

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И
МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО
ДИССЕРТАЦИИ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «25» июня 2025 г., протокол № 11.

О присуждении Бандуристу Павлу Сергеевичу, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние допирования кластеров золота и меди, стабилизированных лигандами, на окисление СО и активацию метана» по специальности 1.4.4. – «Физическая химия» принята к защите 16 апреля 2025 года (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.1.108.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта <http://www.icp.ac.ru>), диссертационный совет утверждён приказом Минобрнауки РФ о создании от 11.04.2012 г. № 105/НК.

Соискатель Бандурист Павел Сергеевич, 21.10.1995 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова) по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», в 2024 году окончил очную аспирантуру МГУ им. М.В. Ломоносова по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.4. - Физическая химия. В настоящее время работает инженером в лаборатории молекулярной спектроскопии на кафедре физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Диссертация выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии на кафедре физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель – Пичугина Дарья Александровна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

1) Каичев Василий Васильевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заведующий отделом исследования катализаторов;

2) Никитенко Наталья Геннадьевна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН), Уфа, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, доцентом, директором Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Сабировым Денисом Шамилевичем, и утвержденном доктором биологических наук, профессором, руководителем ФГБНУ УФИЦ РАН Мартыненко Василием Борисовичем, указала, что «Диссертация Бандуриста Павла Сергеевича на тему «Влияние допирования кластеров золота и меди, стабилизированных лигандами, на окисление СО и активацию метана» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача установления влияния допирования гетероатомом и присутствия лигандов на механизм и энергии активации окисления СО и разрыва связи С–Н в метане на монометаллических (Au, Cu) и биметаллических (Au-Cu, Cu-Ni) кластерах, стабилизированных тиолатными и фосфиновыми лигандами, имеющая важное значение для химии. Работа полностью соответствует критериям, в т.ч. п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г., в текущей редакции, паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в пп. 11 (<...>), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).»

Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 3 статьи (общим объемом 24 страницы) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в RSCI, Web of Science и Scopus, относящихся к журналам K1 и K2 в классификации ВАК РФ, а также 8 тезисов в материалах всероссийских и международных конференций. Все работы процитированы в тексте диссертации,

недостовверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **П.С. Бандурист**, Д.А. Пичугина, Н.Е. Кузьменко. Изучение эффекта допирования медью и серебром кластера $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ в активации CO и O_2 на основе данных DFT // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96., № 8. – с. 1165–1169; DOI: 10.31857/S0044453722080040. [**Bandurist P.S.**, Pichugina D.A., Kuzmenko N.E. Studying the effect of doping $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ cluster with copper and silver in the activation of CO and O_2 , based on DFT data // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96., № 8. – p. 1715–1718; DOI: 10.1134/S0036024422080040.]
2. **П.С. Бандурист**, Д.А. Пичугина. Квантово-химическое исследование активации связи C-H в метане на оксидных и сульфидных кластерах Ni-Cu // Кинетика и катализ. – 2023. – Т. 64., № 4. – с. 384–393. DOI: 10.31857/S0453881123040019. [**Bandurist P.S.**, Pichugina D.A. Quantum-Chemical Study of C-H Bond Activation in Methane on Ni-Cu Oxide and Sulfide Clusters // Kinetics and Catalysis. – 2023. – Vol. 64., № 4. – p. 362–370; DOI: 10.1134/S0023158423040018.]
3. **P.S. Bandurist**, D.A. Pichugina. Influence of stabilizing ligand on the catalytic properties of copper sulphide nanoclusters in CO oxidation // Kinetics and Catalysis. – 2024. – Vol. 65., № 4. – P. 347–355. DOI: 10.1134/S0023158424601785.

В вышеперечисленных работах приведены результаты квантово-химического моделирования разрыва связи C-H в метане на сульфидных и оксидных биметаллических кластерах Cu-Ni (как лигандированных так и безлигандных); а также исследование влияния лигандов на каталитические свойства сульфидных кластеров меди в окислении CO , а также анализ зависимости энергии активации окисления CO от энергии взаимодействия CO с различными кластерами; содержатся результаты моделирования активации CO и O_2 на кластерах $\text{Au}_{20-x}\text{M}_x(\text{SCH}_3)_{16}$ ($x = 0, 1$; $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$).

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, все положительные (2 из них содержат вопросы и замечания).

В отзыве доцента кафедры биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», кандидата химических наук, доцента Никошвили Линды Жановны в качестве замечаний и вопросов высказаны следующие пункты: «1. Для реакции

углекислотной конверсии метана, как один из недостатков Ni-содержащих систем, упомянуто их закоксовывание. Согласно современным данным, закоксовывание заметно снижается при уменьшении размеров частиц Ni до < 5 нм. Является ли необходимым в случае малых кластеров допирование вторым металлом? Почему в качестве основного металла для построения кластера Cu-Ni была выбрана медь, а не никель – наиболее активный металл для углекислотной конверсии метана? 2. Учитывались ли релятивистские эффекты для других металлов, кроме золота? Проводилась ли оптимизация мультиплетности при каждом изменении геометрии кластера/добавлении лигандов? 3. В автореферате утверждается, что допирование тиолатных кластеров золота медью незначительно влияет на E_{H-L} . Из данных, представленных в Таблице 1, очевидно, что E_{H-L} в случае Cu-Au меняется. Действительно ли эти изменения можно считать незначительными?»

