



**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”**  
**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ**  
**КАТЕДРА ОРГАНИЧНА ХИМИЯ И ФАРМАКОГНОЗИЯ**  
**ЛАБОРАТОРИЯ ПО ОРГАНИЧЕН КАТАЛИЗ**

---

Велина Колева Маркова

Теоретично изследване на реакционни интермедиати,  
образувани при каталитично хидрогениране на етен върху  
родиеви клъстери, отложени в зеолит

**АВТОРЕФЕРАТ**

На дисертация за присъждане на научна и образователна степен „Доктор“  
Професионално направление 4.2 – Химически науки (Теоретична химия)

Научен ръководител: проф. дхн Георги Вайсилов

София, 2015

Дисертацията съдържа 148 страници, от които 7 страници използвана литература. Включва 58 фигури и 27 таблици в 6 глави. Библиографията обхваща 189 заглавия на английски.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от разширен катедрен съвет на катедрата по Органична химия и фармакогнозия на Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ на 09.11. 2015 г.

Докторантката е зачислена на редовна докторантура към катедра Органична химия и фармакогнозия с научен ръководител проф. Георги Вайсилов.

Работата по дисертацията е финансирана от проект и BG051PO001-3.3.06-0027 „Подкрепа за развитието и реализацията на докторанти, постдокторанти и млади учени в областта на материалознанието, минералогията и кристалографията” и проект ДФНИ-Т02/20.

Защитата на дисертационната работа ще се състои на ..... 2016 г. от ..... ч. в ..... на Факултет по химия и фармация на Софийски университет „Св. Климент Охридски“.

Автор: Велина К. Маркова

Заглавие: Теоретично изследване на реакционни интермедиати, образувани при каталитично хидрогениране на етен върху родиеви клъстери, отложени в зеолит

## Съдържание

<b>1</b>	<b>Увод</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Литературен обзор</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Мотивация и цели на дисертационния труд</b> .....	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Методика на проведените изчисления</b> .....	<b>6</b>
4.1	Изчислителен метод.....	6
4.2	Моделна система.....	6
4.3	Енергетични характеристики, използвани в анализа на данните.....	8
<b>5</b>	<b>Резултати и обсъждане</b> .....	<b>9</b>
5.1	Дисоциативна адсорбция на водород върху малки родиеви клъстери (Rh <sub>3</sub> и Rh <sub>4</sub> ) отложени в зеолитна структура от тип фожазит.....	9
5.1.1	<i>Структурни характеристики на моделираните комплекси</i> .....	9
5.1.2	<i>Стабилност на хидрогенирани родиеви клъстери</i> .....	15
5.1.1	<i>Термодинамичен модел за адсорбцията на водород върху родиеви клъстери</i> .....	18
5.2	Адсорбция и трансформация на етен върху хидрогенирани родиеви клъстери (Rh <sub>3</sub> и Rh <sub>4</sub> ), отложени в зеолитна структура от тип фожазит.....	20
5.2.1	<i>Структурни характеристики на различни органични интермедиати C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, които могат да се формират при адсорбция на етен</i> .....	20
5.2.2	<i>Промени в структурата на металните клъстери и взаимодействието им със зеолитната решетка</i> .....	32
5.2.3	<i>Стабилност на моделираните комплекси</i> .....	33
5.2.4	<i>Термодинамичен модел</i> .....	36
5.2.5	<i>Вибрационни честоти на термодинамично предпочетените органични лиганди</i> .....	39
<b>6</b>	<b>Изводи</b> .....	<b>41</b>
	<b>Използвана литература</b> .....	<b>44</b>

## 1 Увод

Малки кълъстери на преходни метали, нанесени върху подложка, представляват особен интерес в хетерогенния катализ. Такива кълъстери комбинират високата каталитична активност на преходните метали в различни каталитични процеси и ниска цена, поради малкото количество на използвания метал, което ги прави подходящи катализатори за индустриални цели. Кълъстерите на преходните метали могат да имат много различно каталитично поведение от съответните метални повърхности или моноядрени метални комплекси.<sup>1-3</sup> Свойствата на тези кълъстери са силно чувствителни дори към леки промени в структурата им.<sup>4,5</sup> Ключова роля за каталитичната активност и селективност на метал съдържащите катализатори, могат да имат размера и морфологията на металните кълъстери, наличие на примесни атоми, природата на подложката<sup>6</sup> и взаимодействието им с нея<sup>7</sup>.

Определянето на структурата на металните катализатори под формата на малки кълъстери става с помощта на методи като EXAFS спектроскопия и квантово-химично моделиране. Металът родий е познат като един от най-активните катализатори в различни реакции на хидрогениране и дехидрогениране.<sup>8-10</sup> Докато в литературата са докладвани различни теоретични изследвания на адсорбция на етен върху родиеви повърхности,<sup>11-13</sup> взаимодействието на етен или получени от него органични повърхностни интермедиати с малки родиеви кълъстери все още не е изучено с методите на компютърното моделиране. Такива проучвания са важни, тъй като са налични експериментални изследвания за хидрогениране на етен върху такива кълъстери, включени в порите на зеолит от тип фожазит.<sup>6,14</sup> Експериментите са проведени за различни моларни отношения етен/водород в реакционния поток и едно последователно и пълно теоретично моделиране изисква отчитане на наличието на адсорбиран водород върху металните кълъстери. Поради това в настоящия дисертационен труд първоначално е моделирана дисоциативна адсорбция на водород върху малки  $Rh_n$  кълъстери ( $n = 3,4$ ), разположени в порите на зеолитна решетка от тип фожазит. След това изследвахме теоретично влиянието на водородното покритие и размера на родиевите кълъстери върху стабилността на различни органични лиганди върху тях. Подобно на предишни изследвания на получени от етен органични интермедиати върху метални кълъстери и повърхности,<sup>15-17</sup> в нашето изследване са разгледани структурата и стабилността на различни интермедиати, които могат да се формират при хидрогениране (етил), дехидрогениране (етилидин, винил, винилиден) или изомеризация (етилиден) на етен, при адсорбцията на молекулата върху малки

хидрогенирани родиеви кълъстери. Резултатите от теоретичните изчисления позволиха построяването на термодинамичен модел за двата типа кълъстери,  $Rh_3$  и  $Rh_4$ , с помощта на който открихме доминантните органични лиганди върху двата размера кълъстери, в зависимост от температурата и налягането на водорода. Получените резултати са от съществено значение за експерименталните изследвания, тъй като показват, че кълъстерите  $Rh_4$  позволяват формирането на интермедиат, водещ до хидрогениране на етен, докато върху по-малкия кълъстер,  $Rh_3$ , се образува стабилен комплекс с етилидин, който блокира каталитичната реакция.

## 2 Литературен обзор

Различни експериментални данни свидетелстват, че активността и селективността на металните катализатори зависи от редица фактори. Такива са: електронната структура на катализатора, обкръжението на активните центрове, наличието на адсорбиран водород върху металната повърхност и оксидните подложки, върху които са отложени металните частици. Клъстерите на преходните метали, които се състоят само от десетки атоми, имат различни каталитични свойства от съответните метални повърхности, тъй като имат различни електронни свойства и притежават координационно ненаситени метални центрове. Откриват се и редица възможности за регулиране на каталитичните свойства на метала, като се варират броя атоми и лигандите, които са свързани към него, в това число и подложката.

Клъстери на преходни метали отложени върху различни носители (метал-оксидни подложки, зеолити и др.) играят ролята на хетерогенни катализатори в процесите на хидрогениране на алкени. При условията на каталитично хидрогениране през пробата непрекъснато се пропуска водород. Водородните молекули претърпяват дисоциативна адсорбция върху повърхността на катализатора, което води до активиране на водорода и той по-лесно встъпва в реакции с ненаситени връзки на алкените, които участват в реакцията. Счита се, че тази стъпка на хидрогениране на металните частици влияе пряко върху тяхната каталитична активност. Адсорбирането на водород върху метални клъстери с неизвестна големина е показано и експериментално от Kip и съавтори.<sup>18</sup> За отложени иридиеви частици съотношението Ir/H е 2.68, докато за родиеви и платинени частици максималното количество адсорбиран водород е по-ниско със съотношения Me/H, съответно, 1.98 и 1.14. За по-доброто разбиране на каталитичната активност на малки метални клъстери от основно значение е детайлното изучаване на морфологията и електронната структура на хидрогенираните метални частици и влиянието на носителя върху адсорбцията на водород.

Металните клъстери на преходни метали (Pd, Pt, Ir, Rh) проявяват висок афинитет към водорода. От теоретични изследвания е установено, че при взаимодействие на металните частици с H<sub>2</sub> протича дисоциация на водородната молекула, като в повечето случаи енергетичния бариер за този процес е сравнително нисък. Най-общо стойностите за енергията на адсорбция намаляват с нарастване на размера на металните клъстери, както и с увеличаване броя на адсорбираните H атоми върху тях. За Ir, Pt и Pd са намерени оптималните стойности за броя на адсорбираните

H атоми. Резултатите от изчисленията нареждат преходните метали спрямо съотношение водород/метал в реда  $Pt > Ir > Rh$ , а съответните стойности за H/Me са 4, 3 и 2.2.

Координирането на H атомите при процесите на дисоциативна адсорбция на водород върху разгледаните преходни метали се влияе главно от размера на металната частица. Влияние върху типа на свързване могат да окажат различните носители, върху които са отложени металните клъстери, както и общото водородно покритие. За Ir, Pt и Rh мостовото свързване по връзка Me-Me е предпочетено за моделираните клъстери. При по-големи клъстери на платината и насищане на частицата с водород терминалното свързване е предпочетено. При клъстери на паладий, H атомите се свързват мостово върху метални частици, изградени от по-малко от 5 атома, а при по-големите клъстери е по-изгодно трицентрово координиране.

Не са намерени в литературата публикации относно теоретичното разглеждане на процесите на трансформации на  $C_2H_x$  въглеводороди върху клъстери на родия. Една от малкото теоретични работи за протичането на тези процеси върху Rh повърхности е от Li и сътрудници.<sup>11</sup> Те разглеждат механизма на превръщането на етен до етилидин върху Rh(111) повърхност на ниво ТФП. Моделирани са различните интермедиати, които могат да се формират и е определена тяхната стабилност и тип на координиране към металната повърхност. В съответствие с предишни изследвания,<sup>19</sup> са намерени два възможни типа на свързване за молекулата на етена:  $\pi$ - и ди- $\sigma$ . При ди- $\sigma$ -координирането се наблюдава промяна в хибридизацията на двата C атома от етена (от  $sp^2$  до  $sp^3$ ) чрез образуване на две  $\sigma$  връзки със съседни Rh центрове, докато при  $\pi$ -свързването, адсорбата се координира само към един метален атом чрез донорна  $\pi$ -връзка. Дължината на връзката C-C е удължена в сравнение с тази на молекулата в газова фаза (132 pm) до 140 и 145 pm съответно за  $\pi$ - и ди- $\sigma$ -свързване. Енергията на свързване на ди- $\sigma$ -координиран етен към Rh(111) е оценена на 93 kJ/mol, само с 2 kJ/mol по-висока от тази изчислена за  $\pi$ -свързан етен. Всички моделирани органични интермедиати (етил, винил, винилиден, етилиден, етилидин) се координират към толкова Rh центъра от Rh(111) повърхността, колкото са необходими на всеки един от двата C атома, за да се допълни координационната им сфера до такава на въглерод в  $sp^3$  хибридизация. Молекулата на етана се адсорбира слабо върху Rh(111) повърхността, изчислената енергия на свързване е само 30 kJ/mol.

### 3 Мотивация и цели на дисертационния труд

В своето изследване Gates и др.<sup>14</sup> успяват да регулират каталитичните свойства на малки Rh клъстери и на родиеви комплекси отложени в кристалната решетка на зеолит от тип фожазит. Сменяйки размера на родиевите частици те успяват селективно да насочат реакцията от димеризация на етен към хидрогениране. Комплекси, които са отложени в порите на зеолита под формата на  $Rh(C_2H_4)_2$  катализират както димеризацията, така и хидрогенирането на етен, като са високо селективни към процеса на димеризация. След третиране на катализатора и образуване на родиеви клъстери изградени от само няколко атома, реакцията на димеризация почти спира и започва преимуществено да протича реакция на хидрогениране.

Описаната по-горе каталитична система е особено интересна, тъй като броят атоми в металната частица и продуктите на реакцията зависят от молното съотношение между пропусканите в системата газове етен и водород. Експериментите предполагат, че реакцията е сложна. Освен това, Gates и др. предполагат,<sup>6</sup> че върху родиевите клъстери протича процес на дисоциативна адсорбция на водород от газовата фаза. Активирането на Н-Н връзката върху такива малки клъстери може да е причината реакцията на хидрогениране да протича селективно пред димеризацията. Затова първо се спряхме на изучаването на процеса на дисоциативна адсорбция на водород върху отложените родиеви клъстери. От особена важност за нас беше определянето на структурата на хидрогенираните родиеви клъстери и количеството водород на повърхността на клъстерите при дадени реакционни условия (температура и налягане на водорода). След това изследването беше насочено към установяване на възможните интермедиати, които могат да се формират при реакции на хидрогениране и дехидрогениране на етен върху повърхността на родиевите клъстери, отложени в зеолит от тип фожазит.

Целите на изследванията, описани в дисертационния труд, са:

- Установяване на структурата и стабилността на хидрогенирани  $Rh_n$  клъстери, отложени в порите на зеолитна решетка от тип фожазит. Изследване на влиянието на количеството водород върху електронната структура на изследваните комплекси и взаимодействието им с носителя.
- Определяне на количеството водород, адсорбирано върху родиевите клъстери в зависимост от температурата и налягането на водорода, чрез термодинамичен модел, включващ енергетични параметри, определени от



квантово-химичните пресмятания.

- Установяване на структурата и относителната стабилност на различни органични лиганди, които могат да се формират по време на процесите на хидрогениране на етен, адсорбирани върху хидрогенирани Rh<sub>n</sub> клъстери.
- Установяване влиянието на размера на металния клъстер и на количеството предварително адсорбиран водород (и съответно на температура и налягане на водорода в системата) върху стабилността на моделираните органични интермедиати и установяване на предпочетените типове интермедиати върху Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub> клъстери.

## 4 Методика на проведените изчисления

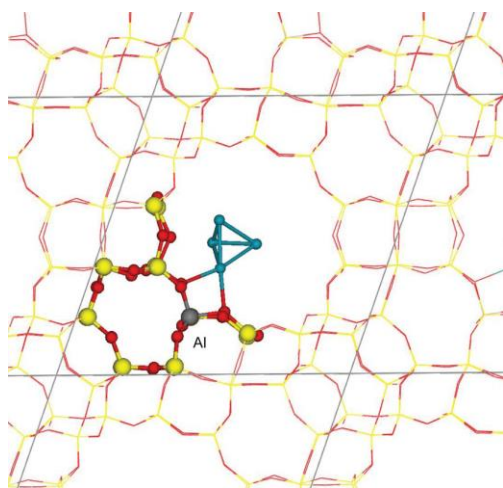
### 4.1 Изчислителен метод

Всички изчисления в настоящия дисертационен труд са проведени с програмния пакет VASP (Vienna ab initio simulation package), базиран на теория на функционала на плътността (ТФП).<sup>20,21</sup> Използван е градиентно коригиран обменно-корелационен функционал на Perdew, Burke, и Ernzerhof (PBE).<sup>22</sup> Програмата работи с периодични модели, описани с базисни функции от плоски вълни. Взаимодействието между йоните и електроните е описано с *projector augmented wave (PAW)* метод,<sup>23,24</sup> а използваният енергетичен *cut-off* за плоските вълни е 400 eV. Поради големината на използваната за пресмятанията елементарна клетка ( $a = b = c = 17.34 \text{ \AA}$ ), зоната на Brillouin е представена само от  $\Gamma$  точката. Самосъгласуваната процедура спира, когато за две последователни стъпки енергията се променя с по-малко от  $10^{-6} \text{ eV}$ . Всяко изчисление за оптимизиране на геометрията продължава до тогава, докато силите, действащи върху всеки атом в системата станат по-малки от  $0.02 \text{ eV/\AA}$ . При изчисленията са отчетени и дисперсионните взаимодействия чрез имплементирания в програмния пакет VASP метод на Grimme DFT-D2.<sup>25</sup>

### 4.2 Моделна система

За точно описание на зеолитната решетка, кристалната структура на зеолита – фожазит (FAU по номенклатурата на Международната зеолитна асоциация) при изчисленията е моделирана в периодични гранични условия. Използвана е ромбична елементарна клетка с параметри:  $a = b = c = 17.34 \text{ \AA}$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$  (Фигура 4.2-1).<sup>26,27</sup> Клетката е съставена от 96 кислородни и 48 Т атома, от които един е Al, а останалите

са силициеви. Отрицателният заряд на решетката около Al е компенсиран от една мостова хидроксилна група, разположена в четиричленен пръстен, в съседство до алуминиевия център. В началната структура ОН групата се намира на О1 място. Други позиции за ОН групата не са моделирани, тъй като енергетичната разлика между различните изомерни структури е с един порядък по-малка в сравнение с енергията, която се печели след трансфер на Н атом върху металната частица.<sup>28</sup> Следователно началното разположение на ОН групата има пренебрежимо малко влияние върху енергията на трансфер на Н атом. Моделирани са две различни места на адсорбция на  $Rh_n$  ( $n = 3, 4$ ) клъстерите в кухината на зеолитната решетка – в близост до шест-членен пръстен и в близост до три четири-членни пръстена, като в настоящата дисертация двете места ще бъдат обозначавани съответно с 6R и 4R (Фигура 4.2-1).



