

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.  
ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело \_\_\_\_\_ №

Решение диссертационного совета от 29.06.2021 г., протокол заседания №14

О присуждении Беляеву Сергею Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертация** «Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их реакционная способность в синтезе реактива Гриньяра», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.04** – физическая химия принята к защите 12 апреля 2021 г. (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №561/нк от 03.06.2021).

Соискатель Беляев Сергей Николаевич, 1989 года рождения. В 2012 году соискатель окончил химический факультет ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и поступил в очную аспирантуру при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (сроки обучения с 1 июля 2012 по 30 июня 2016 г).

**Диссертация** выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ на кафедре физической химии химического факультета.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» **Игнатов Станислав Константинович**.

**Официальные оппоненты:**

**Кетков Сергей Юлиевич**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» РАН (Нижний Новгород),

**Крисюк Борис Эдуардович**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики термических превращений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) (г. Черноголовка)

дали **положительные отзывы на диссертацию**.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (г. Нижний Новгород) в своем **положительном отзыве**, составленном и подписанным профессором кафедры «Технологии электрохимических производств и химии органических веществ» д.х.н. Бодриковым Иваном Васильевичем и доцентом кафедры «Технологии электрохимических производств и химии органических веществ» к.х.н. Субботиным Андреем Юрьевичем, указала, что диссертационная работа Беляева Сергея Николаевича «Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их реакционная способность в синтезе реактива Гриньяра»

соответствует требованиям п. 9-14 «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Беляев Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Соискатель** имеет 15 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, которые включены в перечень ВАК для опубликования основных научных результатов диссертации и 11 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях, общим объемом 5,75 печатных листа.

**Недостовверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Беляева С.Н. отсутствуют.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **S.N. Belyaev, S.V. Panteleev, S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev**, Structural, electronic, thermodynamic and spectral properties of  $Mg_n$  ( $n = 2 - 31$ ) clusters. A DFT study. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2016. – V. 1079. – P. 34–46.

2. S.V. Panteleev, S.K. Ignatov, S.V. Maslennikov, I.V. Spirina, A.G. Razuvaev, **S.N. Belyaev**. Quantum-chemical study of the Grignard reaction mechanism within the cluster model of reaction center // Computational and Theoretical Chemistry. – 2013. – V. 1012. – P. 60–71.

3. S.V. Panteleev, **S.N. Belyaev**, S.K. Ignatov. Effect of magnesium cluster size on Grignard reagent formation mechanism. A quantum-chemical study // Computational and Theoretical Chemistry. – 2018. – V. 17. – 26 p.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

**Ростовщиковой Татьяны Николаевны**, доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника кафедры химической кинетики химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В автореферате практически отсутствуют прямые экспериментальные данные, которые следовало бы сопоставить с результатами работы.

2. Авторы обсуждают два возможных пути осуществления реакции Гриньяра – радикальный и молекулярный. Однако в экспериментальных работах по низкотемпературной реакции Гриньяра (Г.Б. Сергеев и др.) обсуждался ион-радикальный механизм процесса. Рассматривал ли автор такую возможность?

**Белова Дениса Владимировича**, кандидата химических наук, доцента, ученого секретаря АО «ЦНИИ «Буревестник»

В качестве замечаний отмечено следующее:

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

2. На стр. 14 автореферата автор приводит стадии образования реактива Гриньяра из магния и этилбромида. Первая стадия называется «Окислительная адсорбция». Что имеется в виду под этим термином? Реакция образования реактива Гриньяра -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 тексте автореферата необходимо было включить тезис, оправдывающий вынесение этого термина в название главы.

**Гришина Максима Вячеславовича**, д.ф.-м.н., (специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества), заведующего лабораторией химической физики наноструктур ФГБУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

В качестве замечаний отмечено следующее:

1. На стр. 11 автореферата приведен Рис. 2. В тексте сказано, что на нем «проводится сравнение межатомных расстояний в оптимизированных синглетных кластерах  $Mg_2$ - $Mg_{32}$  с распределением межатомных расстояний в кластерах со структурой идеального кристалла и  $Mg_{279}$ .» Однако в действительности приведены только гистограммы распределения межатомных связей для кластеров  $Mg_{2-32}$ , рассчитанных различными методами. Так как же соотносятся распределения связей Mg-Mg в кластерах и идеальном кристалле?

2. Насколько уместно вводить понятие «запрещенная зона» для малоатомных кластеров?

3. На стр. 12 написано, что на Рис.5 представлены графики ИК-спектров. В действительности на этом рисунке приведены колебательные спектры для ряда кластеров Mg.

4. На стр.17 на Рис.11 приведена немонотонная зависимость изменения общей энергии для реакции  $EtMg_nBr \rightarrow EtMgBr + Mg_{n-1}$  от  $n$  – числа атомов в кластере. Можно ли говорить о какой-либо квазипериодичности этого процесса? Если ответ положительный, то с чем это может быть связано?

**Гехмана Александра Ефимовича**, доктора химических наук (02.00.04), чл.-корр. РАН, заведующего лабораторией металло-комплексного катализа и **Долина Сергея Петровича**, кандидата химических наук (02.00.04), заведующего лабораторией квантовой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки – Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В качестве замечаний отмечено следующее:

К сожалению, в автореферате не уточнен, на наш взгляд, вопрос о том, для какого из них получена абсолютно новая информация, опровергающая (а не только дополняющая) известные ранее результаты. В автореферате мы не нашли и очевидного на наш взгляд ответа на вопрос о дальнейшем продолжении изучения этой темы.

