

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Велина Колева Маркова на тема “Теоретично изследване на реакционни интермедиати, образувани при каталитично хидрогениране на етен върху родиеви кълъстери, отложени в зеолит”, представен за получаване на образователна и научна степен “доктор” по Професионално направление 4.2 Химически науки (Теоретична химия)

Рецензент: проф. дхн Борис Симеонов Гълъбов

Дисертационният труд на докторант Велина Маркова е в областта на теоретичното моделиране на хетерогенни каталитични процеси. По специално дисертацията третира каталитичната активност на наноразмерни родиеви кълъстери, отложени в зеолита фожазит. Изследвани са каталитични превръщания на етен в присъствие на водород. Избраната област на изследвания е много актуална. Това се определя от широкия спектър на каталитична активност на родия и негови кълъстери, които могат да катализират алкени, ацетиленови съединения, въглероден окис, и други системи. Важно е да се отбележи, че в зависимост от размера на металните частици каталитичната активност може да се променя както по обсега на действие, така и по ефективност на процесите. Това е особено характерно за метални кълъстери с размери под нанометър. Съществуват възможности за съществени изменения и подобрения на каталитичната активност на силно диспергирани метални катализатори като се променя размера на кълъстерите и природата на взаимодействията им с подложката. Тези възможности за охарактеризиране на каталитичната активност и химията на процесите за родиеви кълъстери в зеолит са предмет на изследвания чрез теоретични изчисления в дисертацията на В. Маркова.

Дисертацията е написана на 148 страници и структурирана в осем раздела. Цитирани са 189 литературни източника. Авторефератът отразява коректно съдържанието на дисертацията. Във връзка с дисертацията са публикувани две научни статии в авторитетни международни списания. Представени са три

съобщения пред научни симпозиуми и семинари. Докторантът Велина Маркова завършва бакалавърска степен по химия през 2010 г., а по-късно и магистратура по Изчислителна химия през 2011 г. След конкурс е приета за редовен докторант по Теоретична химия в лабораторията по Органичен катализ към катедра Органична химия и фармакогнозия на Факултета по химия и фармация, под научното ръководство на проф. Георги Вайсилов.

Литературният обзор, написан на 55 страници, дава една отлична представа за развитието на научната област, предмет на дисертацията. Много обхватно са разгледани както експерименталните данни за катализа с родий и родиеви кълстери в пореста подложка, така и резултатите от теоретично моделиране на каталитични процеси с помощта на квантово-механични методи. Обзорът обхваща и резултати от проучвания върху каталитичните свойства на системи от сходни по структура и действие метали - Pt, Pd, Ir, Rh - както и на техни адсорбирани кълстери при реакции на хидрогениране на етен. Тази по-широка перспектива на проучванията в литературата, дава възможност за много добра обосновка на поставените цели и задачи на дисертацията. Основна тема на труда е детайлно описание на разнообразните процеси и механизми, протичащи под действието на сорбирани в подложка от зеолита фожазит радиев кълстери. Следва да се отбележи, че при проведеното теоретично моделиране са следвани експерименталните находки на Gates и др., които показват съществената роля на размера на металните кълстери върху хода на превръщанията на етен в присъствие на водород. Тези експерименти показват, че след обработка на катализатора и образуване на родиеви кълстери само от няколко атома, селективността на превръщанията почти изцяло се насочва към реакции на хидрогениране на етен, а конкурентната реакция на димеризация на етен практически не протича. Хармонизирането на теоретичното моделиране с наличните експериментални данни за процесите на хидрогениране на етен е силна страна на изследванията в дисертацията. За разлика от експеримента обаче, теоретичното моделиране може да допринесе за изясняване на фини детайли на сложните процеси, протичащи на повърхността на катализатора, природата на свързането на металните кълстери с подложката, както и да се сравнят

енергетичните параметри на процесите в зависимост от размера и структурата на металните кълстери.

В методично отношение подходът и реализацията на изследванията са на наистина високо научно ниво. Използван е изчислителен метод на теорията на плътностния функционал, с доказан потенциал при изследвания на материали и хетерогенен катализ. При моделирането на адсорбцията на водород върху малки родиеви кълстери, отложени във фожазит са теоретично пресметнати структурните характеристики на образуваните комплекси, стабилността на родиевите кълстери, разпределението на електронната плътност в хидрогенираните кълстери, анализирани са вибрационните им честоти и е създаден термодинамичен модел за адсорбция на водород върху родиеви кълстери. При моделирането на процесите на адсорбция и превръщания на етен върху хидрогенирани родиеви кълстери отложени в зеолит тип фожазит са основно проучени следните аспекти на процесите: структурно охарактеризиране на органични интремедиати, които могат да се формират при адсорбция на етен, промени в структурата на зеолитните кълстери и взаимодействието им със зеолитната решетка в резултат на сорбцията, стабилност на формираните комплекси, величина на сорбционните енергии, разпределение на електронната плътност, анализ на вибрационните честоти и разработката на термодинамичен модел на процесите. От изброените методични аспекти на проучванията можем за заключение, че е използван задълбочен подход за охарактеризиране на третираните каталитични процеси.

В резултат са получени съществени за областта на катализата с родиеви кълстери и използването на смесените каталитични системи резултати: охарактеризирано е в детайли свързването на родиевите кълстери към зеолитната подложка както и стабилността на получените комплекси метал - зеолит; получена е надеждна информация за геометрията на комплексите, съответстваща отлично на експерименталните данни от EXAFS; описано е координирането на Н лигандите, адсорбирани върху родиевите кълстери; показано е, че комплекси с максимално количество водородни атоми доминират в широки ентрвали на температурата и налягането на водорода; охарактеризирана е природата на интермедиатите, участващи в каталитичното хидриране на етен; показано е, че Rh₃ кълстерите не са

подходящи за хидрогениране на етен; при условията на експерименталните процеси (над 440 K) силно хидрогенирани Rh₄ кълстерите осигуряват протичане на целевата реакция.

Интерес представлява по-нататъшното изясняване на въпроса до каква степен *съгласувано* каталитично действие на родиевите кълстери, от една страна, и зеолитната решетка, от друга, е фактор при третираните процеси. Подобни съгласувани механизми често имат важна роля при хетерогенната катализа.

Дисертацията на Велина Маркова представлява едно сериозно и всеобхватно теоретично проучване върху хидрогенирането на избраната моделна система (етен), катализирано от отложени в зеолитна подложка родиеви кълстери. Изследванията са проведени чрез системно теоретично моделиране като е използвано надеждно ниво на теорията на плътностния функционал. Теоретичните резултати се съгласуват много добре с наличните експериментални данни, което верифицира получените резултати и направените изводи. Намирам, че проведените изследвания разширяват с важни аспекти познанията ни в областта на хетерогенната катализа с използване на преходни метали. Основните резултати от проучванията са публикувани в авторитетни международни списания, което подчертава тяхната значимост. Дисертационният труд е написан с отличен език и стил.

Въз основа на гореизложеното предлагам на почитаемото жури да присъди научната и образователна степен „доктор по химия” на Велина Колева Маркова.

15.12.2015 г.

Рецензент:

проф. дхн Борис Гълъбов