

ОТЗЫВ

официального оппонента Никитенко Натальи Геннадьевны
по диссертационной работе Бандуриста Павла Сергеевича
на тему: «Влияние допирования кластеров золота и меди,
стабилизированных лигандами, на окисление СО и активацию метана»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации. В настоящее время успешно используются вычислительные методы квантовой химии для теоретического исследования сложных химических реакций на молекулярном уровне, что способствует пониманию строения соединений, механизмов реакций, а также повышению эффективности процессов на практике, путем предварительного моделирования различных способов их улучшения. Диссертация Бандуриста П.С. посвящена квантово-химическому исследованию структуры моно- и биметаллических кластеров, стабилизированных лигандами, и теоретическому моделированию с их участием важных и экологически значимых процессов окисления СО и активации CH_4 в мягких условиях. Использование в катализе кластеров металлов с лигандами, ценно тем, что они стабильны, имеют точный состав и строение. Но часто необходима их предварительная активация, что приводит к удалению лигандов и разрушению кластеров. Для решения проблемы сохранения стабильности и эффективности таких катализаторов без разрушения лигандной оболочки, автор диссертации предлагает использовать подход, основанный на допировании кластеров другими металлами. Это направление является очень перспективным, биметаллические частицы успешно используются в катализе. Также в работе показано влияние определенных лигандов на каталитическую активность кластеров металлов. В литературе недостаточно информации по этим проблемам, не хватает фундаментальных знаний о строении активных центров металлических катализаторов и механизмах их действия. В диссертации предлагаются оригинальные пути решения научных задач в области применения кластеров металлов в качестве катализаторов. Таким образом, тема работы является актуальной.

Степень обоснованности, новизна и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций. Автором проведен критический анализ российской и зарубежной научной литературы по теме работы. Проведен выбор модельных систем для исследования на основе экспериментально изученных кластеров меди и золота. Соискатель провел расчет строения ранее неизученных кластеров состава: $\text{CuAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{AgAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{CuAu}_{14}(\text{SCH}_3)_{13}$, Cu_{12}O_6 , $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$, $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_6$. Проанализированы все возможные изомерные структуры, сравнена их энергия и выявлены наиболее энергетически стабильные кластеры. Рассмотрены все активные каталитические центры, на которых могут протекать процессы активации CH_4 и окисления CO , установлены наиболее вероятные из них.

Автор тщательно продумал выбор объектов исследования. Каталитические процессы, рассмотренные в работе, протекают на разных активных центрах: метан активируется на никелевых центрах, CO окисляется на медных центрах. Автор сумел их объединить в одной работе, выбрав такие объекты исследования, которые учитывают особенности обеих систем. Так, для окисления CO использовались сульфидные кластеры меди с фосфиновыми лигандами, и те же кластеры, но допированные атомами Ni , а также модифицированные заменой S на O , использовались для рассмотрения процесса активации метана. В обоих случаях рассматривалось влияние присутствия фосфиновых лигандов на процесс. Основываясь на данных из литературы о высокой каталитической активности биметаллических частиц Au-Cu и Au-Ag , автор рассмотрел допирование медью и серебром известные стабильные тиолатные кластеры золота, смоделировал на кластерах Au-Cu реакцию окисления CO . Выбранные объекты исследования позволили сохранить время для расчета кластеров с разными активными центрами и расширить возможную область их применения.

Результаты, полученные по механизмам реакций, также тщательно проанализированы и обоснованы. Проведено исследование разрыва связи C-H в метане на атоме Ni в сульфидных и оксидных кластерах Cu-Ni с фосфиновыми лигандами и без них, определено влияние состава кластеров на их реакционную способность. Показано, что только оксидный биметаллический кластер меди с

