

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Полинской Юлии Геннадьевны «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.17 – математическая и квантовая химия

Тема диссертационного исследования Полинской Юлии Геннадьевны очень актуальна, так как посвящена теоретическому изучению процесса получения одного из важнейших продуктов химической промышленности (оксида пропилена). Полученные результаты можно использовать для оптимизации процесса окисления пропена молекулярным кислородом в присутствии кластеров серебра с целью повышения выхода целевого продукта путем учета влияния размера, состава, структуры и электронного строения кластеров на ключевые стадии процесса.

Из материала автореферата следует, что представленная теоретическая работа существенно обновляет и углубляет научное знание относительно процесса образования оксида пропилена в присутствии наночастиц серебра, так как на данный момент отсутствуют надежные экспериментальные данные о влиянии размера и особенностей морфологии наночастиц серебра на механизм реакции. Несмотря на большое количество теоретических работ до конца не выяснено, как строение катализатора влияет на основные и побочные стадии реакции окисления пропена. Все эти вопросы были детально проанализированы автором в диссертационной работе. Было установлено строение и рассчитаны физико-химические свойства кластеров  $Ag_n$  ( $n = 8, 20$ ),  $Ag_{19}Au$  и  $Ag_{16}Au_4$ . Впервые проведено моделирование синглетного и триплетного путей диссоциации  $O_2$  на кластерах  $Ag_{20}$  и  $Ag_{19}Au$ , установлено влияние электронного и геометрического строения кластеров на энергию активации диссоциации  $O_2$ , а также установлен механизм реакции окисления пропена до оксида пропилена и аллильного радикала, предсказана структура активного центра кластеров серебра. Важно, что автор рассмотрел механизм образования побочного продукта – аллильного радикала, который оказался менее энергетически выгоден, что подтверждает селективность данной реакции в присутствии  $Ag_{20}$ . Результаты получены с использованием надёжного современного квантово-химического метода и являются новыми научными знаниями в данной области.

Автором тщательно протестирован метод исследования (метод теории функционала плотности с функционалом PBE с использованием полноэлектронного лямбда-базиса) и показано, что данный подход может быть успешно применен для описания строения и физико-химических свойств кластеров серебра, а также расчета энергий активации реакций с их участием. Получено, что энергетические и структурные характеристики рассчитанных соединений хорошо согласуются с данными других теоретических работ и экспериментальными данными, что также подтверждает достоверность полученных результатов.

Выбранная диссертантом тема представляет большой интерес не только для специалистов в данной области знаний, а также для большинства других исследователей с практикой и теоретической точек зрения. Теоретические результаты позволяют оценить влияние геометрического и электронного строения кластеров серебра, а также структуры активного центра на ключевые стадии реакции окисления пропена молекулярным кислородом и могут способствовать созданию на практике селективных катализаторов на основе наночастиц серебра, а также учитываться в других теоретических работах, касающихся процессов окисления углеводородов на кластерах переходных металлов. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень журналов ВАК РФ, 8 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Теоретическое исследование и интерпретация полученных данных выполнены на высоком научном уровне. Автореферат написан логично, доказательно, ясным научным языком. В качестве **замечаний** отмечаю следующее:

1. В автореферате на странице 13 и на странице 15 рисунки с разным содержанием и разными названиями, но под одним номером – «Рисунок 4». Хотя из контекста и названий рисунков, в принципе, понятно на какой именно из двух «Рисунков 4» надо обращать внимание.
2. В таблице 2 на странице 14 величины изменений энергии в реакции  $Ag_{20} + O_2 = Ag_{20}O_2$  равны –31 и –42 кДж/моль при образования триплетных комплексов типов **A** и **B** соответственно. А на энергетической диаграмме (рисунок 5, страница 16) триплетный путь диссоциации молекулы



O<sub>2</sub> начинается с комплекса <sup>3</sup>R<sub>1</sub> (т.е. комплекса Ag<sub>20</sub>O<sub>2</sub> типа А), энергия которого составляет –23 кДж/моль относительно системы Ag<sub>20</sub>+O<sub>2</sub>. Это другой изомер типа А? Если да, то тогда из автореферата непонятно, почему расчет общей затраты энергии на диссоциацию молекулы O<sub>2</sub> ведется относительно менее стабильного изомера Ag<sub>20</sub>O<sub>2</sub> и чем структурно он отличается от других изомеров.

3. В автореферате не приведены данные по моделированию взаимодействия O<sub>2</sub> с поверхностью Ag(100), хотя упомянуто (на страницах 9 и 13), что такие расчёты были сделаны автором. Хорошо было бы сравнить рассчитанные методом РВЕ значения энергий адсорбции O<sub>2</sub> по разным типам на поверхности Ag(100), если они есть, с аналогичными величинами для реакций O<sub>2</sub> с кластерами серебра.

4. В выводе 5 говорится о снижении значений энергий активации образования оксида пропилена и аллильного радикала при замене Ag<sub>20</sub> на Ag<sub>19</sub>Au. Здесь желательнее уточнить, что введение гетероатома также не способствует селективному протеканию реакции (это следует из величин энергий активации 56 и 39 кДж/моль для получения оксида пропилена и аллильного радикала соответственно, страница 23 автореферата), что отмечено в основном тексте автореферата, но нет в выводах. Учитывая этот факт, снижение энергетических барьеров не является показателем преимущества реакции, которая протекает в присутствии кластера Ag<sub>19</sub>Au не селективно в отношении образования оксида пропилена.

Указанные замечания не снижают общей ценности диссертационной работы и не влияют на главные результаты.

Автореферат диссертации Полинской Ю.Г. дает представление об авторе исследования, как о подготовленном, квалифицированном специалисте, способном решать сложные научные задачи. Отмечая несомненную актуальность и новизну результатов диссертационного исследования Полинской Ю.Г., успешное решение соискателем поставленных задач на высоком теоретическом уровне с использованием надежного современного квантово-химического подхода, а также теоретическую и практическую значимость исследования, считаю, что диссертационная работа «Квантово-химическое моделирование реакции окисления пропена на кластерах серебра» отвечает всем требованиям ВАК, включая п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года в редакции от 21.04.2016 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Полинская Юлия Геннадьевна, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.17 – математическая и квантовая химия.**

к.х.н. (02.00.04 – физическая химия)

Научный сотрудник

Лаборатории Комплексных катализаторов

Отдела Кинетики и катализа

ФГБУН Института проблем химической физики РАН

Никитенко Наталья Геннадьевна

Контактная информация:

Адрес: 142432, Московская область,

Ногинский район, город Черноголовка,

проспект академика Семенова, 1.

Тел. 8(496)5221763

E-mail: ng\_nikitenko@mail.ru

Дата 7.11.2016

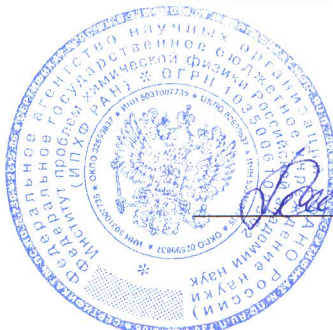
Никитенко / Н.Г. Никитенко

Подпись Никитенко Н.Г.

**ЗАВЕРЯЮ**

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Б.Л. Психа / Б.Л. Психа