Фигура 4.2-1 Модел на елементарната клетка, използвана в изчисленията.

Структурите с нехидрогенирани родиеви клъстери, адсорбирани в зеолитната решетка са наименувани  $Rh_3/ZOH$  и  $Rh_4/ZOH$ , докато структурите формирани след трансфер на Н атом от мостовата хидроксилна група върху металния клъстер са означени съответно като  $HRh_3/ZO$  и  $HRh_4/ZO$ . Тъй като системите, получени след трансфера на протона са енергетично по-стабилни, те са използвани като начални структури за моделирането на дисоциативната адсорбция на водород. До четири молекули водород са адсорбирани върху тетраедричния  $Rh_4$  клъстер и до три молекули върху  $Rh_3$  клъстера. Получените хидрогенирани комплекси са наименувани  $H_mRh_3/ZO$  ( $m = 1, 3, 5, 7$ ) и  $H_mRh_4/ZO$  ( $m = 1, 3, 5, 7, 9$ ). Оптимизацията на геометрията на моделираните комплекси се извършва чрез добавяне на два атома Н към относително свободни адсорбционни места от предходно оптимизираната метална частица с два водородни лиганда по-малко. Най-малко две начални геометрии са взети предвид за

всяко изследвано количество водород. Моделирани са два типа на адсорбция на водородните атоми – мостово към връзка Rh-Rh и терминално към един родиев център.

При комплексите с органични лиганди най-напред е адсорбирана молекула етен върху  $H_mRh_n/ZO$  кълстери с различно количество предварително адсорбиран водород. След това са получени различните органични лиганди чрез преместване на H атоми от металната частица върху лиганда (в случая на етил) или обратното (в случаите, когато имаме интермедиати с по-малко водород – винил, винилиден, етилидин). Получените структури са означени по следния начин:  $C_2H_x/H_{k-x}Rh_n$ , където k е общият брой водородни атоми в системата и  $k = x+m$ . Общият брой H атоми k е сума от x водородни атоми от органичния лиганд и m H атоми адсорбирани върху металния кълстер, които включват водородни атоми от дисоциативната адсорбция на водородни молекули и трансферирани H атоми от мостовата хидроксилна група и от органичния лиганд. За комплексите с органични лиганди, в наименованията е изпусната частта “/ZO”, указваща, че H атом от мостовата хидроксилна група вече е адсорбиран върху металните частици, тъй като пресмятания с чисти кълстери, без водород или изолирани кълстери в газова фаза не са правени. Пресмятанията с органични лиганди върху хидрогенираните кълстери са направени само за металните кълстери, разположени в позиция 4R, тъй като тя е по-стабилна при хидрогенираните кълстери.

### 4.3 Енергетични характеристики, използвани в анализа на данните

За определяне на стабилността на моделираните комплекси са използвани различни енергетични характеристики. За хидрогенирани родиеви кълстери, адсорбирани в порите на зеолит, без органични лиганди  $H_mRh_n/ZO$ , те са дефинирани чрез следните изрази:

- относителна стабилност,  $\Delta E$ , по отношение на най-стабилната структура със същия състав
- средна енергия на свързване на H атоми към металната частица в комплексите  $H_mRh_n/ZO$ , отложени в порите на зеолит по отношение на молекула водород от газовата фаза:

$$BE_{av}(H) = [E(H_mRh_n/ZO) - E(HRh_n/ZO)] / (m-1) - E(H_2) / 2$$

- енергия на свързване на H атом при адсорбиране на последната молекула  $H_2$  към съответния хидрогениран кълстер  $H_{m-2}Rh_n/ZO$ :

$$BE_1(H) = [E(H_mRh_n/ZO) - E(H_{m-2}Rh_n/ZO)] / 2 - E(H_2) / 2$$

Всички стойности за енергия на свързване са пресметнати по отношение на най-стабилната структура със съответния състав.

За хидрогенирани клъстери след адсорбция на различни органични лиганди в комплексите  $C_2H_x/H_{k-x}Rh_n$ , за определяне на тяхната стабилност са използвани относителни енергии,  $\Delta E$ , свободна енергия на Gibbs,  $\Delta G$ , и енергия на свързване на етен или водород, съответно  $BE_e$  или  $BE_{av}(H)$ . Тези енергетични характеристики са дефинирани по следния начин:

- относителна стабилност  $\Delta E$  спрямо най-стабилния органичен лиганд в серии с един и същи състав (един и същ общ брой  $H$  атоми в системата,  $k$ );
- относителната свободна енергия на Gibbs,  $\Delta G$ , е пресметната спрямо структурата с  $\pi$ -свързан етен,  $C_2H_4/HRh_n$ , с минималния брой моделирани  $H$  атоми в системата ( $k = 5$ ), което включва четирите  $H$  атом от органичния лиганд,  $x = 4$ , и един  $H$  атом, който е адсорбиран върху металния клъстер след трансфер от мостовата  $OH$  група от зеолитната решетка:

$$\Delta G (C_2H_x/H_{k-x}Rh_n) = G (C_2H_x/H_{k-x}Rh_n) - G (C_2H_4/HRh_n) - (k-5)/2 G(H_2);$$

Използвайки посочените по-горе определения, отрицателните стойности на енергетичните характеристики съответстват на по-стабилни структури.

## 5 Резултати и обсъждане

### 5.1 Дисоциативна адсорбция на водород върху малки родиеви клъстери ( $Rh_3$ и $Rh_4$ ) отложени в зеолитна структура от тип фожазит.

В тази глава ще бъдат разгледани резултатите, получени при моделирането на дисоциативната адсорбция на водород върху  $Rh_n$  ( $n = 3, 4$ ) клъстери, отложени в зеолитна решетка от тип фожазит. Обсъдени са промените в структурата и стабилността на получените комплекси, в разпределението на електронната плътност и честотите на вибрационните трептения ( $Rh-H$  и  $Rh-Rh$ ), с нарастване на количеството водород в системата.

#### 5.1.1 Структурни характеристики на моделираните комплекси

Първоначално бяха оптимизирани структури с чисти  $Rh_n$  клъстери ( $n = 3, 4$ ), адсорбирани в близост до двете различни адсорбционни места (4R и 6R) в порите на зеолитната решетка. Изчисленията показаха, че трансферът на протон от мостовата хидроксилна група върху металната частица е енергетично изгоден, което е в съгласие

с предишни изследвания.<sup>28-30</sup> Поради значително по-ниската стабилност на структурите, при които Н атом от мостовата хидроксилна група не е мигрирал върху кълстера, те няма да бъдат обсъждани по-нататък в дисертационния труд.

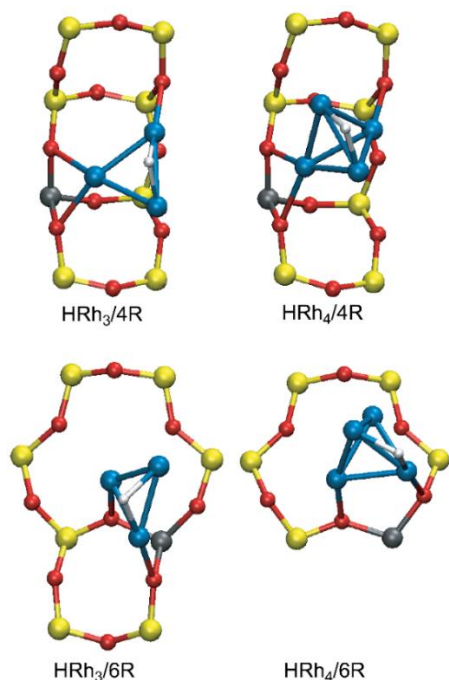
Структурните характеристики на моделираните хидрогенирани комплекси ще бъдат разгледани в три различни аспекта – 1) разположение на родиевите кълстери в зеолитната структура; 2) промени, настъпващи във формата на металните частици при увеличаване броя на адсорбираните водородни атоми; 3) предпочетен тип на координиране на водородните атоми върху родиевите кълстери. В началото ще бъдат описани структури, получени след трансфер на водороден атом от мостовата хидроксилна група в зеолита върху родиевите кълстери или т.нар. обратен spillover,  $\text{HRh}_3/\text{ZO}$  и  $\text{HRh}_4/\text{ZO}$ . След това ще преминем към описание на комплексите след дисоциативна адсорбция на водород от газовата фаза,  $\text{H}_m\text{Rh}_3/\text{ZO}$  and  $\text{H}_m\text{Rh}_4/\text{ZO}$ .

На Фигура 5.1-2 и Фигура 5.1-3 са показани оптимизираните структури на най-стабилните комплекси на  $\text{Rh}_3$  и  $\text{Rh}_4$  кълстери, позиционирани в близост до 4R място и 6R място от зеолитната решетка. В Таблица 5.1-1 и Таблица 5.1-2 са представени избрани структурни характеристики съответно за  $\text{H}_m\text{Rh}_3/\text{ZO}$  и  $\text{H}_m\text{Rh}_4/\text{ZO}$  комплекси, както и тяхната относителна стабилност и изчислената енергия за адсорбция на водород.

- *Разположение на родиевите кълстери*

Координацията на металните кълстери в близост до 4R място е подобно при двата типа изследвани кълстери –  $\text{HRh}_3$  и  $\text{HRh}_4$  (Фигура 5.1-1). Един родиев атом от металния кълстер взаимодейства с два кислородни, които се намират непосредствено до алуминиевия център от зеолитната решетка. Изчислените стойности за дължината на тези две Rh-O разстояния са в интервала 222–231 pm и 215–235 pm, съответно за комплекси  $\text{H}_m\text{Rh}_3/\text{ZO}$  и  $\text{H}_m\text{Rh}_4/\text{ZO}$  (виж Таблица 5.1-1 и Таблица 5.1-2), като са типични за метални кълстери в зеолити. С увеличаване броя на адсорбираните водородни лиганди, разстоянията Rh-O бавно се скъсяват, което корелира с повишаването на положителния заряд на металната частица. При структурите с високо съдържание на адсорбиран водород (над 5 водородни лиганда) едно от разстоянията Rh-O достига дължина от 215 pm, което е в съгласие с експериментално получената стойност, 217 pm, от EXAFS измервания.<sup>14</sup> Съседният родиев атом от кълстера се координира към трети кислород, който принадлежи към съседен четири-членен пръстен, като в този случай дължината на Rh-O разстоянието е по-голяма и е в интервала 230–237 pm. Изчислените Rh-Al разстояния, за комплексите, координирани

в близост до 4R, са между 281 pm и 291 pm за  $H_mRh_3/ZO$  комплексите и 290 pm и 295 pm за  $H_mRh_4/ZO$  комплексите.



Фигура 5.1-1 Координиране на  $HRh_n/ZO$  комплекси в близост до три четири-членни пръстена – 4R място (горен ред) и в близост до шест-членен пръстен – 6R място (долен ред).

Таблица 5.1-1 Енергетични (kJ/mol) и структурни (pm) характеристики на комплексите на  $Rh_3$  клъстера след адсорбция на водород.

Complex	$n_{H_t}, n_{H_{br}}^a$	$N_s^b$	$\langle Rh-Rh \rangle^c$	Rh-O, $n^d$	$\Delta E^e$	$BE_{av}(H)^f$	$BE_1(H)^g$
$HRh_3/ZO-4R$	0, 1	3	242	227,3	0		
$HRh_3/ZO-6R$	0, 1	3	242	221,2	29		
$H_3Rh_3/ZO-4R$	0, 3	1	250	225,3	0	-70	-70
$H_3Rh_3/ZO-6R$	0, 3	3	254	226,2	44	-47	-47
$H_5Rh_3/ZO-4R$	2, 3	1	260	230,3	0	-61	-52
$H_5Rh_3/ZO-6R$	1, 4	1	265	227,2	33	-53	-36
$H_7Rh_3/ZO-4R$	4, 3	1	272	231,3	1	-52	-36
$H_7Rh_3/ZO-6R$	3, 4	1	268	227,2	0	-51	-36

<sup>a</sup> Брой на терминално свързаните и мостово свързаните към клъстера  $Rh_3$  водородни лиганди. <sup>b</sup> брой на несдвоените електрони в системата. <sup>c</sup> Средна стойност на дължината на Rh-Rh разстоянията. <sup>d</sup> Средна стойност на близките Rh-O контакти и брой n такива контакти. <sup>e</sup> Относителна стабилност. <sup>f</sup> Средна енергия на свързване на H атоми към клъстер  $HRh_3$ , адсорбиран в зеолитна решетка. <sup>g</sup> Свързваща енергия за H атом на последните два добавени към клъстера водородни лиганда. За дефиниция на стойностите за енергията виж Глава 4.3.

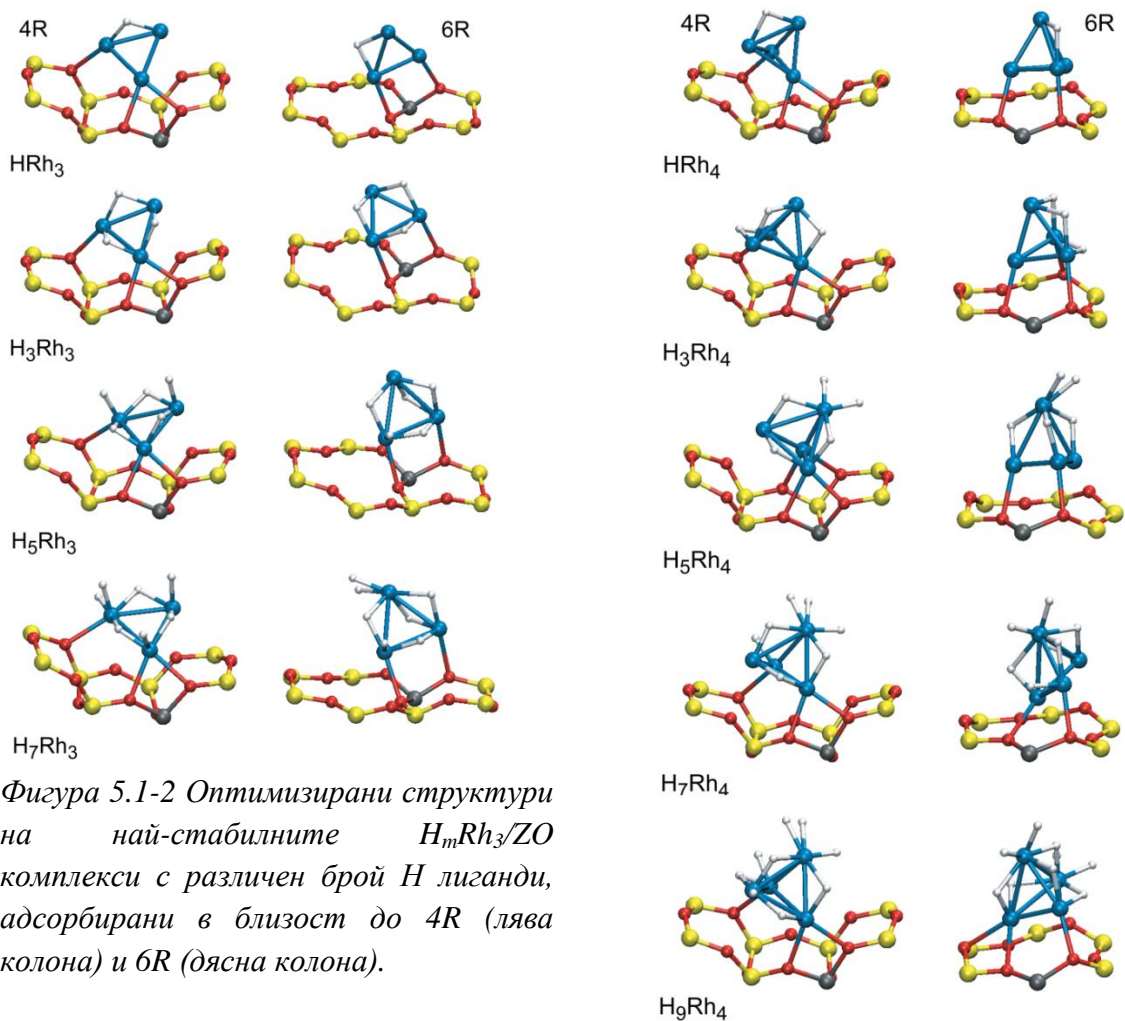
Таблица 5.1-2 Енергетични (kJ/mol) и структурни (pm) характеристики на комплексите на Rh<sub>4</sub> кълстера след адсорбция на водород.