низким содержанием Ni и без фосфиновых лигандов может быть использован для активации метана в мягких условиях. Этот вывод сделан на основании понижения энергии относительно реагентов при образовании продукта и полученной допустимой величины энергии активации (было проведено ее сравнение с величинами энергетических барьеров для разрыва связи C–H в метане на биметаллических поверхностях и кластерах Cu-Ni из других работ). А реакции метана с другими кластерами протекают со значительно более высокими энергетическими барьерами и термодинамическими затратами на образование продуктов, поэтому они оказались неэффективными. На медно-золотых кластерах, стабилизированных тиолатными лигандами, проведено моделирование процесса окисления CO. Показано, что монодопирование кластеров золота атомом меди делает возможным протекание на них реакции окисления CO в мягких условиях без удаления стабилизирующих тиолатных лигандов. При этом важно отметить, что протекание этого же процесса с участием монометаллических тиолатных кластеров золота невозможно без разрушения лигандной оболочки, что следует из литературных данных. Проведено моделирование полного цикла окисления CO на кластерах $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и Cu_{12}S . Установлено, что наличие фосфиновых лигандов в оболочке сульфидного кластера меди способствует протеканию реакции окисления CO, посредством влияния на заряд атомов в активном центре и снижения активационного барьера. Найдена корреляция между энергией активации окисления CO и энергией его взаимодействия с кластерами, из которой следует, что если энергия взаимодействия имеет большое значение, то энергия активации высокая. Таким образом, в диссертационной работе представлены новые данные, полученные в результате большого квантово-химического исследования сложных систем, что дает возможность понять, как влияет допирование кластеров и присутствие лигандов на определенные каталитические процессы.

Автор использовал корректный методический подход, что также подтверждает достоверность результатов и выводов. Применялся надежный современный квантово-химический метод, который учитывает особенности исследуемых соединений (корреляционные и релятивистские эффекты).

Выбранный метод расчета тщательно и успешно протестирован автором, рассчитанные геометрические и энергетические параметры сравнены с полученными на практике или рассчитанными более точными методами для близких экспериментально изученных систем. Автором проводилось построение профилей поверхностей потенциальной энергии для каждой элементарной стадии реакций, поиск переходных состояний и стационарных точек, отвечающих геометрическим конфигурациям глобальных и локальных минимумов. Энергетические профили процессов представлены на рисунках в виде диаграмм с указанием относительной энергии с учетом нулевых колебаний. Структура переходных состояний подтверждена методом сканирования энергии вдоль внутренней координаты реакции. При рассмотрении реакций с молекулой кислорода проведен учет разных спиновых состояний системы.

Кроме того, достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена апробацией результатов исследования на научных конференциях, где неоднократно докладывались и обсуждались результаты диссертации, и полным отражением основных результатов диссертации в трех опубликованных научных статьях в рецензируемых научных изданиях.

Диссертация содержит решение научных задач, имеющих значение для развития области катализа, где в качестве катализаторов используются кластеры металлов, стабилизированные лигандами. Полученные новые данные о геометрической структуре моно- и биметаллических кластеров, механизмах окисления СО и активации метана с их участием, а также о влиянии лигандов на активность кластеров, расширяют современные знания в этой научной области. Результаты работы позволяют интерпретировать особенности реакций окисления СО и активации метана на моно- и биметаллических кластерах металлов, стабилизированных лигандами, определяют конкретные пути повышения эффективности каталитических систем и могут быть в дальнейшем использованы на практике. Рассмотренные кластеры меди и золота, допированные атомом Ni и атомом Cu соответственно, и кластеры меди с определенной стабилизирующей лигандной оболочкой, могут быть использованы в каталитических реакциях. В этом и состоит **теоретическая и практическая значимость** работы.

Основные результаты работы: установлено, что перспективными катализаторами для окисления СО могут быть сульфидные кластеры меди с фосфиновыми лигандами и монодопированные медью тиолатными кластеры золота, при этом в обоих случаях в ходе процессов сохраняется стабилизирующая лигандная оболочка кластеров, а для активации метана – оксидные кластеры меди, монодопированные атомом Ni; найдена корреляция между энергией активации окисления СО и энергией его адсорбции на кластерах.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав, относящихся к тестированию метода и обсуждению результатов, выводов и списка литературы, содержащего 227 источников. Общий объем работы составил 148 страниц, включая 51 рисунок и 13 таблиц. Работа написана на профессиональном уровне, материал изложен ясным научным языком. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы. Общее впечатление о работе **положительное**.

