



БУРЕВЕСТНИК



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ «БУРЕВЕСТНИК»

603950, Нижний Новгород, Сормовское шоссе, 1а, тел.: +7 (831) 241-12-42, факс: +7 (831) 242-11-11, e-mail: mail@burevestnik.com, www.burevestnik.com,
ОКПО 07501544, ОГРН 1085259003664, ИНН/КПП 5259075468/525901001

1970

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «ЦНИИ «Буревестник»,

доктор технических наук,

профессор, академик РААН

Г.И. Закаменных

«25» мая 2021 г.

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Беляева Сергея Николаевича на тему «Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их реакционная способность в синтезе реактива Гриньяра», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки)

Актуальность работы. Металлические кластеры обладают рядом необычных и уникальных свойств: повышенной химической и каталитической активностью, зависимостью физико-химических свойств от размера и способа их формирования, что дает возможность вариации и настройки их требуемых свойств. Кластеры магния участвуют в реакциях со многими органическими и неорганическими соединениями, и являются достаточно простыми объектами для моделирования и теоретического изучения их свойств. Квантово-химические расчеты являются наиболее надежным методом предсказания свойств субнаноразмерных металлических кластеров. Среди реакций кластеров магния выделяются реакции с органическими галогенидами, которые лежат в основе реакции Гриньяра, механизм которой до сих пор носит

дискуссионный характер. Поиск как наиболее стабильных и реакционноспособных кластерных структур, исследование их физико-химических свойств и реакционной способности, зависимости этих свойств от нуклеарности и структуры, а также установление механизмов взаимодействия с органическими галогенидами является актуальной проблемой современной физической химии.

Целью диссертационного исследования является установление структурных, энергетических, термодинамических, электронных и спектральных свойств субнаноразмерных кластеров магния Mg_n методами квантовой химии, определение их адсорбционной способности по отношению к алкилгалогенидам и установление особенностей механизма реакции образования реагента Гриньяра на их поверхности.

Научная новизна диссертационного исследования. Впервые кванто-во-химическими методами B3PW91/6-311+G(2d), B3PW91/6-31G(d) с использованием глобальной оптимизации определены структуры глобальных минимумов поверхности потенциальной энергии и основные термодинамические свойства кластеров магния Mg_n ($n = 2 - 32$) в синглетном и триплетном состояниях.

На основе структурных и энергетических параметров, полученных методом DFT, для атомов магния подобраны параметры эмпирических потенциалов, позволяющие проводить глобальную и локальную оптимизацию для значительно более широкого диапазона нуклеарностей, чем это возможно в случае расчетов DFT. Для диапазона нуклеарностей $n = 2 - 80$ методом глобальной оптимизации получены данные о структурных и энергетических параметрах наиболее выгодных изомеров.

Для координационных комплексов кластеров магния Mg_n ($n = 2 - 20$) с этилбромидом получены структурные, термодинамические и электронные характеристики в газовой фазе и в среде растворителей различной полярности. Показано как физико-химические и электронные свойства комплексов

кластеров магния Mg_n определяются геометрическим и электронным строением кластерного остова.

Найдены энергетически наиболее выгодные каналы реакций образования реактива Гриньяра, протекающие с участием кластеров магния различной нуклеарности. На основе квантово-химических расчётов построены соответствующие фрагменты поверхности потенциальной энергии (ППЭ), установлены термодинамические характеристики элементарных реакций.

Методом теории функционала плотности B3PW91/6-311++G(2d,2p) показано, что в реагирующей системе $EtBr + Mg_n = EtMg_nBr$, где $n = 2 - 20$, развиваются два параллельных пути взаимодействия: молекулярный и радикальный. Впервые методом B3PW91/6-31G(d) установлены структура и энергия адсорбционных комплексов EtBr на поверхности (0001) кристаллического магния в окружении молекул адсорбированного растворителя (*n*-пентан, ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, ДМСО, пиридин, ГМФТА) и наиболее вероятные маршруты их реакционных превращений с образованием $EtMgBr$.