Complex	n <sub>Ht</sub> , n <sub>Hbr</sub> <sup>a</sup>	Ns <sup>b</sup>	<Rh-Rh> <sup>c</sup>	Rh-O, n <sup>d</sup>	ΔE <sup>e</sup>	BE <sub>av</sub> (H) <sup>f</sup>	BE <sub>1</sub> (H) <sup>g</sup>
HRh <sub>4</sub> /ZO-4R	0, 1	0	247	230,3	0		
HRh <sub>4</sub> /ZO-6R	0, 1	0	247	226,2	14		
H <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-4R	0, 3	2	255	228,3	0	-67	-67
H <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-6R	0, 3	0	256	224,3	22	-56	-56
H <sub>5</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-4R	2, 3	0	256	230,4	0	-55	-42
H <sub>5</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-6R	2, 3	0	260	224,2	55	-41	-26
H <sub>7</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-4R	4, 3	0	261	226,3	0	-50	-40
H <sub>7</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-6R	4, 3	0	274	227,2	42	-43	-19
H <sub>9</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-4R	5, 4	0	265	226,3	0	-47	-40
H <sub>9</sub> Rh <sub>4</sub> /ZO-6R	4, 5	0	269	226,3	1	-47	-40

<sup>a</sup> Брой на терминално свързаните и мостово свързаните към кълстера Rh<sub>4</sub> водородни лиганди. <sup>b</sup> брой на несдвоените електрони в системата. <sup>c</sup> Средна стойност на дължината на Rh-Rh разстоянията. <sup>d</sup> Средна стойност на близките Rh-O контакти и брой п такива контакти. <sup>e</sup> Относителна стабилност. <sup>f</sup> Средна енергия на свързване на H атоми към кълстер HRh<sub>4</sub>, адсорбиран в зеолитна решетка. <sup>g</sup> Свързваща енергия за H атом на последните два добавени към кълстера водородни лиганда. За дефиниция на стойностите за енергията виж Глава 4.3.

Двата типа родиеви кълстери се координират по различен начин към зеолитната структура, когато са в близост 6R място. При комплексите на Rh<sub>3</sub> кълстера, H<sub>m</sub>Rh<sub>3</sub>/ZO, два от родиевите атоми взаимодействат с двата кислородни центъра, директно свързани с алуминиевия. Един от кислородните атоми принадлежи на шест-членния пръстен, докато другият е част от съседен четири-членен пръстен (Фигура 5.2-1). Разстоянията Rh-O са в интервала 220–229 pm (виж Таблица 5.1-1 и Таблица 5.1-2). От друга страна, комплексите на Rh<sub>4</sub> кълстера, H<sub>m</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO, са разположени върху равнината на шест-членния пръстен, като са близо до алуминиевия център. Формират се два Rh-O контакта, като два Rh атома от кълстера взаимодействат с двата кислородни центъра, директно свързани за Al атом. Измерените Rh-O разстояния бавно намаляват с увеличаване на H атомите, адсорбирани върху кълстерите от 224 pm до 215 pm, като се доближават до експериментално получената стойност от 217 pm.<sup>14</sup> В някои структури се формира и трети Rh-O контакт към O център от Si-O-Si мост, като разстоянието Rh-O е с дължина около 230 pm. Тази координация на комплексите на Rh<sub>4</sub> кълстера не се запазва при H<sub>9</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO. В структурата с максимален брой водородни лиганди, един от родиевите атоми взаимодейства с два O центъра от пръстена, като Rh-O разстоянията са 224 pm и 240 pm. При предишни теоретични изчисления за хидрогенирани Rh<sub>4</sub> и Rh<sub>6</sub> кълстери, които са адсорбирани към изолирани или вградени

зеолитни фрагменти, както и за комплекси на  $Rh^+$ , са намерени стойности за средната дължина на Rh-O разстоянията в интервала 216–218 pm.<sup>27,28,31,32</sup> В сравнение с комплексите, разположени в близост до 4R място, при структурите координирани в близост до 6R, изчислените Rh-Al разстояния са по-дълги и варират от 286 pm до 308 pm за  $H_mRh_3/ZO$  комплекси и от 324 pm до 330 pm за  $H_mRh_4/ZO$  комплекси.



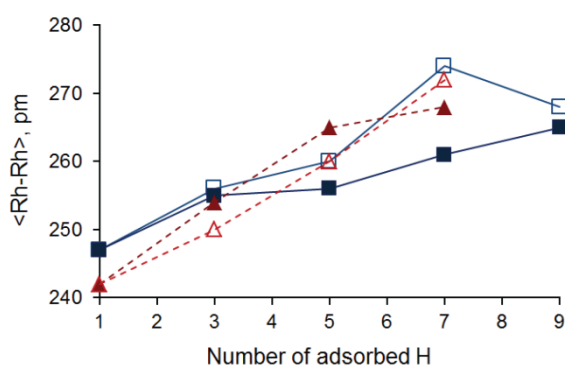
Фигура 5.1-2 Оптимизирани структури на най-стабилните  $H_mRh_3/ZO$  комплекси с различен брой H лиганди, адсорбирани в близост до 4R (лява колона) и 6R (дясна колона).

Фигура 5.1-3 Оптимизирани структури на най-стабилните  $H_mRh_4/ZO$  комплекси с различен брой H лиганди, адсорбирани в близост до 4R (лява колона) и 6R (дясна колона).



- *Промяна в структурата на металните кълстери*

Процесите на адсорбция на  $Rh_n$  кълстерите в зеолитната решетка и трансфера на H атом от мостовата хидроксилна група, не оказват влияние върху структурата на металните частици и средните Rh-Rh разстояния остават същите, като тези изчислени за  $Rh_n$  кълстерите в газова фаза, съответно 242 pm за  $Rh_3$  и 247 pm за  $Rh_4$  кълстера. На Фигура 5.1-4 е показана зависимостта на средните междуметални разстояния  $\langle Rh-Rh \rangle$  от количеството адсорбиран водород върху металните частици. Тези разстояния нарастват почти линейно от 242 pm за  $H_1Rh_3/ZO$  до 272 pm за  $H_7Rh_3/ZO$  комплексите. При комплексите на  $Rh_4$ ,  $H_mRh_4/ZO$ , разположени в близост до 6R място са изчислени по-високи стойности за  $\langle Rh-Rh \rangle$  разстоянията от тези за съответните структури, разположени в близост до 4R място. С увеличаване на броя на H лигандите, адсорбирани върху металната частица, дължината на индивидуалните Rh-Rh връзки варира в по-големи интервали. В структурата  $H_7Rh_4/ZO$ , която е разположена в близост до 6R място, една от Rh-Rh връзките е практически разкъсана, като разстоянието между двата родиеви атома е 343 pm. Това води до промяна във формата на  $Rh_4$  кълстера и в този случай тя не е тетраедрична. При адсорбцията на последните два атома от изследваната серия, при комплекса  $H_9Rh_4/ZO$ , координацията на кълстера към зеолитната решетка се променя, което от своя страна води до възобновяване на тетраедричната му форма.



Фигура 5.1-4 Промяна на пресметнатите средни Rh-Rh разстояния в  $H_mRh_3/ZO$  комплексите (прекъсната червена линия) и  $H_mRh_4/ZO$  комплексите (плътна синя линия) с нарастване на броя H лиганди адсорбирани върху металните кълстери. Пълните символи обозначават получените стойности за комплекси разположени в близост до 4R място, а празните символи – за комплекси разположени в близост до 6R място.

Като цяло повишаването на броя на водородните лиганди върху комплексите  $H_mRh_n/ZO$  води до увеличаване на средните разстояния  $\langle Rh-Rh \rangle$  (Фигура 5.1-4).

Такова удължаване на средните метал-метал разстояния при процеса на хидрогениране е докладвано в предишни изследвания върху Ir<sub>4</sub>, Rh<sub>6</sub> и Rh<sub>4</sub> кълстери,<sup>31</sup> отложени върху изолирани зеолитни фрагменти. По-високите стойности на средните <Rh-Rh> разстояния в настоящите моделирани системи се дължат главно на удължаване на Rh-Rh връзки, върху които има мостово свързани водородни лиганди, като такива връзки са с от 2 pm до 20 pm по-дълги. Изчислените стойности за средните <Rh-Rh> разстояния са най-близки до експериментално определените<sup>14</sup> (270 pm) при структурите с високо съдържание на водород – такива с 5 и повече адсорбирани H атоми. При тези системи средната дължина на Rh-Rh разстоянията е в интервала 260-274 pm.

- *Предпочетен тип на координиране на водородните атоми*

При теоретичното изследване установихме два стабилни типа на координиране на водородните лиганди към металните частици – мостово към Rh-Rh връзка и терминално към един Rh център. При мостовото координиране, разстоянията Rh-H са по-дълги в сравнение с терминалното и са в интервала 162–195 pm. При терминалното координиране този интервал е 154–161 pm. Тези резултати са в съответствие с такива в предишни изчисления върху кълстери, отложени на изолирани зеолитни фрагменти.<sup>28,31</sup> При теоретичните изследвания върху модели на изолирани зеолитни фрагменти са изчислени разстояния от 157–204 pm за мостово свързване на водорода и 155–156 pm за терминално свързване. При структурите с по-голямо количество адсорбиран водород, някои от лигандите се координират под формата на активирани водородни молекули, като H-H разстоянието е в интервала 88-93 pm. В тези случаи съответните Rh-H разстояния са по-дълги от обичайните изчислени за терминално координиране на водородните атоми и изчислените стойности са в интервала 166–174 pm.

### **5.1.2 Стабилност на хидрогенирани родиеви кълстери**

- *Относителна стабилност*

Относителната стабилност, ΔE, на изследваните комплекси ще бъде разгледана спрямо разположение на комплексите в кухината на зеолитната решетка и предпочетен тип на свързване на водородните лиганди. Както бе описано в Глава 3.4., ΔE, е определена по отношение на най-стабилната структура с даден брой водородни лиганди. Изчислените стойности за най-стабилните получени структури, координирани към 4R и 6R места, са дадени в Таблица 5.1-1 и Таблица 5.1-2.

**Rh<sub>3</sub>.** Предпочетеното разположение в кухината на зеолита на структурите H<sub>m</sub>Rh<sub>3</sub>/ZO с m=1, 3 и 5, е в близост до 4R място. Относителната стабилност, ΔE, изчислена за съответните хидрогенирани комплекси в близост до 6R място варира с броя на адсорбираните H атоми: 29 kJ/mol с 1 H атом, 44 kJ/mol с 3 H, и 33 kJ/mol с 5 H (Таблица 5.1-1). Системите с максималното количество водород, което е моделирано при Rh<sub>3</sub> клъстера, H<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub>/ZO, са практически еднакво стабилни и на двете изследвани адсорбционни места – 4R и 6R.

Водородният атом, който мигрира от ОН мостовата група, се координира мостово към връзка Rh-Rh, като типа на свързването му не зависи нито от разположението на металния клъстер, нито от първоначалното ориентиране на водородния атом. Стабилни структури с терминално свързан водород върху Rh<sub>3</sub> клъстера не са намерени, тъй като по време на геометричната оптимизация, H атом се мести в мостова позиция по връзка Rh-Rh. Мостовото свързване на водородните лиганди е предпочетено до насищане и на трите Rh-Rh връзки. Когато присъстват повече от три адсорбирани H атоми, по-стабилни са структури, при които допълнителните H атоми са свързани терминално.

**Rh<sub>4</sub>.** Подобно на хидрогенирания Rh<sub>3</sub> клъстер, H<sub>m</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO комплексите са по-стабилни в близост до 4R адсорбционно място. Най-голямата разлика в стабилността при двата изследвани типа на разположение на H<sub>m</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO комплексите в зеолитната решетка (4R и 6R) е изчислена за структурите с 5 водородни атома. Структурите, разположени в близост до 6R място, са по-нестабилни с 14 kJ/mol за 1 H атом, 22 kJ/mol за 3 H атома, 55 kJ/mol за 5 H атома, и 42 kJ/mol за 7 H атома, от съответните H<sub>m</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO комплекси, разположени до 4R място (Таблица 5.1-2). Най-стабилните комплекси с максимално количество адсорбиран водород, H<sub>9</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO, са еднакво стабилни в близост до 4R и 6R места, както бе установено и за комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера

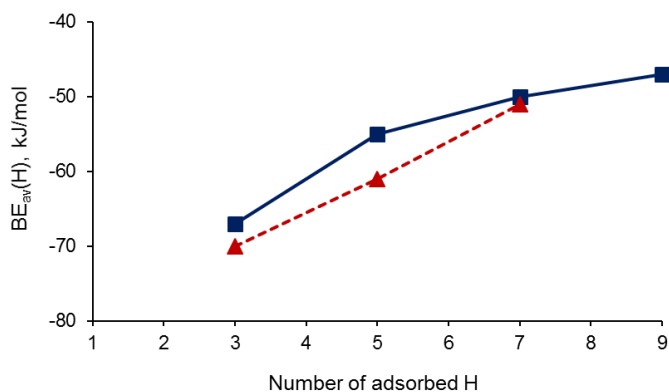
При най-стабилните комплекси HRh<sub>4</sub>/ZO, формирани след трансфер на H атом от мостовата ОН група, водородният атом е мостово свързан и при двете адсорбционни места – 6R и 4R. Структурите с терминално свързан (първи) H атом са със 102 kJ/mol (4R) и 132 kJ/mol (6R) по-нестабилни. При последващото адсорбиране на още два H атома мостовото свързване остава по-стабилно и при най-стабилните H<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO получени структури и трите H атома са координирани по връзка Rh-Rh. Най-стабилен H<sub>5</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO комплекс е получен с три мостово свързани H атома и два терминално свързани, докато оптимизираните системи с повече от три мостово координирани

лиганда са по-нестабилни с най-малко 43 kJ/mol. За комплексите с 3 до 7 адсорбирани Н атома, най-стабилните системи имат по три мостови лиганда, при наличие на повече мостово свързани Н атоми се формират по-нестабилни комплекси. Само в случая на девет Н атома, адсорбирани върху Rh<sub>4</sub> клъстера, комплексите H<sub>9</sub>Rh<sub>4</sub>/ZO имат четири мостово свързани и пет терминално свързани лиганда в близост до 4R място и пет мостови и четири терминални лиганда в близост до 6R място (Таблица 5.1-2).

- *Енергия на адсорбция на водородните атоми*

Афинитетът на отложените в цеолити родиеви клъстери към адсорбция на водород е добре описан.<sup>28,31</sup> Той може да бъде оценен от средната енергия на свързване, BE<sub>av</sub>(H), на Н атомите към комплексите H<sub>m</sub>Rh<sub>n</sub>/ZO и енергията на свързване на последните два добавени Н атома, BE<sub>1</sub>(H), към съответните H<sub>m-2</sub>Rh<sub>n</sub>/ZO комплекси. Стойностите, за двата типа енергетични характеристики са изчислени за водороден атом и са дадени в Таблица 5.1-1 и Таблица 5.1-2. На Фигура 5.1-5 е изобразена зависимостта на средната енергия на адсорбция на водород от броя Н атоми, адсорбирани върху двата типа моделирани родиеви клъстери – Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub>.

За комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера, стойността за BE<sub>av</sub>(H) за първите два Н атома в най-стабилния H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>/ZO комплекс, разположен в близост до 4R място, е оценена на -70 kJ/mol за Н атом. Стойността за адсорбционната енергия на водород намалява (по абсолютна стойност) до -61 kJ/mol и -51 kJ/mol за най-стабилните структури, съответно с 5 и 7 Н лиганда. Изчислените стойности за BE<sub>1</sub> следват същата тенденция и намаляват от -70 kJ/mol за първите два Н лиганда до -36 kJ/mol за комплекса H<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub>/ZO в близост до 4R място. Стойностите за BE<sub>1</sub> за комплексите адсорбирани в близост до 6R място свидетелстват за малко по-слабо взаимодействие, като варират от -47 kJ/mol за H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>/ZO комплекса до -36 kJ/mol за аналогичните комплекси на Rh<sub>3</sub> клъстера с 5 и 7 адсорбирани Н атома.



Фигура 5.1-5 Промяна в изчислените стойности за средната енергия на свързване на H атомите,  $BE_{av}(H)$ , в най-стабилните  $H_mRh_3/ZO$  (прекъсната червена линия) и  $H_mRh_4/ZO$  (плътна синя линия) комплекси с нарастване броя на H лигандите, адсорбирани върху металните клъстери.

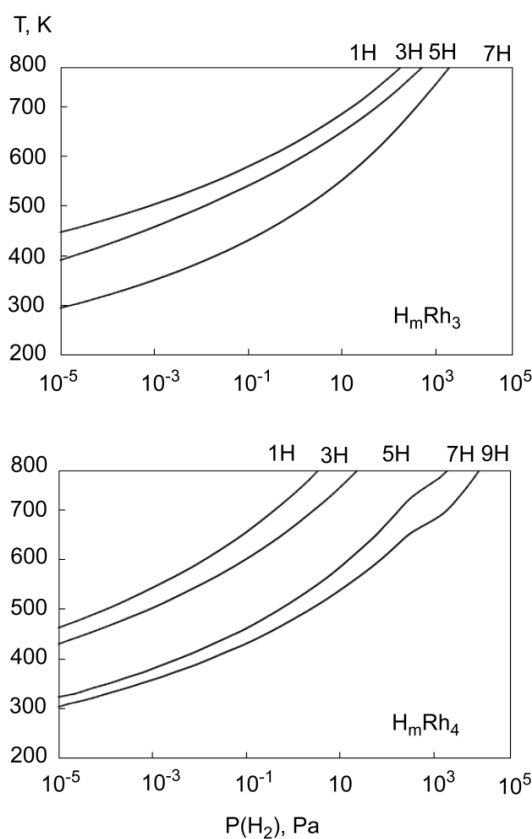
Сходни резултати са получени за енергията на адсорбция на водород при хидрогенираните комплекси на Rh<sub>4</sub> клъстера. Средната енергия на адсорбция на водород,  $BE_{av}(H)$ , при  $H_mRh_4/ZO$  комплексите намалява с увеличаване на водородното покритие върху металната частица (Фигура 5.1-5).

Изчислените стойности за средната енергия на адсорбция на водород за двата типа моделирани родиеви клъстера (Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub>) са много близки. За най-стабилните структури в близост до 4R място, стойностите намерени за комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера са малко по-високи, най-много с 6 kJ/mol. На Фигура 5.1-5 може да се забележи ясна тенденция към намаляване на енергията на свързване на водородните атоми с нарастване на водородното покритие върху металните частици.

### 5.1.1 Термодинамичен модел за адсорбцията на водород върху родиеви клъстери

Термодинамичният модел, получен от изчислените свободни енергии, ни даде възможност за определяне на стабилните хидрогенирани комплекси за определени стойности на температурата и налягането на водорода. Фазовите диаграми на Фигура 5.1-6 изобразяват доминиращите комплекси в зависимост от изчислените молни части. Линиите във фазовите диаграми отговарят на равни молни части на комплексите от две съседни площи. Според получените фазови диаграми, силно дехидрогенирани комплекси на двата типа моделирани родиеви клъстери,  $HRh_3/ZO$  и  $HRh_4/ZO$ , могат да се очакват при температури по-високи от 450 K и налягане на водорода под 10 Pa. Напълно дехидрогенирани комплекси на отложените в кухините на зеолита родиеви

кълъстери,  $Rh_3$  и  $Rh_4$ , могат да се стабилизират при много високи температури, при 800 К и нагоре, и налягане на водорода под  $10^{-5}$  Pa. Структури със средно съдържание на водород,  $H_mRh_3/ZO$  ( $m = 3, 5$ ) и  $H_mRh_4/ZO$  ( $m = 3, 5, 7$ ), могат да съществуват в сравнително тесни температурни интервали и стойности на налягането на водорода. За разлика от тях, комплексите с максимален брой моделирани водородни атоми,  $H_7Rh_3/ZO$  и  $H_9Rh_4/ZO$ , са предпочетени в широки температурни интервали и стойности на налягането на водорода. Тези комплекси доминират при температура от около 300 К дори за най-ниската стойност на налягането на водорода, взета предвид при конструирането на модела ( $10^{-5}$  Pa), както и при температури над 700 К, когато  $P(H_2)$  е по-високо от  $10^4$  Pa. Както бе показано по-горе, адсорбирането на последните два Н атома към всеки един от двата типа моделирани родиеви кълъстери води до формиране на активирана водородна молекула, което предполага, че е малко вероятно наличието на значително повече адсорбирани Н лиганди върху кълъстерите, от тези, които са моделирани.



Фигура 5.1-6 Фазова диаграма като функция от температурата  $T$  и налягането на водорода  $P(H_2)$ , на която са изобразени региони, в които доминират  $H_mRh_3/ZO$  (горен панел) и  $H_mRh_4/ZO$  (долен панел) комплекси с определен брой  $H$  атоми,  $m$ .

Експерименталните условия, при които са изследвани отложените в зеолит родиеви клъстери са различни в зависимост от подготовката на пробите и каталитичната процедура. Например, пробите на зеолит, в който се съдържат Rh клъстери по време на хидрогениране на етен, са частично подготвени при температура от 298 К и изложени на поток от водород под налягане от  $10^5$  Pa.<sup>14</sup> Следователно, според така предложения термодинамичен модел, може да се очаква максимално количество водород, адсорбиран върху родиевите клъстери по време на каталитичния процес. Освен това, експериментално измерените Rh-Rh разстояния в такива условия, 269–270 pm, са в добро съответствие със средните Rh-Rh разстояния, изчислени за най-стабилните комплекси на Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub> клъстерите с максимален брой Н лиганди, съответно 268 pm и 265 pm (Фигура 5.2-4). Също така, условията на подготовка, 473 К и  $P(H_2) = 10^5$  Pa, на други родий-съдържащи катализатори, отново отговарят на формиране на клъстери с максимално водородно покритие.<sup>33</sup>

## 5.2 Адсорбция и трансформация на етен върху хидрогенирани родиеви клъстери (Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub>), отложени в зеолитна структура от тип фожазит

### 5.2.1 Структурни характеристики на различни органични интермедиати C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, които могат да се формират при адсорбция на етен

Структурните характеристики на моделираните органични адсорбати ще бъдат обсъдени в няколко аспекта: тип на координиране, влияние на адсорбата върху структурата на металните клъстери и взаимодействието им със зеолитната решетка. Някои характеристични структурни и енергетични данни на изследваните комплекси с етен и органичните интермедиати (получени от етен) са обобщени в Таблица 5.2-1 и Таблица 5.2-2, съответно за Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub> клъстерите. На Фигура 5.2-1 са представени оптимизираните структури на всички видове моделирани органични лиганди в комплексите с Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub> клъстери с минимален общ брой Н атоми в системата,  $k = 5$ .

**Rh<sub>3</sub>.** Моделирани са два различни типа на координиране на молекулата на етена към HRh<sub>3</sub> клъстера – ди-σ- и π-тип (Фигура 5.2-1). Ди-σ-свързването се характеризира с две Rh-C връзки, като всеки С атом от молекулата на етена взаимодейства с по един Rh атом от металната частица. Дължината на едната Rh-C връзка е около 204 pm, а другата е малко по-дълга и варира в интервала 205-211 pm за структурите с различно количество адсорбиран водород върху клъстера. След адсорбция върху Rh<sub>3</sub> клъстера, дължината на връзката C-C в молекулата на етена е ~149 pm за всяко моделирано

количество водород в системата. В случая на  $\pi$ -свързан етен, двете Rh-C връзки се осъществяват с един Rh център от металната частица. Пресметнатите Rh-C разстояния са по-дълги от тези, намерени за ди- $\sigma$ -свързването и нарастват с увеличаване на количеството предварително адсорбиран водород върху металния клъстер – от 211 pm и 213 pm за съответно  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HRh<sub>3</sub> и  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub> структурите, до 218 pm и 228 pm за  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>5</sub>Rh<sub>3</sub> и  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> структурите. Както може да се очаква, връзката C-C на ди- $\sigma$ -координирания етен е по-къса в сравнение с тази на  $\pi$ -свързания. Дължината ѝ намалява от 142 pm (за  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HRh<sub>3</sub> и  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub> комплексите) до 138 pm (за  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> комплекса) с увеличаване броя на водородните лиганди. Това е индикация за отслабване на взаимодействието между молекулата на етена и Rh<sub>3</sub> клъстера с увеличаване на количеството предварително адсорбиран водород.



Таблица 5.2-1 Енергетични (kJ/mol) и структурни (pm) характеристики на органичните лиганди, адсорбирани върху хидрогенирани Rh<sub>3</sub> клъстери, изчислени за C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>/H<sub>k-x</sub>Rh<sub>3</sub> модели.

	ΔE	BE <sub>H</sub>	BE <sub>eth</sub>	Rh-Al	<Rh-O>/n <sup>a</sup>	<Rh-Rh>	C-C	Rh-C
<i>di-σ-етен</i>								
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HRh <sub>3</sub>	72.5		-231.6	289	231/2	247	148	203, 208
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> Rh <sub>3</sub>	0.0	-51.3	-260.6	327	235/3	258	149	203, 205
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>5</sub> Rh <sub>3</sub>	35.5	-38.9	-271.1	325	231/2	274	148	204, 207
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	103.6	-29.5	-232.4	346	230/2	272	149	205, 211
<i>π-етен</i>								
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HRh <sub>3</sub>	114.5		-199.1	287	226/2	247	142	211, 213
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> Rh <sub>3</sub>	12.5	-66.1	-205.2	300	220/1	252	140	212, 213
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>5</sub> Rh <sub>3</sub>	76.3	-39.2	-160.9	308	234/1	272	140	218, 218
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	74.7	-41.3	-135.7	297	232/3	272	138	227, 228
<i>етил</i>								
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> /HRh <sub>3</sub>	162.8			283	230/3	240	153	203
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub>	59.0	-67.0		289	233/3	248	151	205
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> /H <sub>4</sub> Rh <sub>3</sub>	14.6	-66.7		288	230/2	261	152	202
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> /H <sub>6</sub> Rh <sub>3</sub>	65.3	-50.9		290	234/3	272	151	206
<i>етилиден</i>								
CH <sub>3</sub> CH/HRh <sub>3</sub>	102.6			283	232/3	246	150	197, 203
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>3</sub> Rh <sub>3</sub>	2.7	-65.0		289	234/3	260	150	199, 200
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>5</sub> Rh <sub>3</sub>	39.0	-45.6		293	232/2	271	151	199, 203
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	81.1	-38.3		342	236/2	267	150	200, 200
<i>винил</i>								
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub>	105.0			298	227/1	254	142	197, 205, 218
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>4</sub> Rh <sub>3</sub>	33.1	-51.0		300	218/1	270	141	196, 206, 214
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>6</sub> Rh <sub>3</sub>	43.2	-45.1		297	215/1	287 <sup>b</sup>	140	194, 216, 216
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>8</sub> Rh <sub>3</sub>	60.6	-42.1		294	226/2	285	140	196, 209, 219
<i>етилидин</i>								
CH <sub>3</sub> C/H <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub>	0.0			288	226/2	260	149	194, 195, 193
CH <sub>3</sub> C/H <sub>4</sub> Rh <sub>3</sub>	5.2	-12.5		333	228/2	268	149	191, 193, 204
CH <sub>3</sub> C/H <sub>6</sub> Rh <sub>3</sub>	0.0	-29.7		334	230/2	270	150	195, 193, 199
CH <sub>3</sub> C/H <sub>8</sub> Rh <sub>3</sub>	0.0	-34.7		324	230/2	270	150	192, 196, 199
<i>винилиден</i>								
CH <sub>2</sub> C/H <sub>3</sub> Rh <sub>3</sub>	74.9			290	231/3	271	142	191, 194, 201, 215

<sup>a</sup> Средна стойност на Rh-O разстояния, по-къси от 240 pm, n е броят на тези връзки. <sup>b</sup> Средна стойност за Rh-Rh разстояния, изчислени за най-близки съседни, отдалечени един от друг на не повече от 300 pm

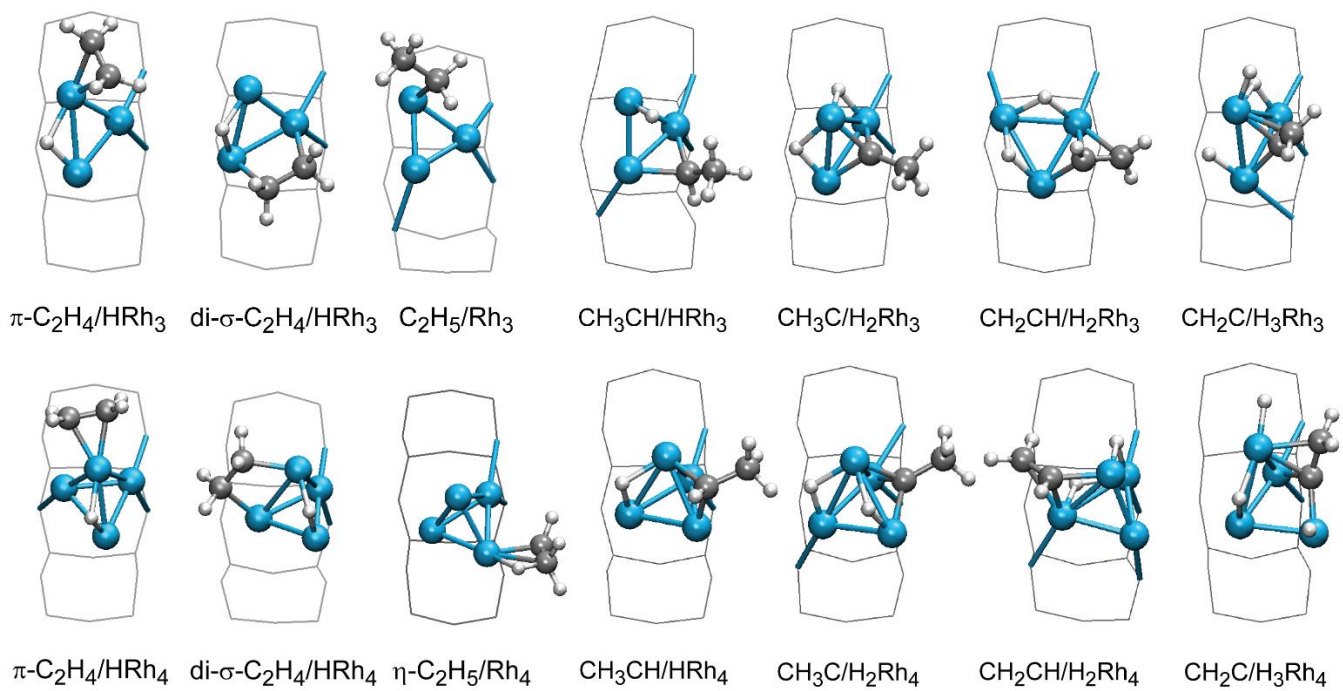
Използвайки оптимизираните структури с молекула етен, моделирахме адсорбцията на етил интермедиат чрез трансфер на един H атом от металния клъстер върху органичния лиганд. За всички изследвани комплекси на Rh<sub>3</sub> клъстера, с различно покритие от водород, предпочетената координация за етил интермедиата е терминално

свързване към един Rh център. Дължината на Rh-C връзката варира от 202 pm до 206 pm, а C-C връзката се променя в интервала 151-153 pm.

