, учёт которой необходим в тестовых расчётах.

4. При обсуждении свойств малых кластеров золота недостаточное внимание в работе уделено размерным эффектам. В частности, остаётся неясным каким образом свойства рассматриваемых в работе кластеров, насчитывающих до 32 атомов Au, могут соотноситься со свойствами более крупных наночастиц, состоящих из сотен атомов.

5. В работе не обсуждается вопрос о наличии спиновой плотности на кислородных центрах, образующихся на кластерах золота (глава 4). Между тем, этот вопрос представляет большой интерес в связи с реакционной способностью этих центров.

6. Примечателен результат расчётов взаимодействия метана с атомарным кислородом в двух адсорбционных позициях на пирамидальном кластере золота (с. 216). Наиболее стабильная позиция соответствует адсорбции на ребре кластера. Встраивание кислорода в метан из этой

позиции проходит с барьером 94 кДж/моль. Позиция на вершине пирамиды на 120 кДж/моль менее выгодна, но именно из этой позиции процесс проходит без барьера. В диссертации не обсуждается вопрос, может ли такая активная форма кислорода на вершине возникнуть при диссоциативной хемосорбции молекулы кислорода при энергии диссоциации O₂ порядка 480 кДж/моль.

Сделанные замечания носят в основном рекомендательный характер и не влияют на основные результаты и выводы диссертации.

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»).

Полученные результаты использовались при создании учебных задач, которые включены в практикум по физической химии для студентов Химического факультета МГУ.

Заключение:

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Д. А. Пичугиной «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. В диссертационной работе Д. А. Пичугиной успешно решена проблема прецизионного моделирования взаимодействия малых (субнаноразмерных) кластеров золота с молекулами простых адсорбатов. Достоверность результатов обеспечена использованием современных квантово-химических методов, масштабного тестирования, сравнением полученных результатов с

экспериментальными данными. 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 в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор – Пичугина Дарья Александровна – заслуживает присуждения ей степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на Проблемном семинаре института Катализа им. К.Г. Борескова, состоявшемся 30 марта 2016 года под председательством заместителя директора ИК СО РАН д.х.н. О.Н. Мартыянова с участием 12 докторов и 17 кандидатов наук (протокол № 1 от 30 марта 2016 года).

Заведующий лабораторией квантовой химии ИК СО РАН,

д.х.н.



И. Л. Зильберберг