По диссертационной работе имеются **замечания, вопросы и пожелания**, приведенные ниже.

1. В Главе 2 сначала приведены результаты расчета геометрического строения объектов исследования, а затем уже результаты тестирования метода расчета. Логичнее было бы сделать наоборот и на первом этапе представить данные по апробации выбранного квантово-химического метода, согласно которым он с высокой точностью описывает геометрические и энергетические параметры близких по структуре экспериментально изученных соединений, а потом уже приводить результаты по строению объектов исследования, полученные с использованием выбранного квантово-химического подхода.

2. В Главе 3 рассмотрено взаимодействие сульфидных кластеров меди с кислородом и образование при этом синглетных и триплетных интермедиатов. Все синглетные интермедиаты ($I_2^{(1)}$, $I_6^{(1)}$ и $I_{12}^{(1)}$) образуются с повышением энергии и очень близки по строению. Но автор утверждает, что в $I_2^{(1)}$ кислород находится в супер-оксо состоянии, в то время как в $I_6^{(1)}$ и $I_{12}^{(1)}$ – в пероксидном состоянии. Этот факт вызывает сомнения. Вероятнее всего в интермедиате $I_2^{(1)}$ кислород также находится в пероксидном состоянии, этим и можно было бы

объяснить повышение энергии при образовании всех синглетных интермедиатов, так как в них заметно активирована связь в молекуле O_2 в отличие от триплетных аналогов. Здесь вопрос связан с уточнением структуры интермедиата $I_2^{(1)}$ и выводов, сделанных на основе этого. В целом же данное замечание никак не влияет на энергетический профиль процесса и общие выводы в работе.

3. Мало структурной информации в Главах 3 и 4 для переходных состояний. Для них не указаны основные межъядерные расстояния ни в тексте, ни на рисунках, или приведены на рисунках, но очень мелко (неразлично). Все это затрудняет понимание строения переходных состояний.

4. В Главах 3 и 4 на энергетических диаграммах ось относительной энергии с учетом нулевых колебаний автором обозначена как «Е». Более корректно ее обозначать как « ΔE_0 ».

5. Не указана мультиплетность кластеров золота с кислородом, приведенных в Таблице 4.1.

6. В диссертации встречаются немногочисленные опечатки, не совсем удачные выражения, небольшие недочеты. Например, на странице 5 написано: «Известно, что биметаллические частицы Au-Cu активны в окислении CO, также как и кластеры Au-Cu, стабилизированные тиолатными лигандами. Второй пример связан с каталитической системой для углекислотной конверсии метана». Не понятен смысл второго предложения. Или, например, на Рисунке 4.1. изображены не все структуры, указанные в названии.

7. Желательно было бы провести расчеты, учитывающие влияние носителя на строение кластеров и механизмы исследуемых процессов.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение.

Диссертационная работа Бандуриста П.С. является законченной научно-квалификационной работой, ее содержание соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, пункту 11.

Диссертационная работа Бандуриста П.С. соответствует критериям "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 16.10.2024) "О порядке присуждения ученых степеней" (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2025), а ее автор Бандурист Павел Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
по специальности 02.00.04. Физическая химия,
научный сотрудник
Лаборатории комплексных катализаторов
Отдела Кинетики и катализа
ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Никитенко Наталья Геннадьевна

 / Никитенко Н.Г.

09 июня 2025 г.

Подпись Никитенко Н.Г.

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Доктор химических наук

Психа Борис Львович



/ Психа Б.Л.

09 июня 2025 г.

Почтовый адрес:

142432, проспект академика Семенова, д. 1,

г. Черноголовка, Московская обл.

Телефон +7 (49652) 244-74

e-mail: office@icp.ac.ru

e-mail (оппонента): ng_nikitenko@mail.ru

Никитенко Наталья Геннадьевна

8