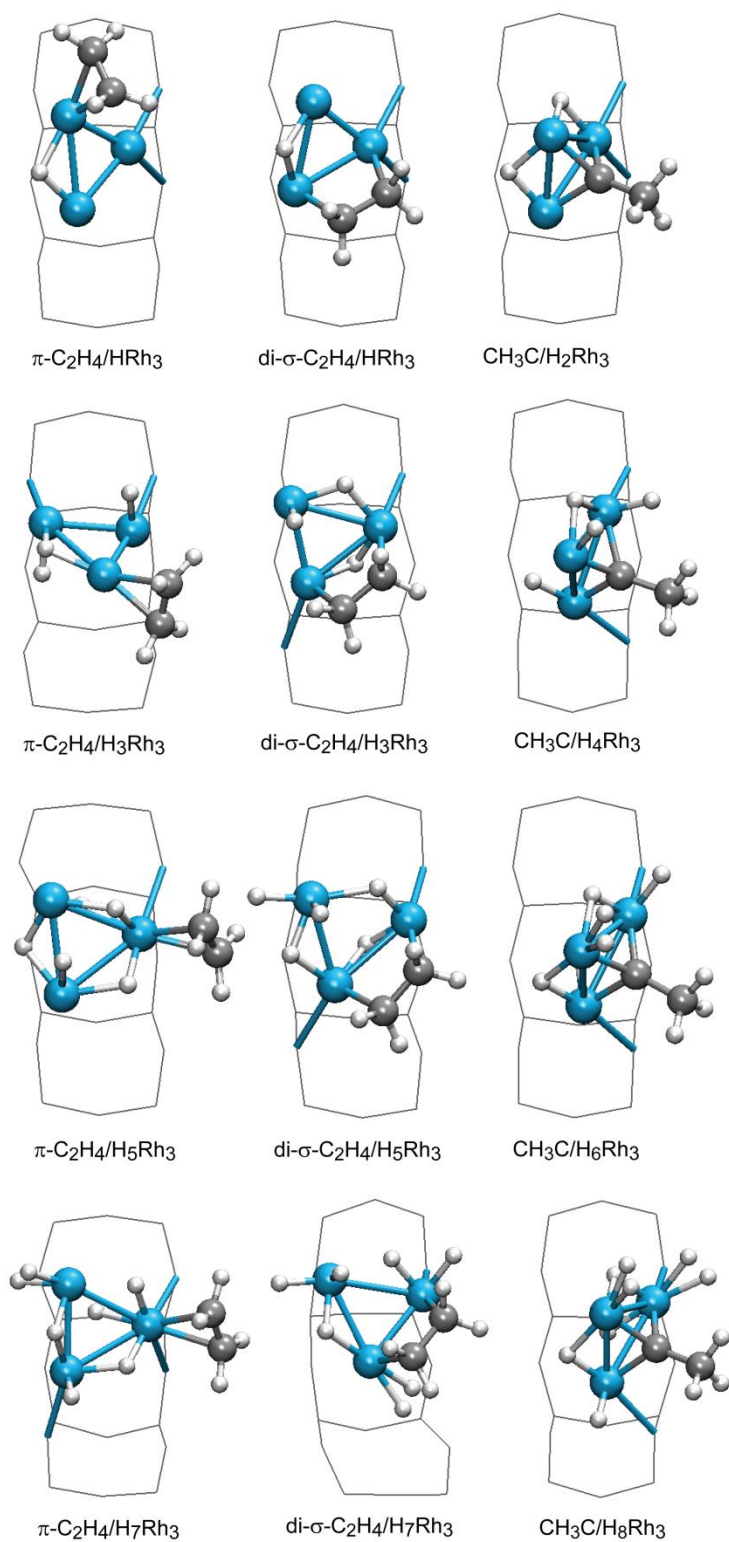
Предпочетената координация на етилидена ( $\text{CH}_3\text{CH}-$ ) е мостово свързване към Rh-Rh връзка, като C атом от CH фрагмента взаимодейства с два Rh атома от клъстера (Фигура 5.2-1). Етилидинът ( $\text{CH}_3\text{C}-$ ) се координира трицентрово, като взаимодейства с всички Rh атоми от  $\text{Rh}_3$  клъстера (Фигура 5.2-1 и Фигура 5.2-2). Връзката C-C е 149 pm, а трите Rh-C разстояния са в интервала 191-204 pm (средно 195 pm).

Интермедиатът винил се координира към Rh-Rh връзка от металния клъстер. Въглеродният атом от CH фрагмента взаимодейства с двата Rh атома, като изчислените Rh-C разстояния са 194 pm и 216 pm, докато  $\text{CH}_2$  фрагмента образува една малко по-дълга връзка с единия от Rh центрове, която има дължина от 214 pm до 219 pm. Дължината на C-C връзката на винила е 142 pm, като такава стойност съответства на двойна C-C връзка. Типът на свързване на винил интермедиата, установен от квантово-химичното моделиране, се различава от намерения при Rh(111) повърхност или малки клъстери на преходни метали,<sup>34</sup> където органичният лиганд взаимодейства с три метални центъра и C-C връзката е успоредна на равнината, дефинирана от тези центрове. Такава координация е по-нестабилна за модела на адсорбирани в зеолит  $\text{Rh}_3$  клъстери, който е използван при изчисленията за настоящата работа, което най-вероятно се дължи на малкия размер на металната частица.

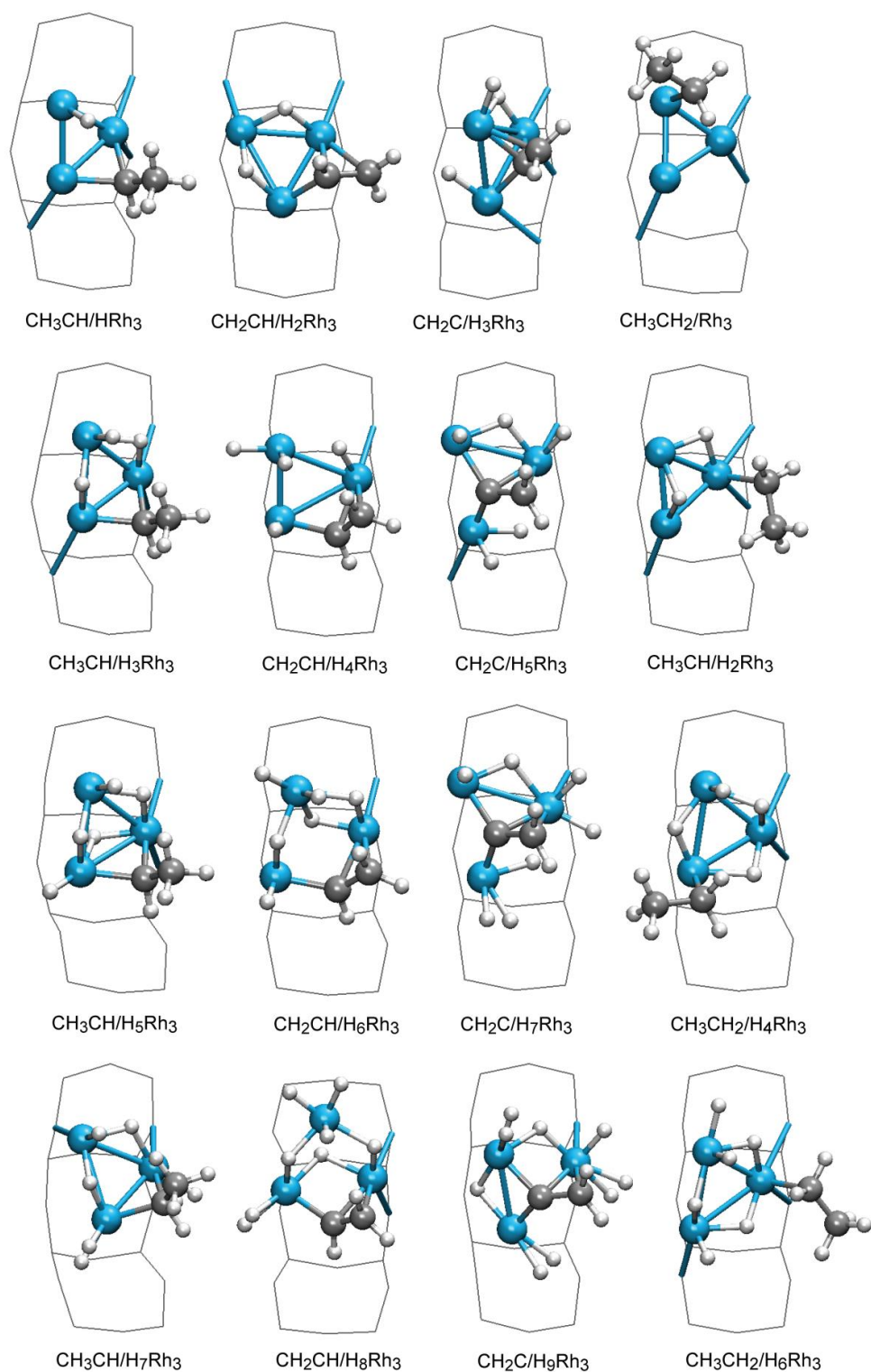
При структурите с адсорбиран интермедиат винилиден с увеличаване на броя водородни лиганди, адсорбирани върху  $\text{Rh}_3$  клъстера, разстоянията Rh-Rh силно се удължават, като достигат повече от 300 pm, което може да се счита за разрушаване на металния клъстер. Поради тази причина, ще бъде разгледан само комплексът на  $\text{Rh}_3$  и винилиден с минимално количество водород в системата,  $\text{CH}_2\text{C}/\text{H}_3\text{Rh}_3$ . Въглеродният атом от винилиден интермедиата взаимодейства с трите Rh центрове от клъстера, като разстоянията Rh-C са 191, 194 и 200 pm.  $\text{CH}_2$  фрагментът образува само една по-дълга Rh-C връзка с дължина 215 pm. Дължината на C-C връзката при този органичен лиганд е 142 pm.



Фигура 5.2-1. Структури с оптимизирана геометрия на комплексите на  $\text{Rh}_3$  (горен ред) и  $\text{Rh}_4$  (долен ред) кълъстерите с минимален брой  $\text{H}$  атоми в системата,  $k=5$ .



Фигура 5.2-2 Оптимизирани структури на  $\text{Rh}_3$  комплекси на: в колони от ляво надясно –  $\pi$ -етен,  $\text{di-}\sigma$ -етен и етилидин за всяко моделирано количество адсорбиран водород, т.е. за всяка изследвана стойност на  $k$ .



Фигура 5.2-3 Оптимизирани структури на  $\text{Rh}_3$  комплекси на: в колони от ляво надясно – етилен, винил, винилиден и етил за всяко моделирано количество адсорбиран водород, т.е. за всяка изследвана стойност на  $k$ .

Таблица 5.2-2 Енергетични (kJ/mol) и структурни (pm) характеристики на органичните лиганди, адсорбирани върху хидрогенирани Rh<sub>4</sub> клъстери, изчислени за C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>/H<sub>k-x</sub>Rh<sub>4</sub> модели.

	ΔE	BE <sub>H</sub>	BE <sub>eth</sub>	Rh-Al	<Rh-O>/n <sup>a</sup>	<Rh-Rh>	C-C	Rh-C	Rh-H <sup>b</sup>	C-H <sup>b</sup>
<i>di-σ-етен</i>										
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HRh <sub>4</sub>	51.3		-216.5	289	225/2	253	147	202, 203		
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub>	4.6	-69.7	-218.5	294	225/2	253	148	209, 210		
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>5</sub> Rh <sub>4</sub>	52.8	-44.6	-193.6	293	228/2	264	147	213, 211		
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>7</sub> Rh <sub>4</sub>	49.7	-40.6	-197.0	291	230/3	270 <sup>c</sup>	146	212, 214		
di-σ-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>9</sub> Rh <sub>4</sub>	54.7	-40.9	-250.2	293	224/2	274 <sup>c</sup>	148	210, 211		
<i>π-етен</i>										
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HRh <sub>4</sub>	0.0		-203.1	287	227/2	250	141	211, 213		
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub>	10.6	-41.0	-194.3	290	227/2	257	142	214, 214		
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>5</sub> Rh <sub>4</sub>	21.1	-39.7	-194.5	289	229/3	266	141	215, 215		
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>7</sub> Rh <sub>4</sub>	5.7	-39.4	-210.4	293	225/2	265	142	214, 214		
π-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /H <sub>9</sub> Rh <sub>4</sub>	0.0	-41.3	-213.7	290	227/3	279	141	214, 216		
<i>етил</i>										
η-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> /Rh <sub>4</sub>	102.5			292	228/2	247	151	204, 239	195	116
η-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> Rh <sub>4</sub>	0.0	-97.6		288	228/2	253	148	205, 228	179	122
η-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> /H <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub>	0.0	-70.6		294	226/2	264	148	206, 231	180	121
η-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> /H <sub>6</sub> Rh <sub>4</sub>	0.0	-57.4		296	226/2	270	148	207, 230	178	122
η-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> /H <sub>8</sub> Rh <sub>4</sub>	0.5	-54.1		290	228/3	281	148	206, 229	178	122
<i>етилиден</i>										
CH <sub>3</sub> CH/HRh <sub>4</sub>	63.7			292	225/2	254	152	197, 199		
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub>	62.9	-46.7		295	225/2	261	152	196, 199		
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>5</sub> Rh <sub>4</sub>	69.7	-43.4		301	232/3	269	150	196, 205		
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>7</sub> Rh <sub>4</sub>	44.5	-43.5		296	230/3	271	151	204, 195		
CH <sub>3</sub> CH/H <sub>9</sub> Rh <sub>4</sub>	74.2	-40.0		299	225/2	271	151	197, 198		
<i>винил</i>										
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>2</sub> Rh <sub>4</sub>	63.1			292	231/4	257	139	202, 199, 237		
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub>	59.4	-48.2		295	230/3	262	142	200, 200, 215		
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>6</sub> Rh <sub>4</sub>	37.9	-51.2		293	222/2	272	141	195, 205, 219		
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>8</sub> Rh <sub>4</sub>	10.2	-49.1		294	223/2	287	141	194, 206, 218		
CH <sub>2</sub> CH/H <sub>10</sub> Rh <sub>4</sub>	29.9	-45.5		289	228/3	282 <sup>c</sup>	141	198, 209, 218		
<i>етилидин</i>										
CH <sub>3</sub> C/H <sub>2</sub> Rh <sub>4</sub>	54.3			291	233/3	270	151	193, 199, 192		
CH <sub>3</sub> C/H <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub>	77.7	-34.7		286	232/3	264 <sup>c</sup>	150	196, 196, 197		
CH <sub>3</sub> C/H <sub>6</sub> Rh <sub>4</sub>	16.7	-54.4		288	230/3	267 <sup>c</sup>	150	198, 201, 192		
CH <sub>3</sub> C/H <sub>8</sub> Rh <sub>4</sub>	75.4	-36.8		292	232/3	269 <sup>c</sup>	150	194, 198, 201		
CH <sub>3</sub> C/H <sub>10</sub> Rh <sub>4</sub>	64.9	-40.0		292	232/3	268 <sup>c</sup>	150	196, 198, 200		
<i>винилиден</i>										
CH <sub>2</sub> C/H <sub>3</sub> Rh <sub>4</sub>	56.4			290	229/2	265 <sup>c</sup>	144	189, 195, 205, 208		
CH <sub>2</sub> C/H <sub>5</sub> Rh <sub>4</sub>	97.3	-25.9		301	229/2	276	142	193, 195, 204, 209		
CH <sub>2</sub> C/H <sub>7</sub> Rh <sub>4</sub>	41.8	-48.6		302	229/2	275 <sup>c</sup>	143	192, 193, 207, 210		

<sup>a</sup> Средна стойност на Rh-O разстояния, по-къси от 240 pm, n е броят на тези връзки. <sup>b</sup> C и H атоми от CH<sub>3</sub> фрагмента <sup>c</sup> Средна стойност за Rh-Rh разстояния, изчислени за най-близки съседни, отдалечени един от друг на не повече от 300 pm.