Практическая и теоретическая значимость работы. Поиск наиболее стабильных и наиболее реакционноспособных кластеров магния, исследование их физико-химических свойств, зависимости свойств от нуклеарности и структуры позволил получить данные о структуре и свойствах нано- и субнаноразмерных частиц магния. Полученные результаты являются базой для углубления и совершенствования теории строения кластеров и разработки высокоточных потенциалов, позволяющих предсказывать их структуру и свойства.

С точки зрения технологического применения существует огромный интерес к управлению оптическими свойствами плазмонных наноструктур на основе кластеров. Для нанокластеров магния характерны обратимые фазовые переходы между его металлическим и диэлектрическим состояниями, что создает основу для его применения в динамической наноплазмонике, в частности, для изготовления динамических цветных ультратонких и плоских оптических элементов. Нанокластеры магния являются перспективными мате-

риалами для хранения водорода, их кластерная структура позволяет существенно снизить энергию и температуру десорбции водорода. 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 Гриньяра позволило установить термодинамические и кинетические параметры синтеза и описать структуры вероятных интермедиатов, благодаря чему появляется возможность выбора оптимальных условий проведения процесса.

Полученные в диссертации результаты являются базой для совершенствования методов синтеза магнийорганических соединений сложного строения, а также различных органических соединений на их основе.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов расчета электронной структуры; тщательным выбором наиболее подходящего и адекватного поставленным задачам функционала и атомного базиса; согласием полученных результатов с экспериментальными данными и результатами предшествующих теоретических расчетов.

Апробация работы. Основные результаты работы были в достаточном количестве представлены и доложены на Международных, всероссийских и региональных конференциях. Полученные научные результаты изложены и опубликованы в 15 работах, в том числе в трех статьях в ведущих научных журналах, входящих в перечень рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России.

В качестве замечаний необходимо отметить:

1) На стр. 12 авторефера (последнее предложение снизу) автор указывает, что с ростом размера кластеров растет число полос поглощения в их ИК-спектрах и они сливаются в одну широкую полосу. В авторефере объяснения данному факту нет.

2) На стр. 14 автореферата автор приводит стадии образования реактива Гриньяра из магния и этилбромида. Первая стадия называется «Окислильная адсорбция». Что имеется в виду под этим термином? Реакция образования реактива Гриньяра – это гетерогенный процесс, возможна ли хемосорбция молекулы этилбромида на кластерах магния?

3) На стр. 18 автореферата в названии Главы 5 употребляется термин «коадсорбция», однако далее по тексту он нигде не встречается. В текст автореферата необходимо было включить тезис, оправдывающий вынесение этого термина в название главы.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Судя по автореферату, диссертация Беляева С.Н. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд актуальных задач: методами квантовой химии установлены структурные, энергетические, термодинамические, электронные и спектральные свойства субнаноразмерных кластеров магния Mg_n , определена их адсорбционная способность по отношению к алкилгалогенидам, установлены некоторые особенности механизма реакции образования реактива Гриньяра на их поверхности.

Судя по представленному на отзыв автореферату, диссертация по содержанию и сущности изложенного в ней материала, по актуальности темы исследований, научно-методическому уровню, объему и новизне полученных научных результатов соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней, а её автор, Беляев Сергей Николаевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки).

Отзыв на автореферат составлен ученым секретарем АО «ЦНИИ «Буревестник», кандидатом химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», доцентом Беловым Денисом Владимировичем.

Отзыв на автореферат обсужден и одобрен на заседании научно-технического совета АО «ЦНИИ Буревестник» (протокол заседания НТС от 20.05.2021 № 7).

Ученый секретарь, к. х. н., доцент

Белов Д.В.

Сведения об организации:

Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт «Буревестник», АО «ЦНИИ «Буревестник»,
<http://www.burevestnik.com>.

603950, Россия, Нижний Новгород, Сормовское шоссе, 1а,
тел. +7 (831) 241-12-42,
факс +7 (831) 242-11-11,
E-mail: mail@burevestnik.com.