

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Крисюка Бориса
Эдуардовича на диссертационную работу
Беляева Сергея Николаевича

«Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их
реакционная способность в синтезе реактива Гриньара»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки)

Актуальность проблемы. Диссертация С.Н. Беляева посвящена квантовохимическому исследованию структурных, электронных и энергетических характеристик кластеров магния, а также установлению механизмов взаимодействия с органическими галогенидами. Актуальность темы исследования обусловлена тем, что на сегодняшний день не существует надежной теории химического строения субнаноразмерных металлических кластеров.

Кластеры магния с точки зрения предсказания свойств субнаноразмерных металлических частиц являются интересными объектами, которые способны участвовать в реакциях со многими органическими и неорганическими соединениями. Кроме того, данные структуры являются удобными моделями реакционных центров поверхности твердого тела. Многие детали реакций кластеров магния с органическими галогенидами до сих пор остаются до конца не изученными. Выяснение механизма образования реактива Гриньара, протекающего на кластерах магния в вакууме или растворе, является важным для понимания подобных окислительно-восстановительных процессов, протекающих на металлических поверхностях с участием органических окислителей. Результаты квантовохимических исследований данных систем в настоящее время можно проверить экспериментально благодаря развитию методов направленного формирования кластеров и прямого осуществления реакций в контролируемых условиях. С этой точки зрения, актуальность работы не вызывает никакого сомнения.

Научная новизна. В диссертации получены новые весьма интересные и значительно более детальные по сравнению с предыдущими исследованиями данные о структурах, электронном строении и реакционной способности кластеров магния.

Автором впервые определены структуры глобальных минимумов поверхности потенциальной энергии и основные термодинамические свойства кластеров магния квантовохимическими методами с использованием глобальной оптимизации. Интересным решением задачи

поиска глобальных и локальных минимумов кластеров магния является подбор параметров эмпирических потенциалов на основе структурных и энергетических данных, полученных методом DFT, позволяющих проводить оптимизацию для широкого диапазона нуклеарностей. Для координационных комплексов кластеров магния с этилбромидом получены структурные, термодинамические и электронные характеристики в газовой фазе и в среде растворителей различной полярности. Современными и точными квантовохимическими методами показано, как физико-химические и электронные свойства кластеров магния Mg_n определяются геометрическим и электронным строением кластерного остова. Важным пунктом исследования является нахождение энергетически наиболее выгодных каналов реакций образования реактива Гриньяра, протекающих с участием кластеров магния различной нуклеарности. На основе квантовохимических расчётов автором построены соответствующие фрагменты ППЭ, а также установлены термодинамические характеристики элементарных реакций. Одним из достижений является установление методом B3PW91/6-31G(d) структур и энергий адсорбционных комплексов EtBr на поверхности кристаллического магния в окружении молекул адсорбированного растворителя (*n*-пентан, ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, ДМСО, пиридин, ГМФТА) и наиболее вероятные маршруты их реакционных превращений с образованием EtMgBr. Все полученные данные являются новыми, о чём свидетельствуют публикации по теме работы в широко цитируемых журналах, и значительно расширяют наши знания о структуре, природе химического связывания и реакционной способности изучаемых объектов.

Практическая значимость. Исследованные в диссертации кластеры и реакции с их участием имеют высокую значимость для практических приложений. Во-первых, существует большой интерес к управлению оптическими свойствами плазмонных наноструктур на основе кластеров магния. Во-вторых, нанокластеры магния являются перспективными материалами для хранения водорода, их кластерная структура позволяет существенно снизить энергию и температуру десорбции водорода. В-третьих, кластеры магния применяются в качестве подложки для контролируемого осаждения металлического бездендритного натрия, предназначенного для изготовления анодов натрий-ионных аккумуляторных батарей. Полученные в данной работе результаты позволяют совершенствовать процесс направленного формирования кластеров магния заданного размера с требуемыми свойствами и подбирать условия для их стабилизации.

Проведенное исследование механизма реакции образования реактива Гриньара позволило описать структуры вероятных интермедиатов, благодаря чему появляется возможность выбора оптимальных условий проведения синтеза реактива Гриньара, в том числе в вакуумных условиях. Полученные результаты, таким образом, являются базой для совершенствования методов синтеза магнийорганических соединений сложного строения, а также различных органических соединений на их основе.

Достоверность результатов, правильность сделанных выводов. Результаты, полученные в диссертации вполне достоверны, что доказывается их внутренней согласованностью, непротиворечивостью, согласованностью с общенаучными представлениями и закономерностями, обнаруженными ранее для аналогичных систем, а также современностью и многочисленностью используемых методов исследования. Методы, использованные в работе, вполне адекватны поставленным целям. В ходе работы используются современные функционалы и базисные наборы для квантовохимического расчета, их результаты тщательно сопоставляются между собой и с данными имеющихся экспериментальных исследований. Большая часть результатов опубликована в международных рецензируемых научных журналах высокого уровня и, таким образом, прошла экспертную оценку. Полученные результаты тщательно обработаны, проанализированы и представлены в виде рисунков и таблиц. На основе полученных данных сделаны выводы, вполне адекватно отражающие найденные закономерности.