Все отзывы положительные и их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским

диссертациям в Постановлении Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. «О порядке присуждения ученых степеней»).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **разработана** теоретическая модель межатомных взаимодействий в кластерах магния на основе DFT-калиброванных эмпирических потенциалов, позволяющая проводить изучение их структуры и физико-химических свойств в широком диапазоне нуклеарностей;

- **предложено** согласованное описание химических реакций этилбромида на поверхности кластеров магния в вакууме и жидкой среде, учитывающее протекание радикальных и молекулярных процессов, коадсорбцию молекул растворителя и реагента и их взаимную конкуренцию на поверхности магния;

- на основе прямого DFT расчета **доказана** взаимосвязь физико-химических и электронных свойств комплексов кластеров магния  $Mg_n$  с геометрическим и электронным строением кластерного остова;

- **введены** новые представления о протекании реакции образования реактива Гриньяра в вакууме на субатомных кластерах магния, которые могут быть использованы для целенаправленного экспериментального осуществления таких процессов в условиях инертной матрицы, цеолитных пор или газовой фазы.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- **доказано** влияние нуклеарности кластеров магния на физико-химические свойства кластеров и их реакционную способность по отношению к этилбромиду в вакууме и жидкой среде.

- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс современных расчетных квантовохимических методов:

1. теория функционала плотности (DFT) на уровнях расчета: V3PW91/6-311++G(2d,2p) и V3PW91/6-31G(d);

2. теория классических межатомных потенциалов типа Гупты и Саттона-Чена, калиброванных по данным DFT расчета.

3. метод локальной и глобальной оптимизации геометрии с поиском всех низколежащих изомеров кластеров;

4. расчет колебательных частот и термодинамических функций;

5. методы поиска переходных состояний и исследование внутренней координаты реакции вдоль реакционного маршрута с использованием процедуры IRC.

- **изложены** сведения о структуре и свойствах нано- и субнаноразмерных кластеров магния; зависимости энергии атомизации, электронных, спектральных и термодинамических характеристик кластеров от их нуклеарности; энергиях адсорбции этилбромиды на кластерах различной нуклеарности и структуры; влиянии молекул растворителя на энергии адсорбции реагента на кластерах и энергиях активации дальнейшего образования реактива Гриньяра.

- **раскрыто** влияние геометрического и электронного строения кластерного остова на физико-химические и электронные свойства адсорбционных комплексов кластеров магния  $Mg_n$ ;

- **изучены** энергетически наиболее выгодные каналы реакций образования реактива Гриньяра, протекающие с участием кластеров магния различной нуклеарности;

- **установлены** структура и рассчитана энергия адсорбционных комплексов EtBr на поверхности (0001) кристаллического магния в окружении молекул адсорбированного растворителя (н-пентан, ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, ДМСО, пиридин, ГМФТА) и наиболее вероятные маршруты их реакционных превращений с образованием EtMgBr

- **проведена модернизация** методов подбора межатомных потенциалов и глобальной оптимизации структуры кластеров с помощью потенциальных моделей.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:**

- **разработаны** новые наборы потенциальных параметров для исследования структуры нано- и субнаноразмерных частиц магния;

- **определены** структурные, электронные и термодинамические характеристики кластеров магния в широком диапазоне нуклеарностей; энергии адсорбции этилбромиды на этих кластерах; энергии элементарных стадий реакций образования реактива Гриньяра на них;

- **создана** система практических рекомендаций по поиску наиболее стабильных и наиболее реакционноспособных кластеров магния, исследования их физико-химических свойств, зависимости свойств от нуклеарности и структуры нано- и субнаноразмерных частиц магния, которые синтезируются в вакуумных или газофазных условиях;

- **представлены** данные об элементарных стадиях реакции образования реактива Гриньяра на субнаноразмерных кластерах магния, протекающей в вакуумных условиях.

**Оценка достоверности результатов исследований выявила:**

- **для экспериментальных работ** (экспериментальных работ не проводилось);

- **теория** согласуется с опубликованными данными отечественных и зарубежных авторов по теме диссертации, полученные результаты рассмотрены в соответствии с данными современной химической литературы; приведенные теоретические заключения основаны на достижениях физической химии, квантовой химии, химической термодинамики и достоверно установленных экспериментальных фактах;

- **идея базируется** на анализе литературных данных, посвященных способам описания кластеров металлов, теории функционала плотности и теории атомных потенциалов;

- **использованы** современные научные представления о механизме образования реактива Гриньяра, основанные на анализе данных отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации; современные методы расчета электронной структуры,

методы направленного формирования кластеров заданного размера и прямого осуществления реакций на кластерах в контролируемых условиях;

- **установлено**, что наблюдается хорошая корреляция между теоретическими заключениями и известными экспериментальными данными;

**Личный вклад соискателя состоит** в непосредственном участии на всех этапах процесса: при постановке цели и задач, планировании и выполнении научных экспериментов, обработке, обсуждении и интерпретации полученных экспериментальных данных, формулировке заключений и выводов по полученным результатам. Диссертант принимал личное участие в апробации результатов исследования на конференциях различного уровня и подготовке публикаций по выполненной работе.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства**, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов.

На заседании 29 июня 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Беляеву С.Н. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук (по специальности 02.00.04 – физическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 15, против 0, воздержавшихся 0.

Председательствующий член диссертационного совета

диссертационного совета 24.2.340.04

д.х.н., профессор



Нипрук Оксана Валентиновна

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.340.04

к.х.н.

Буланов Евгений Николаевич

29 июня 2021 г.