В отзыве научного сотрудника отдела материаловедения ООО “Кинтех Лаб”, кандидата физико-математических наук Полинской Юлии Геннадьевны есть 1 замечание о наличии плохо читаемых или отсутствующих указаниях межатомных расстояний в структурах переходных состояний, приведенных на рисунках.

Диссертационный совет решил, что на все поступившие вопросы и замечания Бандурист П.С. дал полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их квалификацией и достижениями в области исследования свойств катализаторов окисления СО и активации метана, а также квантово-химического моделирования данных процессов на металлических нанокластерах. Основными областями научных интересов оппонента Каичева Василия Васильевича, д.х.н., являются исследования строения и свойств катализаторов, адсорбентов, сопутствующих функциональных материалов, а также механизмов ряда гетерогенных каталитических реакций с использованием современных кинетических, оптических, рентгеновских и аналитических методов. Оппонент Никитенко Наталья Геннадьевна, к.х.н., является высоко квалифицированным специалистом в области квантово-химического моделирования строения и свойств нанокластеров и комплексов золота, а также каталитических процессов с их участием. Выбор УФИЦ РАН в качестве ведущей организации обоснован значительными достижениями его сотрудников в области металлокомплексного и гетерогенного катализа в органическом, металлоорганическом синтезе и нефтехимии как основе для разработки новых веществ, материалов, конкурентоспособных и ресурсосберегающих химических технологий, а также в области кинетики,

механизмов химических реакций, стереохимии и квантово-химического моделирования каталитических процессов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем квантово-химических исследований:

- установлено строение кластеров $\text{CuAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{AgAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{CuAu}_{14}(\text{SCH}_3)_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, Cu_{12}S_6 , Cu_{12}O_6 , $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$, $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_6$;

- выявлено, что допирование кластеров золота атомами меди способствует активации молекул реагентов в реакции окисления CO;

- установлено положительное влияние лиганда в кластерах $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и Cu_{12}S_6 на снижение энергетического барьера в реакции окисления CO, а также найдена корреляция между энергией активации окисления CO и энергией его взаимодействия с кластером;

- найдено влияние состава кластера, включая наличие лигандной оболочки, на величину энергии активации процесса разрыва связи C–H в метане при диссоциативной адсорбции на кластерах $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$, $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_6$, Cu_{12}O_6 .

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что полученные в рамках квантово-химических расчетов результаты позволяют на атомном уровне определить влияние монодопирования атомами меди тиолатных кластеров золота на катализируемую ими реакцию окисления CO. Благодаря введению атома Cu в металлоостов кластера золота становится возможным активация молекул CO и O₂ при сохранении лигандной оболочки. Также установлено влияние присутствия лигандной оболочки на величины энергетических барьеров окисления CO и разрыва связи C–H в метане. Установлено, что в случае разрыва связи C–H наибольшую каталитическую активность демонстрируют оксидные медно-никелевые системы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что установленные закономерности могут быть использованы для понимания механизмов данных реакций с целью создания активных катализаторов на основе биметаллических наночастиц Au-Cu и Cu-Ni, а также их монометаллических аналогов, стабилизированных лигандами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается применением современных квантово-химических методов исследования, их

апробацией на тщательно выбранных молекулярных моделях, а также сравнением полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Сделанные выводы четко сформулированы и обоснованы, полностью соответствуют результатам проведенных экспериментов.

Личный вклад соискателя заключается в проведении поиска и анализе литературных данных по теме диссертации, активном участии в постановке задач и разработке путей их решения, расчете структур и энергий выбранных систем, моделировании рассматриваемых процессов, а также обработке результатов; активном участии в анализе и подготовке публикаций и докладов по теме исследования.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание об отсутствии в диссертационном исследовании данных о влиянии носителя на строение кластеров и механизмы исследуемых реакций. Соискатель Бандурист П.С. согласился с замечанием и пояснил, что расчеты строения кластеров и исследуемых процессов с учетом носителя являются предметом его дальнейшего изучения.

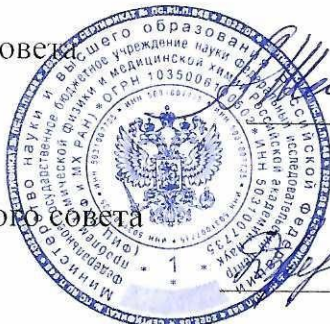
На заседании 25 июня 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Бандуристу Павлу Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук за решение научной задачи, связанной с разработкой эффективных каталитических систем для окисления СО и углекислотной конверсии метана – установлению влияния допирования гетероатомом и присутствия лигандов на механизм и энергии активации данных процессов на монометаллических (Au, Cu) и биметаллических (Au-Cu, Cu-Ni) кластерах, стабилизированных лигандами.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. – физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 17, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

25.06.2025

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор



/А.Ф. Шестаков/

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

/Г.И. Джардималиева/