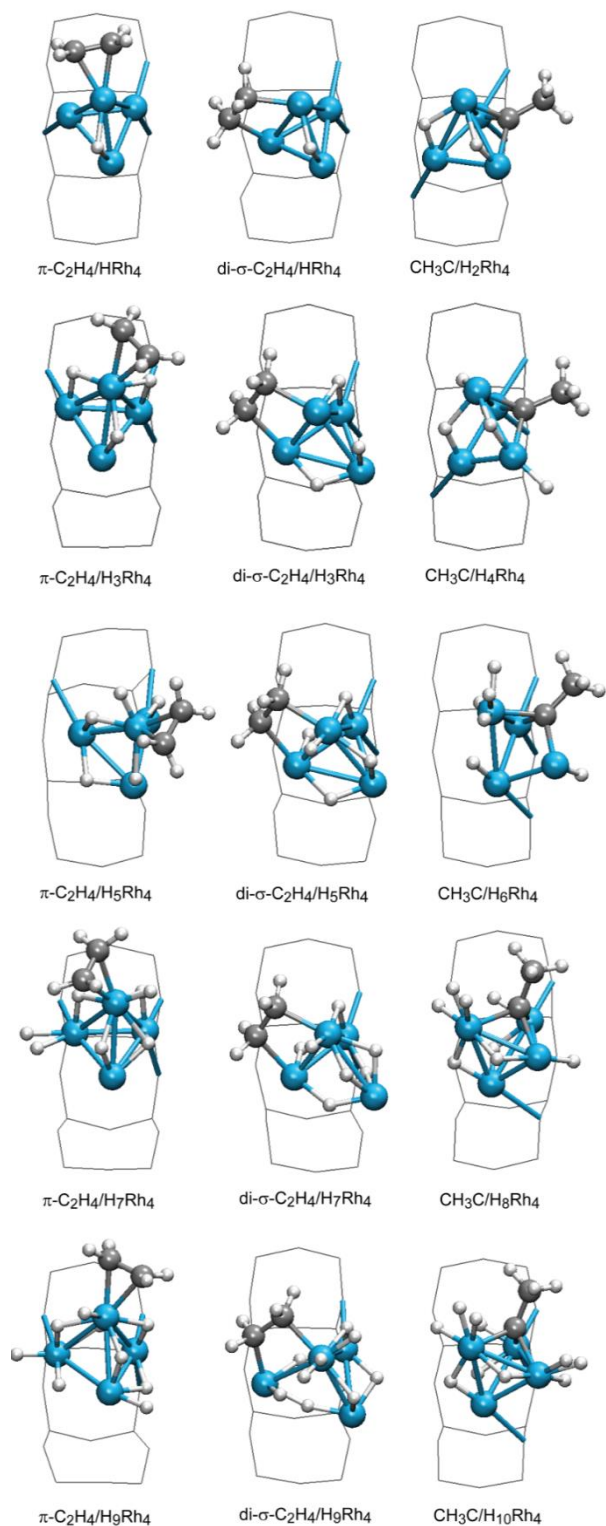
**Rh<sub>4</sub>.** За Rh<sub>4</sub> клъстера отново са моделирани и двата типа на координиране на етен (Фигура 5.2-1 и Фигура 5.2-4). За разлика от комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера, при комплексите с ди-σ-свързан етен, адсорбиран върху Rh<sub>4</sub> клъстер, двете Rh-C връзки имат почти една и съща дължина. Дължината на тези връзки нараства с увеличаване на броя H лиганди върху Rh<sub>4</sub> клъстера – от 203 pm при di-σ-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HRh<sub>4</sub> структурата до 215 pm за di-σ-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>9</sub>Rh<sub>4</sub> структурата. Дължината на C-C връзката е около 147 pm, малко по-къса (с 2 pm) от изчислената за ди-σ-свързан етен върху Rh<sub>3</sub> клъстера. Дължината на C-C връзката при π-свързания етен е около 142 pm при всяко моделирано количество на предварително адсорбиран водород. Двете Rh-C разстояния (образувани с един родиев атом от клъстера) са в интервала 211-216 pm, с 1 до 8 pm по-къси от пресметнатите за Rh<sub>3</sub> клъстера.

Най-стабилната координация на етил интермедиата върху Rh<sub>4</sub> клъстера се различава от терминалното свързване, намерено за комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера. Геометрията на най-стабилните структури с етил, които бяха получени при направените изчисления, се различава от стандартната координация на интермедиата етил. При получените комплекси се наблюдава формиране на допълнителни връзки между CH<sub>3</sub> фрагмента и метален атом от клъстера (Фигура 5.2-1 и Фигура 5.2-5). Поради наличието на такова допълнително свързване, структурите с адсорбиран етил интермедиат върху Rh<sub>4</sub> наричаме псевдо етил, а в Таблица 5.2-2 съответните системи са означени като η-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/H<sub>k-5</sub>Rh<sub>4</sub>. При тези стабилни комплекси двата C атома от органичния лиганд са в контакт с един родиев център от металния клъстер, както и един от водородните атоми от CH<sub>3</sub> фрагмента също взаимодейства със същия родиев атом. Дължината на C-C връзката е 151 pm за η-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/Rh<sub>4</sub> комплекса и намалява до 148 pm за системи с по-голямо количество адсорбиран водород. За сравнение, дължината на C-C връзката при терминално свързания етил интермедиат в комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера е в интервала 151 – 153 pm. Разстоянието Rh-H, което включва водородния атом от CH<sub>3</sub> фрагмента, е 195 pm за η-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/Rh<sub>4</sub>, а за системите с повече адсорбиран водород варира в интервала 178–180 pm. Такова разстояние се счита за свързващо, тъй като попада в интервала на изчислените Rh-H разстояния при мостово свързани водородни лиганди в комплексите на хидрогенираните родиеви клъстери, описани в Глава 5.1.1. Дължината на C-H връзката, включваща същия водороден атом е 116 pm за η-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/Rh<sub>4</sub> комплекса и 122 pm за структурите с по-голям брой H лиганди, като е с 11 pm по-голяма от типичното C-H разстояние в CH<sub>3</sub> групата.

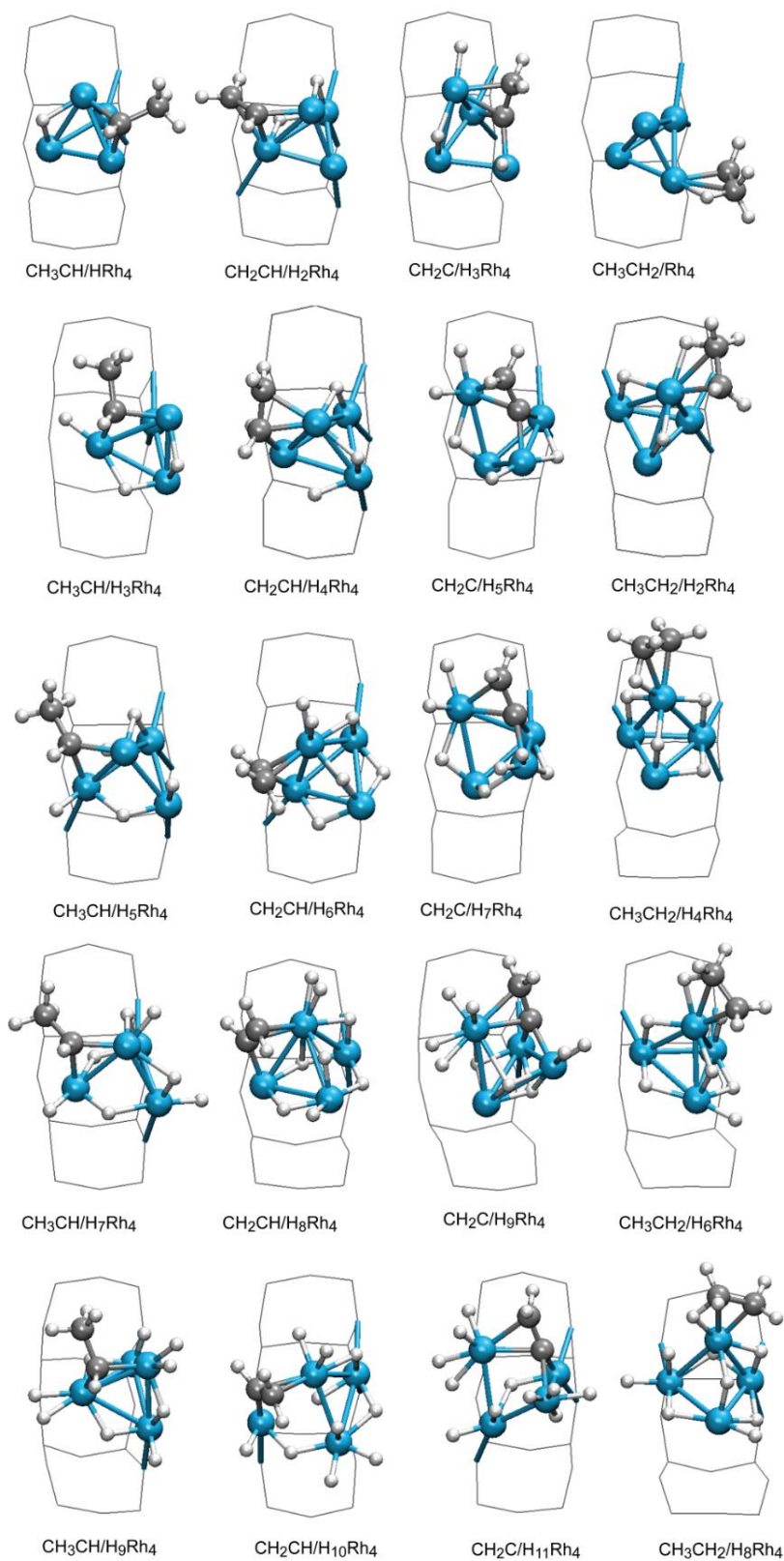
Разстоянието Rh-C, което включва въглеродния атом от CH<sub>2</sub> фрагмента е в интервала 204-207 pm, докато същото разстояние с втория C атом (от CH<sub>3</sub> фрагмента) е значително по-дълго и е в интервала 228-239 pm. Въпреки по-големите стойности за разстоянието Rh-C при CH<sub>3</sub> фрагмента, то може да се счита за свързващо, тъй като дори горната стойност на интервала (239 pm) е със 141 pm по-малка от сумата на van der Waals радиусите на родия (195 pm) и въглерода (185 pm). Следователно, при структурите с адсорбиран псевдо етил се формират три връзки с участието на крайния родиев атом (на върха на тетраедъра) – с двата C атома и с един H атом. Важно е да отбележим, че всички изчислени вибрационни честоти на структурите с псевдо етил са реални, което показва, че тези системи са локални минимума в повърхността на потенциалната енергия. При изчислените вибрационни честоти се наблюдават специфични трептения, които ясно открояват псевдо етил интермедиатите от типичните етилови адсорбати (виж Глава 5.2.5). Съществуването на такива интермедиати не е описано в литературата до момента, което най-вероятно се дължи на липсата на такъв краен родиев център с подходяща координация, какъвто присъства при моделирания от нас Rh<sub>4</sub> клъстер. От друга страна, подобен тип на координиране на CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> органични лиганди е типично за структури на преходни състояния при реакции на хидрогениране на π-свързан етен до етил. Въпреки това изчислените разстояния за C-H в тези структури са сравнително по-дълги, 133 pm за преходно състояние върху Rh(111) повърхност,<sup>11</sup> 180 pm върху Pt(111)<sup>15</sup> и 143 pm върху Pd(111)<sup>16</sup> повърхност.

Координирането на етилиден и етилидин интермедиатите върху Rh<sub>4</sub> клъстера е подобно на установеното за Rh<sub>3</sub> клъстера. При винил и винилиден интермедиатите към Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub> клъстерите типа на координиране е практически един и същ. Подобно на комплексите на Rh<sub>3</sub> клъстера, адсорбирането на винилиден води до разрушаване на Rh<sub>4</sub> клъстера при наличие на голямо количество водород, адсорбиран от газовата фаза. За структури със стойности на  $k \geq 9$  (с 6, 8 и 10 H лиганда) две от разстоянията Rh-Rh между металните атоми надвишават 300 pm.





Фигура 5.2-4 Оптимизирани структури на  $\text{Rh}_4$  комплекси на: (в колони от ляво надясно)  $\pi$ -етен,  $\text{di-}\sigma$ -етен и етилидин за всяко моделирано количество адсорбиран водород, т.е. за всяка изследвана стойност на  $k$ .



Фигура 5.2-5 Оптимизирани структури на  $\text{Rh}_4$  комплекси на: (в колони от ляво надясно) етилен, винил, винилиден и псевдо етил за всяко моделирано количество адсорбиран водород, т.е. за всяка изследвана стойност на  $k$ .

### 5.2.2 Промени в структурата на металните кълстери и взаимодействието им със зеолитната решетка

Експерименти на базата на EXAFS измервания показват, че  $Rh_4$  кълстерите, отложени в порите на зеолит, са разположени в близост до алуминиевите центрове в зеолитната решетка, като се наблюдават два близки Rh-O контакта със средна стойност около 217 pm. При нашите изчисления с моделите на хидрогенираните  $Rh_3$  и  $Rh_4$  кълстери, бе установена именно такава координация, при която родиевите центрове взаимодействат с двата O атома, директно свързани с Al център от зеолитната решетка. Този тип на координиране се променя за някои от системите с адсорбирани органични лиганди, което се дължи на координационно пренасищане на някои от родиевите центрове в металните кълстери.

Направените квантово-химични пресмятания показват, че при системи с наличие на голямо количество водород, адсорбирането на органични лиганди върху металните частици води до разрушаване на по-малкия  $Rh_3$  кълстер или до силно деформиране на  $Rh_4$  кълстера. Разрушаване на  $Rh_3$  кълстера се наблюдава за комплекса  $CH_2CH/H_6Rh_3$  (с винил) и комплексите с интермедиат винилиден при  $k > 5$ . При комплекси на хидрогениран  $Rh_3$  кълстер с ди- $\sigma$ -свързан етен и  $k > 5$ , един от двата Rh-O контакта със зеолитната решетка изчезва (Rh-O разстоянието е по-голямо от 300 pm), което понижава координационното насищане на съответния родиев център и по този начин се предотвратява разпадането на  $Rh_3$  кълстера.

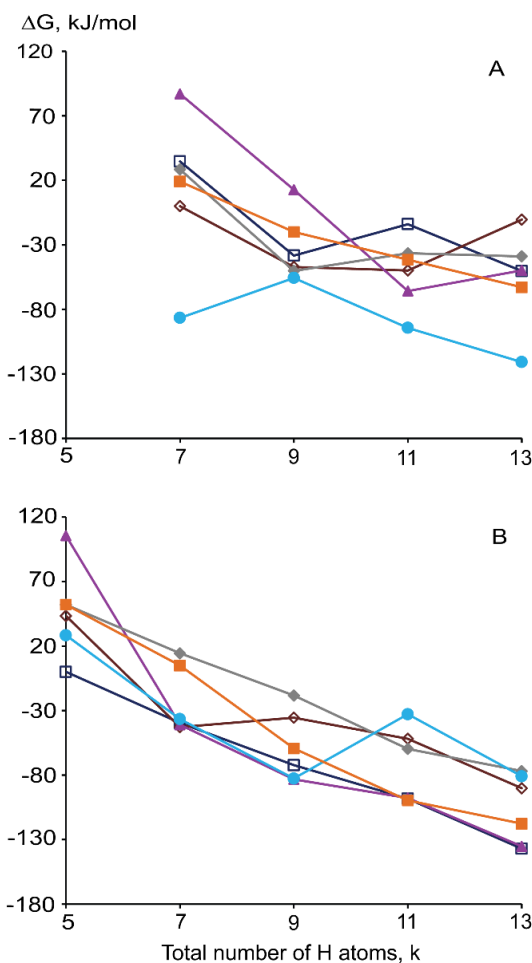
За комплекси с ди- $\sigma$ -свързан етен върху хидрогенирани  $Rh_4$  кълстери с  $k \geq 11$ , две от Rh-Rh разстоянията надвишават 300 pm, което съответства на несвързващо разстояние. При тези структури три от родиевите атоми формират  $Rh_3$  кълстер, където се свързва органичната молекула и взаимодействат със зеолитната решетка с две Rh-O връзки. Четвъртият родиев атом взаимодейства с останалите три Rh центъра през мостово координиран водороден атом, като Rh-H разстоянията са в типичните интервали за такъв тип свързване на H атоми (168–172 pm). Присъствието на винилиден интермедиати върху  $Rh_4$  кълстера също води до повече от една разкъсана Rh-Rh връзка (Rh-Rh разстояния над 300 pm) за системи с  $k > 9$ . За някои структури ( $CH_2CH/H_{10}Rh_4$ ,  $CCH_3/H_{k-3}Rh_4$ ,  $k = 7-13$ ) само едно от Rh-Rh разстоянията е удължено и тетраедричната форма на  $Rh_4$  кълстера е променена до така наречената форма „пеперуда“ (butterfly).