Публикации и апробация работы. Результаты диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК, WoS и Scopus, а также в статье в сборнике и в 11 тезисах конференций. Сделаны доклады на международных и всероссийских конференциях по тематике диссертационного исследования.

Основное содержание диссертации. Диссертация написана в классическом стиле, включает 166 страниц, 46 рисунков и 12 таблиц. Список использованной литературы включает 233 источника. Диссертация написана хорошим научным языком, с правильным использованием современной профессиональной терминологии. Диссертация состоит из Введения, 5 основных разделов (глав), выводов, списка используемых сокращений и обозначений и списка литературы.

Во Введении обосновывается актуальность исследования, его новизна, теоретическая и практическая значимость, формулируются цели и задачи исследования. Приводится информация о публикациях, объеме и

содержании диссертации, аprobации и положениях, выносимых на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор о структуре и свойствах исследуемых кластеров и их реакционной способности в реакциях образования реактива Гриньяра. Дан обзор экспериментальных и теоретических методов изучения структуры и электронных характеристик кластеров магния. Описываются предшествующие теоретические работы, анализирующие особенности электронного строения изучаемых кластеров, а также исследования механизмов реакций образования реактива Гриньяра на их основе.

В Главе 2 описывается метод функционала плотности и рассматривается функционал B3PW91, используемый в данной работе. Объясняется выбор данного метода, базиса и функционалов, описываются их преимущества для исследования кластеров магния и их взаимодействия с этилбромидом. В данной главе рассматриваются два метода теоретического изучения структуры кластеров: стратегия *aufbau* и стратегия глобальной оптимизации геометрии с использованием DFT-калиброванных эмпирических потенциалов; рассказывается о способе вычисления эмпирических потенциалов и методе расчета кластеров магния, используя глобальную оптимизацию, основанную на эмпирических потенциалах. Также в главе указывается, с помощью каких программ были получены и оформлены результаты квантовохимических вычислений.

В Главе 3 рассматривается молекулярная структура и геометрия кластеров Mg_n , рассчитанных с помощью ТФП. Приводится анализ длин связи Mg–Mg в кластерах в зависимости от n , исследуются электронные, термодинамические и спектральные свойства кластеров магния. Наибольший интерес в данной главе представляет сравнение физико-химических свойств кластеров, полученных двумя разными методами: ТФП и метода DFT-калиброванных эмпирических потенциалов.

В Главе 4 с энергетической точки зрения рассматриваются все стадии образования реактива Гриньяра из магния и этилбромида. Показано сравнение возможности молекулярного и радикального протекания процесса реакции образования реактива Гриньяра с энергетической точки зрения для различных кластеров магния Mg_n . Обращает внимание большое количество найденных переходных состояний для непрерывного широкого диапазона нуклеарностей $n=2-20$. Также существенным преимуществом данной работы является то, что все данные получены на современном высоком уровне теории.

Глава 5 посвящена изучению реакции образования реактива Гриньяра как гетерогенного процесса, где все превращения на поверхности

металлического магния протекают с участием адсорбированных молекул: окислителя и координирующего растворителя. В главе 5 рассмотрены различные факторы, оказывающие влияние на кинетику реакции образования реагента Гриньяра на кластерах магния и выделены из них главные.

В разделе Выводы формулируются основные выводы диссертационной работы.

Замечания:

1. Расчеты в работе выполнены на современном уровне теории DFT методом B3PW91. Для большей надежности следовало бы, по моему мнению, выполнить для нескольких точек расчеты другим методом. Если DFT, то с другим функционалом. Это позволяет избежать расчетных артефактов.
2. В главе 3 приводятся расчетные данные по ИК-спектрам изучаемых кластеров. Здесь очень недостает сравнения с экспериментальными спектрами.
3. В работе используются термины «энергия реакции» и «энергия активации». При этом в первом случае имеется в виду энталпия или тепловой эффект, а во втором – энталпия активации. Энергия активации определяется из температурной зависимости константы скорости.
4. При исследовании влияния растворителя автор моделировал среду последовательным увеличением числа молекул растворителя в комплексе. Здесь было бы полезно сравнить полученные результаты с континуальными моделями влияния среды.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Соответствие работы предъявляемым требованиям к кандидатским диссертациям. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой были использованы современные методы теоретического исследования, на основе которых были получены новые, фундаментальные и значимые научные результаты, соответствующие паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки). Совокупность этих результатов

можно квалифицировать как решение важной задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии.

Заключение. По своей актуальности, новизне, объему результатов, научной и практической значимости диссертационная работа Беляева С.Н. полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пп. 9-14 «Положения о присуждении научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации Беляев Сергей Николаевич заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (химические науки)

Официальный оппонент Крисюк Крисюк Борис Эдуардович

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики термических превращений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1. +7 (495) 993-57-07. Эл.почта: bkris@mail.ru

«09» 06 2021г.

Подпись д.х.н., профессора Крисюка Б.Э. заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН Психа Б.Л.