### 5.2.3 Стабилност на моделираните комплекси

Относителната стабилност на органичните адсорбати е сравнена в серии с един и същи състав, т.е. с еднакъв общ брой водородни атоми в системата,  $k$ . За целта са използвани  $\Delta E$  стойности и стойности за свободната енергия на Gibbs на изследваните системи, дефинирани в Глава 4.3.

**Rh<sub>3</sub>**. Стойностите за относителната стабилност при комплексите на Rh<sub>3</sub> кълстера показват, че етилидинът е най-стабилен интермедиат при по-голямата част от изследваните количества водород. Изключение се наблюдава при серията с общ брой водородни атоми  $k = 7$ , където структурата с ди- $\sigma$ -свързан етен е с 5 kJ/mol по-стабилна от комплекса с етилидин (Таблица 5.2-1). Ако сравним стабилността на изходните структури с адсорбирана молекула етен, ди- $\sigma$ -координирането е по-стабилно от  $\pi$ -координирането за всички моделирани комплекси, с изключение на серията с най-много водород в системата, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub>.

Използвахме стойностите за свободната енергия на Gibbs на моделираните структури, за да определим кой от моделираните адсорбати е термодинамично най-изгоден. На Фигура 5.2-6 А са показани  $\Delta G$  стойностите на всички изследвани интермедиати (освен винилиден, за който установихме само една структура, при която кълстера не се разрушава, която е със 70 kJ/mol по-нестабилна от тази с етилидин интермедиата) адсорбирани върху Rh<sub>3</sub> кълстер по отношение на общия брой H атоми в системата,  $k$ , при температура 300 K. Стойностите за  $\Delta G$  също сочат, че за Rh<sub>3</sub> кълстера термодинамично най-стабилен интермедиат е етилидинът за всяка изследвана стойност на  $k$ . За системи с  $k = 7$  са изчислени близки стойности на  $\Delta G$  до тази на етилидина за някои други интермедиати: етилиден, CH<sub>3</sub>CH/H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>, ди- $\sigma$ - и  $\pi$ -свързан етен, di- $\sigma$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub> и  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>, които са по-нестабилни със съответно 11, 14 и 23 kJ/mol.



Фигура 5.2-6 Промяна в стойностите за относителната свободна енергия на Gibbs (при температура 300 K),  $\Delta G$ , за моделираните комплекси на (A)  $Rh_3$  и (B)  $Rh_4$  клъстери с нарастване на общия брой H атоми в системата,  $k$ .  $\pi$ -свързан етен – празни сини квадрати, ди- $\sigma$ -свързан етен – празни кафяви ромбове, етил (или псевдо етил) – лилави триъгълници, етилиден – светло сини кръгове, етилиден – пълни оранжеви квадрати, винил – пълни сиви ромбове. Данните за винилиден не са представени в графиката.

**Rh<sub>4</sub>.** За разлика от комплексите с етен при  $Rh_3$  клъстера, при  $Rh_4$  клъстера  $\pi$ -свързането на молекула етен е по-стабилно. Единственото изключение е структурата със стойност на  $k=7$ ,  $C_2H_4/H_3Rh_4$ , за която разликата в  $\Delta E$  стойностите е само 6 kJ/mol в полза на комплекса с ди- $\sigma$ -свързан етен. За системи с  $k=5$ , най-стабилен е комплексът  $\pi$ - $C_2H_4/HRh_4$ . С повишаване на количеството на адсорбирания върху клъстера водород, реда на стабилността се променя в полза на псевдо етил интермедиата, който е най-изгоден енергетично при серии с  $k=7$ , 9 и 11 (Таблица 5.2-2). За комплекси с максимално количество водород,  $k = 13$ , структурите  $\pi$ - $C_2H_4/H_9Rh_4$  и  $\eta$ - $C_2H_5/H_8Rh_4$  имат практически еднаква стабилност.

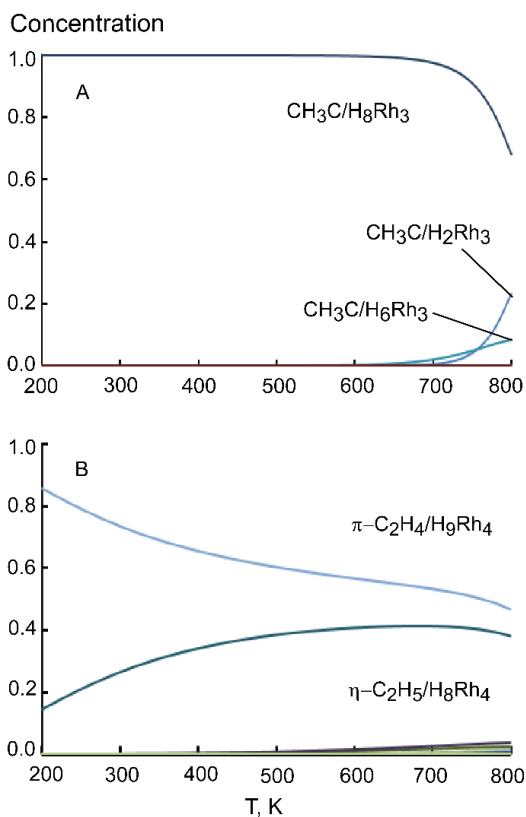
На Фигура 5.2-6 Б са изобразени  $\Delta G$  стойностите за  $C_2H_x/H_{k-x}Rh_4$  комплекси при различен общ брой  $H$  атоми в системата,  $k$ . Данните за винилиден интермедиата не са показани, тъй като тези структури са със значително по-висока енергия, с над 40 kJ/mol, от тази на най-стабилните комплекси. При  $Rh_4$  клъстера тенденцията не е толкова ясно различима, както е при комплексите на  $Rh_3$  клъстера. За  $k = 5$  термодинамично най-стабилна е структурата  $\pi-C_2H_4/HRh_4$ , но за по-високи стойности на  $k$  (повече от 5  $H$  лиганда адсорбирани върху металната частица), два или повече интермедиата са термодинамично изгодни, като  $\Delta G$  стойностите им се различават най-много с 3 kJ/mol. За  $k = 7$  трите най-стабилни интермедиата са псевдо етил,  $\pi$ - и ди- $\sigma$ -свързан етен. За серията с  $k = 9$ , интермедиатът псевдо етил и етилидинът са най-стабилни. За  $k = 11$ , най-стабилните комплекси са тези с винил, псевдо етил и  $\pi$ -етен, и за най-голямото моделирано количество водород в системата,  $k = 13$ , двете конкуриращи се структури са  $\pi-C_2H_4/H_9Rh_4$  и  $\eta-C_2H_5/H_6Rh_4$ . Следователно, за разлика от  $Rh_3$  клъстера, където етилидинът формира най-стабилни комплекси при всяко изследвано количество водород, най-изгодните структури с  $Rh_4$  клъстер включват предимно  $\pi$ -свързан етен и псевдо етил, но и някои други интермедиати могат да съществуват в зависимост от количество водород в системата.

Стабилността на интермедиата етилидин, адсорбиран върху хидрогенираните  $Rh_3$  и  $Rh_4$  клъстери, в сравнение с други комплекси може да се свърже с влиянието на органичните лиганди върху свързването на металните атоми в металните частици. Етилидинът се координира и към трите родиеви атома от  $Rh_3$  клъстера (Фигура 5.2-2) и в резултат на това и трите  $Rh-Rh$  връзки синхронно се удължават, като максималната разлика между най-късата и най-дългата връзка е в интервала 8–18 pm за различните стойности на  $k$ . Най-дългото  $Rh-Rh$  разстояние, 276 pm, е изчислено за клъстерите с максимален брой  $H$  атоми, адсорбирани от газовата фаза,  $k = 9$  и 11. От друга страна, интермедиатът етилидин се координира към (триъгълна) стена от тетраедъра на  $Rh_4$  клъстера и това води до несиметрично удължаване на  $Rh-Rh$  разстоянията в тази стена. Максималната разлика между най-късото и най-дългото  $Rh-Rh$  разстояние е значително по-голяма от намерената за  $Rh_3$  клъстера, като в този случай тя е в интервала 51–72 pm, тъй като една от  $Rh-Rh$  връзките е на практика разкъсана, с дължина над 300 pm (Фигура 5.2-4) и клъстера приема форма „пеперуда“. Такова разкъсване на връзки е улеснено от факта, че всеки един от тези три  $Rh$  атома е свързан с четвъртия и поради това координационната обвивка на металните атоми е запълнена. Разстоянията  $Rh-C$  и  $C-C$  имат близки стойности в комплексите на етилидина и при

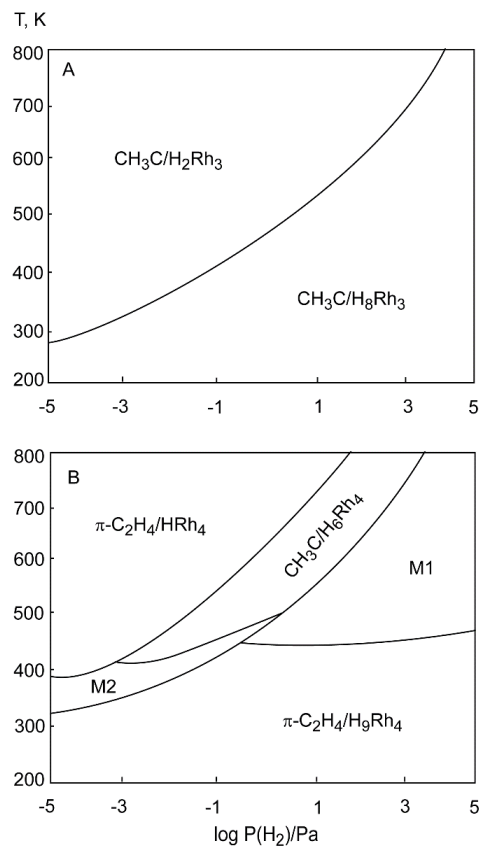
двата типа кълъстери,  $Rh_3$  и  $Rh_4$ . Следователно, разкъсаната Rh-Rh връзка при комплекси на кълъстера  $Rh_4$  с органичен лиганд етилидин е причина за понижената им стабилност.

#### 5.2.4 Термодинамичен модел

Използвайки статистическа механика, на базата на получените стойности за свободната енергия на Gibbs на изследваните системи, получихме молните части за различните интермедиати при дадена температура и налягане на водорода. На Фигура 5.2-7 е показано разпределението на молните части на доминиращите видове органични лиганди сред моделираните системи с  $Rh_3$  и  $Rh_4$  кълъстерите при различна температура и стойност за налягането на водорода  $P(H_2) = 10^4$  Pa. Тази стойност за налягането на водорода е избрана с цел възпроизвеждане на експерименталните условия, при които родиевият катализатор е селективен за реакцията на хидрогениране на етен, в експериментите проведени от Gates и сътрудници.<sup>6</sup> Според получените от нашите квантово-химични изчисления резултати, в случая на  $Rh_3$  кълъстер, етилидинът е предпочетен интермедиат, като доминиращ комплекс е  $CH_3C/H_8Rh_3$ , с максималното изследвано количество водород за всяка стойност на температурата. За системите с  $Rh_4$  кълъстер, комплексът с  $\pi$ -свързан етен,  $\pi-C_2H_4/H_9Rh_4$ , е термодинамично най-изгоден за температури под 300 K. С повишаване на температурата се формира и интермедиата псевдо етил ( $\eta-C_2H_5/H_8Rh_4$ ) с максимално количество водород, адсорбиран върху кълъстера ( $k = 13$ ), като тези две структури се конкурират. По този начин, при температура от 303 K, която е докладвана в експеримента,<sup>6</sup> изчисленията предвиждат съществуването и на двата типа интермедиати върху хидрогениран  $Rh_4$  кълъстер –  $\pi$ -свързан етен и псевдо етил в относително моларно съотношение 2:1.



Фигура 5.2-7 Молни части на доминиращите органични лиганди при налягане на водорода,  $P(H_2)$ ,  $10^4$  Pa за различни температури при комплексите на (A)  $Rh_3$  и (B)  $Rh_4$  клъстери.



Фигура 5.2-8 Фазова диаграма отразяваща доминиращите концентрации на различните моделирани интермедиати в комплекси с (A)  $Rh_3$  и (B)  $Rh_4$  клъстери като функция от температурата  $T$  и налягането на водорода  $P(H_2)$ . Даден органичен лиганд се счита за доминиращ, когато молната му част е повече от  $2/3$  от общата. Показаните на диаграмата области, означени с  $M1$  и  $M2$ , изобразяват случаите, при които нито един от органичните лиганди не достига такава концентрация. В такъв случай са докладвани смеси от двата интермедиата с най-висока концентрация. С  $M1$  е означена смес от структурите  $\pi-C_2H_4/H_9Rh_4$  и  $\eta-CH_3CH_2/H_8Rh_4$ , а с  $M2$  смес от  $CH_3C/H_6Rh_4$  и  $\eta-C_2H_5/H_4Rh_4$ .



За да изследваме кой от моделираните органични лиганди се формира при различно налягане на водорода, построихме  $P(H_2)$ - $T$  фазова диаграма за двата типа родиеви кълстери,  $Rh_3$  и  $Rh_4$  (Фигура 5.2-8). Получената диаграма за  $Rh_3$  кълстера показва наличие само на интермедиата етилидин за избраните стойности на налягане на водорода и температурата. Променя се само количеството водород адсорбиран върху кълстерите в комплексите с етилидин. При температури под 280 К, за всяка стойност на  $P(H_2)$ , термодинамично най-изгоден е комплексът с максимален брой Н атоми,  $CH_3C/H_8Rh_3$ . Комплексът  $CH_3C/H_2Rh_3$ , с минимален брой водородни атоми в системата  $k = 5$ , се формира при температури по-високи от 280 К и ниско налягане на водорода,  $10^{-5}$  Pa. С увеличаване на налягането, тази структура би се формирала само при по-високи температури. Структури на  $Rh_3$  с етилидин със средно количество адсорбирани водородни лиганди върху металната частица се появяват в много тесни интервали за налягането на водорода и температурата по продължението на линията във Фигура 5.2-8 А.

Фазовата диаграма, получена за структури с  $Rh_4$  кълстер, включва по-голям брой интермедиати, тъй като съществуват два или повече органични лиганда с близка относителна стабилност. При ниски налягания на водорода и температури над 400 К, доминира  $\pi$ -свързаният етен в комплекса  $\pi-C_2H_4/HRh_4$  с минимален брой Н атоми в системата (само Н атом от мостовата ОН група), с моларна концентрация по-висока от 2/3 от всички изследвани интермедиати. В определен междинен интервал от (относително високи) температури  $CH_3C/H_6Rh_4$  комплексът с етилидин се формира при различни интервали от стойности за  $P(H_2)$ . За по-ниски температури, между 300 К и 500 К, и при много ниско налягане на водорода, под 1 Pa, освен етилидин се формира и псевдо етил интермедиата,  $\eta-C_2H_5/H_4Rh_4$ , с подобна моларна концентрация (регионът от фазовата диаграма е означен като смес М2 във Фигура 5.2-8 Б). При температури под 320 К, доминиращ интермедиат за всяко изследвано налягане на водорода е  $\pi$ -свързаният етен с най-много Н лиганди адсорбирани върху  $Rh_4$  кълстера,  $\pi-C_2H_4/H_9Rh_4$ . След като температурата достигне 440 К и налягането на водорода надвиши  $10^3$  Pa (смес М1 във Фигура 5.2-8 В)  $\pi$ -свързаният етен се конкурира с псевдо етил структурата  $\eta-CH_3CH_2/H_8Rh_4$ .

Влиянието на размера на металната частица върху типа органичен лиганд, който е термодинамично най-изгоден, е ясно показано на фазовите диаграми на Фигура 5.2-8. Този резултат от направените квантово-химични изчисления може да мотивира допълнителни експериментални анализи относно типа на металните кълстери, които биха били подходящи катализатори при реакции на хидрогениране на етен. Върху по-

малкия  $Rh_3$  клъстер предпочетен интермедиат е етилидинът, който се счита за стабилен лиганд, който блокира активните метални центрове, като по този начин пречи на процеса на хидрогениране.<sup>35-40</sup> Следователно, този тип родиеви клъстери могат да се разглеждат като неподходящи за каталитичното хидрогениране на етен. От друга страна, върху  $Rh_4$  клъстера псевдо етил интермедиата се формира сред доминиращите органични лиганди в някои региони на фазовата диаграма. Тъй като формирането на етилов тип интермедиати и последващото им хидрогениране до етан е предпочетен път за получаване на етан,<sup>15,16,41</sup> според представените в дисертацията резултати от квантово-химични изчисления за изследваните моделни системи,  $Rh_4$  клъстерите са подходящи от термодинамична гледна точка за катализатори в процеса на хидрогениране на етен.

### ***5.2.5 Вибрационни честоти на термодинамично предпочетените органични лиганди***

Ще бъдат разгледани честотите на тези органични лиганди, които са определени като доминиращи от термодинамичния модел описан в Глава 5.2.4. Това са структури с  $\pi$ -свързан етен, псевдо етил и етилидин. За комплексите на  $Rh_3$  клъстера с  $\pi$ -свързан етен изчислените анти-симетрични трептения на  $CH_2$  групата варират при различния брой  $H$  лиганди върху металната частица в интервала  $3110-3172\text{ cm}^{-1}$ , а симетричните са в интервала  $3022-3072\text{ cm}^{-1}$ . В малко по-тесни интервали попадат трептенията в комплексите на  $Rh_4$  клъстера,  $3114-3150\text{ cm}^{-1}$  за анти-симетричните и  $3028-3056\text{ cm}^{-1}$  за симетричните моди. Както може да се очаква, поради липсата на анхармонични корекции, изчислените стойности са значително по-високи от експериментално определените честоти на  $\pi$ -свързан етен адсорбиран върху родий. Например, експерименталните честоти от ИЧ спектроскопия отнесени за  $\pi$ -свързан етен върху  $Rh_6$  клъстери, отложени върху  $MgO$ , са  $3021\text{ cm}^{-1}$  и  $3051\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>Error! Bookmark not defined.</sup> подобни честоти,  $3000\text{ cm}^{-1}$  и  $3060\text{ cm}^{-1}$ , са отнесени за  $\pi$ -свързан етен върху  $Rh(111)$  повърхност.<sup>42</sup>

Предполага се, че при условията на реакция на хидрогениране на етен се формира интермедиат етилидин.<sup>14</sup> За комплекса  $CH_3C/H_2Rh_3$ , изчислените антисиметрични валентни трептения на  $CH_3$  групата са при  $3018\text{ cm}^{-1}$  и  $3027\text{ cm}^{-1}$ , а симетричното трептение е при  $2938\text{ cm}^{-1}$ . Изчислените стойности за съответните трептения за комплекса на  $Rh_3$  клъстера  $CH_3C/H_8Rh_3$ , при който имаме най-голям брой  $H$  лиганди, адсорбирани върху металния клъстер, са отместени към по-високите честоти. Според конструирания от нас термодинамичен модел (Фигура 5.2-8), това е

структурата, която е доминираща при експерименталните условия – 300 К и  $10^4$  Pa налягане на водорода. Изчислените асиметрични моди на  $\text{CH}_3$  фрагмента са  $3022\text{ cm}^{-1}$  и  $3045\text{ cm}^{-1}$ , а симетричната е при  $2947\text{ cm}^{-1}$ . Измерената експериментално честота отнесена за етилидин върху  $\text{Rh}_6$  клъстер, отложен върху  $\text{MgO}$ , е  $2948\text{ cm}^{-1}$ . За етилидин върху  $\text{Rh}$  частици, отложени върху  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , са отнесени две от измерените честоти –  $2886\text{ cm}^{-1}$  и  $2944\text{ cm}^{-1}$ .<sup>43</sup>

Симетричните и анти-симетричните С-Н валентни трептения в свободната  $\text{CH}_3$  група на терминално координирания етил, адсорбиран върху  $\text{Rh}_3$  клъстер са изчислени в интервала  $2880\text{--}3080\text{ cm}^{-1}$ . Експерименталната честота отнесена за етил адсорбиран върху  $\text{Rh}_6/\text{MgO}$  клъстер е  $2876\text{ cm}^{-1}$ . Изчисленията показват различно поведение на С-Н трептенията от метиловия фрагмент от псевдо етил лигандите, адсорбирани върху  $\text{Rh}_4$  клъстер. Повечето от С-Н валентните трептения при псевдо етил интермедиата попадат в интервала  $2993\text{--}3106\text{ cm}^{-1}$ . Единствено С-Н валентното трептение, което включва Н атом от  $\text{CH}_3$  фрагмента, свързан с родиев център от  $\text{Rh}_4$  клъстера, е изчислено в интервала  $1946\text{--}2430\text{ cm}^{-1}$  за комплекси с различна стойност на  $k$ . Rh-Н трептенията, включващи същия Н атом са изчислени между  $1468$  и  $1658\text{ cm}^{-1}$ . Тези честоти попадат в интервала на симетричните Rh-Н трептения на мостово свързаните Н лиганди  $1468\text{--}1812\text{ cm}^{-1}$ , пресметнати за хидрогенираните клъстери без органични лиганди.

## 6 Изводи

1. Координирането на хидрогенираните  $Rh_3$  и  $Rh_4$  кълстери в близост до 4R място от зеолитната решетка е енергетично по-изгодно от координиране към шест-членен пръстен за всяко количество водород, адсорбиран върху металната частица. Стабилността на комплексите с максималното моделирано количество водород,  $H_7Rh_3/ZO$  и  $H_9Rh_4/ZO$ , е практически еднаква и за двете изследвани адсорбционни места в зеолитната решетка.

2. При координиране на комплексите  $H_mRh_n/ZO$  в близост до четири-членни пръстени се формират три Rh-O връзки, като две от тях включват кислородни атоми, които са директно свързани с алуминиевия център от зеолитната решетка. В повечето моделирани структури при координиране в близост до шест-членен пръстен се образуват само две Rh-O връзки, при които отново участват O атоми директно свързани с Al център.

3. С повишаване на броя H лиганди, адсорбирани върху металните частици, нараства и положителният заряд на металния кълстер, а дължината на Rh-O разстоянията намалява, като достига стойности, близки до експериментално определената с EXAFS от 217 pm. Средните Rh-Rh разстояния се увеличават с повишаване на количеството водород върху кълстерите – от 242 pm до 272 pm за комплексите на  $Rh_3$  и от 247 pm до 265 pm за комплексите на  $Rh_4$  кълстерите, което се дължи най-вече на наличието на мостово координирани H атоми. Средните  $\langle Rh-Rh \rangle$  разстояния в структури с голям брой адсорбирани H лиганди (повече от пет H лиганда) достигат стойността определена при EXAFS експерименти.

4. Мостовото координиране на H лигандите е енергетично изгодно до четири водородни атома, адсорбирани върху кълстерите, а следващите H лиганди се координират терминално. Пресметнатите Rh-H разстояния са по-дълги при мостово координираните H лиганди, в интервала 164-192 pm, докато за терминално координираните този интервал е между 154 и 161 pm.

5. Термодинамичният модел, базиран на изчислените стойности за свободната енергия на Gibbs на изследваните системи предсказва, че силно дехидрогенирани структури (със само един H лиганд) и за двата типа родиеви кълстери могат да се формират при температури над 450 K и налягане на водорода под 10 Pa. Структури със средно количество H лиганди върху  $Rh_n$  кълстерите са предпочетени в сравнително тесни интервали на температурата и налягането на водорода, докато комплексите с максимално количество адсорбиран водород,  $H_7Rh_3/ZO$  и  $H_9Rh_4/ZO$ , доминират в големи интервали на температурата и налягането на водорода, което вероятно се дължи

на насищане на металните частици с водород.

6. Въпреки че двата типа родиеви клъстери, изследвани в настоящия дисертационен труд, се различават само с един атом, направените квантово-химични изчисления показват значителни разлики в техните свойства. Повечето моделирани органични интермедиати се координират по подобен начин и към двата типа клъстери,  $Rh_3$  и  $Rh_4$ . Изключение прави интермедиата етил, при който терминалното свързване към един Rh център е предпочетено в комплексите с  $Rh_3$  клъстера, докато за комплексите с  $Rh_4$  клъстер такъв тип координиране не е енергетично най-стабилно. За  $Rh_4$  клъстера между най-изгодните интермедиати е псевдо етил комплексът, който включва два Rh-C контакта към краен Rh атом от тетраедричния клъстер и допълнителна връзка на един от H атомите от метиловия фрагмент към същия родиев център. Такава координация на  $CH_3CH_2$  интермедиата е докладвано само за преходни състояния при процеса на хидрогениране на  $\pi$ -свързан етен до етил. Сравнително ниски вибрационни честоти са изчислени за валентните C-H трептения (в интервала  $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ ), включващи H атом, взаимодействащ с Rh център. Такива честоти могат да бъдат използвани за детектиране на такива псевдо етил лиганди в експеримента, тъй като C-H трептенията при познатите етилови частици се откриват при значително по-високи честоти. Формирането на такъв тип интермедиати не е предполагано до момента, вероятно поради липсата на метален център с подходящо ъглово разположение, какъвто присъства в моделирания тетраедричен  $Rh_4$  клъстер.

7. Резултатите от изследванията на системите с органични лиганди показват, че основната разлика в поведението на  $Rh_3$  и  $Rh_4$  клъстерите е свързана с относителната стабилност на моделираните интермедиати след адсорбцията им върху металните частици. Фазовите диаграми, построени на базата на изчислените стойности за свободната енергия на Gibbs, предсказват формиране на различен тип органични лиганди при двата типа клъстери. Върху  $Rh_3$  клъстера предпочетен е етилидин интермедиата за всички изследвани стойности на температурата и налягането на водорода. Този продукт от дехидрогенирането на етен блокира активните центрове на металния катализатор и инхибитора каталитичното хидрогениране. Следователно, може да се заключи, че такива родиеви клъстери, изградени от три атома, не биха били подходящи в реакции на каталитично хидрогениране на етен.

За разлика от  $Rh_3$ , при силно хидрогенираните  $Rh_4$  клъстери, интермедиатите  $\pi$ -свързан етен и псевдо етил доминират при температури над 440 K, т.е. при условия близки до експерименталните. С други думи, от изследваните в настоящия дисертационен труд моделни системи, каталитичното хидрогениране на етен до етан

би било възможно върху  $Rh_4$ , но не и върху  $Rh_3$  клъстер. Тъй като адсорбираните в каналите на зеолит малки родиеви клъстери са използвани както в експеримента, така и при квантово-химичното моделиране, като прототипи на реалните родий-съдържащи хетерогенни катализатори, нашите резултати от изследването показват, че каталитичните свойства на металните частици могат да бъдат контролирани чрез финно регулиране на техния размер.

## Исползвана литература

---

1. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3214–3217.
2. B. C. Gates, *Top. Catal.*, **2001**, 14, 173–180.
3. G. A. Somorjai, A. M. Contreras, M. Montano, R. M. Rioux, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, 103, 10577–10583.
4. I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M. A. Albiter, F. Zaera, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 132–138.
5. A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688–1691.
6. P. Serna, B. C. Gates, *J. Catal.*, **2013**, 308, 201–212.
7. A.M. Argo, J.F. Odzak, F.S. Lai, B.C. Gates, *Nature*, **2002**, 415, 623–626.
8. W. M. H. Sachtler, Z. Zhang, *Adv. Catal.*, **1993**, 39, 129–220.
9. K. Wayek, H. Goller, S. Penner, G. Rupprechter, C. Zimmermann, *Catal. Lett.*, **2004**, 92, 1–9.
10. S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, P. Zapol, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 213–216.
11. M. Li, W. Guo, R. Jiang, L. Zhao, X. Lu, H. Zhu, D. Fu, H. Shan, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8440–8448.
12. D. L. S. Nieskens, A. P. van Bavel, D. Curulla Ferre, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 14541–14548.
13. D. Basaran, H. A. Aleksandrov, Z. Chen, Z. Zhao, N. Rösch, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2011**, 344, 37–46.
14. P. Serna, B.C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4714–4717.
15. Z. Zhao, L. V. Moskaleva, H. A. Aleksandrov, D. Basaran, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 12190–12201.
16. L. V. Moskaleva Z. Chen, H. A. Aleksandrov, A. B. Mohammed, Q. Sun, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 2512–2520.
17. G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, N. Rösch, *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, 1, 958–970.
18. B. J. Kip, F. B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, R. J. Prins, *Catal.*, **1987**, 105, 26–88.
19. F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **1992**, 17, 397.
20. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, 6, 15–50.
21. G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11169.
22. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
23. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 17953.
24. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 1758.
25. S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.
26. C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types; 7th ed.; Elsevier, New York, **2007**;
27. S. Dinda, A. Govindasamy, A. Genest, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 25077–25088.

- 
28. G. N. Vayssilov, G. P. Petrova, E. A. Ivanova Shor, V. A. Nasluzov, A. M. Shor, P., St. Petkov, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5879–5890.
  29. G. N. Vayssilov, B. C. Gates, N. Rotsch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1391.
  30. G. N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 180-197.
  31. P. St. Petkov, G. P. Petrova, G. N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8500–8506.
  32. A. M. Shor, E. A. Ivanova Shor, S. Laletina, V. A. Nasluzov, G. N. Vayssilov, N. Rösch, *Chem. Phys.*, **2009**, 363, 33-41.
  33. W. A. Weber, B. C. Gates, *J. Catal.*, **1998**, 180, 207-217.
  34. H. J. Borg, R. M. Hardeveld, J. W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91, 3679–3684.
  35. P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2942–2949.
  36. P. S. Cremer, G. A. Somorjai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, 91, 3671–3677.
  37. A. M. Argo B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 5519–5528.
  38. A. L. Marsh, G. A. Somorjai, *Top. Catal.*, **2005**, 34, 121–128.
  39. A. M. Argo, B. C. Gates, *Langmuir*, **2002**, 18, 2152–2157.
  40. G. N. Vayssilov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1993**, 47, 25–57.
  41. H. A. Aleksandrov, S. M. Kozlov, S. Schauer mann, G.N. Vayssilov, K. M. Neyman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 13371 –13375.
  42. B. E. Bent, C. M. Mate, C.-T. Kao, A. J. Slavin, G. A Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 4720.
  43. T. P. Beebe, Jr., J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 254-257.



## Част от резултатите от представения дисертационен труд са включени в следните научни публикации:

„Adsorption and Transformations of Ethene on Hydrogenated Rhodium Clusters in Faujasite-type Zeolite. A Computational Study“

*Catal. Sci. Technol.* (2015) DOI: 10.1039/c5cy01589h

Velina K. Markova, Georgi N. Vayssilov, Alexander Genest, Notker Rösch.

“Hydrogen Adsorption on Small Zeolite-Supported Rhodium Clusters. A Density Functional Study.”

*J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 1121–1129

Velina K. Markova, Georgi N. Vayssilov, Notker Rösch

## Публикации, които не са включени в дисертационния труд:

“Structure of Alginate Gels: Interaction of Diuronate Units with Divalent Cations from Density Functional Calculations.”

*Biomacromolecules* 13 (2012) 1899–1907

Pierre Agulhon, Velina K. Markova, Mike Robitzer, Francois Quignard, Tzonka Mineva

## Представяне на резултатите от дисертационния труд в научни форуми и конференции:

1. Устен доклад на работна среща в рамките на проекта „BeyondEverest“ на тема „Синтез и охарактеризиране на наноматериали“, Боровец, април 2014 г.
2. Устен доклад на работна среща в рамките на проекта „BeyondEverest“ на тема „Синтез и охарактеризиране на наноматериали“, Несебър, септември 2014 г.
3. Представяне на постер на 6-ти симпозиум “Advanced Micro- and Mesoporous Materials”, Бургас, септември 2015г.