

# РЕЦЕНЗИЯ

на

дисертационен труд за получаване на образователна и научна степен „доктор” на

ВЕЛИНА КОЛЕВА МАРКОВА

Тема на дисертацията: “Теоретично изследване на реакционни интермедии, образувани при каталитично хидрогениране на етен върху родиеви кълъстери, отложени в зеолит”

Рецензент: доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев, Институт по минералогия и кристалография, Българска Академия на Науките

Представеният ми за рецензия дисертационен труд съдържа 148 страници, вкл. 12 страници приложения - фигури и таблици. Литературната справка обхваща 189 статии, монографии и справочници. Проведените изследвания са систематизирани в шест раздела, като е възприет класическия модел на изложение - литературен обзор, цели на дисертационния труд, методика на проведените изчисления, резултати и обсъждане, изводи.

В съответствие с темата на дисертацията, литературната справка е съсредоточена върху метали, нанесени на метални оксиди или порести материали – хетерогенни катализатори, широко използвани в индустрията. Описани са факторите, които влияят върху активността и селективността на тази катализатори, особено в реакцията на хидрогениране на етен – електронната структура на катализатора, обкръжението на активните центрове, големината на металните кълъстери, наличието на адсорбиран водород върху метала или върху оксидния носител. Подробно са разгледани квантово-химични изследвания на процесите на адсорбция на водород и  $C_2$  въгледороди върху кълъстери на преходните метали – паладий, платина, иридий и родий. По интересен начин е представена мотивацията и целите на дисертацията – инспирирана от експерименталните работи на Gates и други изследователи за взаимодействие на водород и етен в присъствие на родиеви комплекси отложени във фожазит. Методиката на проведените изчисления е изложена компактно и стегнато, като са описани използваните изчислителните методи и моделната система. Дискусията на получените данни е направена логично, в последователност, отговаряща на проведените изследвания.

Дисертационният труд обхваща и систематизира изследванията по дисоциативна адсорбция на водород върху малки родиеви кълъстери, нанесени върху зеолити тип фожазит и адсорбция и трансформация на етен върху хидрогенирани родиеви кълъстери отложени върху зеолит тип фожазит.

В първата част на представените резултати са анализирани структурните характеристики на моделираните комплекси - родиеви кълъстери, отложени в порите на зеолитната решетка и след това се прави анализ на хидрогенираните кълъстери. Разгледани са стабилността на хидрогенираните родиеви кълъстери, разпределението на електронната плътност на моделираните хидрогенирани родиеви кълъстери и е направен анализ на вибрационните честоти на тези кълъстери.

Във втората част са разгледани структурните характеристики на органичните интермедиати, които могат да се формират при адсорбцията на етен върху изследваните комплекси, промените в структурата на родиевите кълъстери и взаимодействието им със зеолитната решетка по време на адсорбция.

Получените резултати от квантово-химичните пресмятания са сравнени и контролирани от литературни източници на експериментални EXAFS измервания.

Приносите в дисертационния труд могат да се резюмират по следния начин:

1. Проведеното изследване е актуално в научно и научно-приложно отношение. Интересът към изследване на катализатори на основите на преходни метали е предизвикан от тяхното широко приложение в индустрията, поради активността им в редица органични реакции.

2. Дисертантката познава много добре състоянието на проблема, което личи преди всичко от обстойната и целенасочена литературна справка. Конкретно са дефинирани и очертани задачите и методите за реализиране на дисертационната разработка. Въз основа на данните, получени от проведените изчисления и следващ паралел с публикувани аналогични изследвания са направени съответните заключения.

3. Основният метод, който използва дисертантката е *ab initio* изчисления, базирани на теория на функционала на плътността. За изчисляване на вибрационните честоти се използва хармонично приближение чрез диагонализиране на матрицата на Hess. За част от изчисленията релаксират атомите от органичния интермедиат свързан с металния кълъстер и четири-членните пръстени в зеолитната структура, докато останалата част от зеолитната структура е „замразена“. Оценено ли е влиянието на това „замръзване“? Доколко изчислените стойности на вибрационните честоти съвпадат с експериментално установените?

4. Основните резултати и изводи към дисертацията могат да се обобщят по следния начин:

4.1. Научно-теоретични – Чрез квантово-химични пресмятания се оценява стабилността на различни хидрирани метални комплекси нанесени върху зеолитна решетка. Изчислени са дължините на връзките в тези комплекси и са сравнени с експериментално установените с EXAFS дължини.

4.2. Научно-приложни – Установена е ярка демонстрация на връзка между големина на клъстера и свойства – дори само с разлика от един атом в големината на клъстерите се наблюдава значителна разлика в свойствата. Ефектът се наблюдава при адсорбция и трансформация на етен върху хидрогенираните родиеви клъстерите Rh<sub>3</sub> и Rh<sub>4</sub>. Докато при първия терминалното свързване към един Rh атом е предпочитано, то при втория най-изгоден интермедиат е т. нар. псевдо етил комплекс, което включва два Rh-C контакта към краен родиев атом от тетраедричния клъстер и допълнителна връзка на един от водородните атоми от метиловия фрагмент към същия родиев център. Формирането на такъв тип интермедиати не е разглеждано до момента. 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<sub>3</sub> 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 инхибира каталитичното хидрогениране и това прави такива родиеви клъстери, изградени от три атома, неподходящи в реакции на каталитично хидрогениране на етен.

За разлика от Rh<sub>3</sub>, при силно хидрогенираните Rh<sub>4</sub> 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 моделни системи, каталитичното хидрогениране на етен до етан е възможно върху Rh<sub>4</sub>, но не и върху Rh<sub>3</sub> клъстер. Демонстрирано е убедително, че каталитичните свойства на металните частици могат да бъдат контролирани чрез фино регулиране на техния размер.

Получените резултати обогатяват съществуващите научни познания в областта.

Към изложението на дисертационния труд имам някои технически забележки:

(i) Използването на терминът «подложка» не е коректен и препоръчвам вместо него да се използва терминът «носител»;

(ii) Някои символи и част от използваната литература не са отпечатани правилно в хартиеното копие на дисертацията, но в електронната версия те са представени в добър вид.

Изследванията по темата на дисертацията са публикувани в две публикации в реномирани научни списания – Journal of Physical Chemistry C и Catalysis Science and Technology, съответно 2014 и 2015 г. и с импакт-фактори – 4.772 и 5.426. Материалите по дисертацията са представени и на 10 национални и международни научни прояви, като на 5 от тях дисертантката е изнесла устни доклади.

Посочените забележки и пожелания не намаляват приносите на дисертацията.

Познавам дисертантката от 2013 година, когато се включи като докторантка в проект по Оперативна програма «Развитие на човешките ресурси», в който аз съм координатор. Това ми позволяваше да наблюдавам нейното развитие и израстване в областта на теоретичната химия и хетерогенния катализ. Прави впечатление нейното свободно докладване на резултатите от нейната работа, което е доказателство за свободно боравене с терминологията както на български, така и на английски език.

Авторефератът отразява основните положения на дисертацията.

### **Заклучение**

Дисертацията, представена от кандидатката Велина Колева Маркова покрива по обем и резултати изискванията на Закона за развитие на академичния състав и правилниците за неговото приложение, за присъждане на образователната и научна степен “доктор”.

Получените резултати представляват определено научно постижение, имат елемент на новост за науката и обогатяване на съществуващите знания. Въз основа на всичко гореказано с убеденост ще гласувам за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на кандидатката Велина Колева Маркова.

София, 22.12.2015 г.

Рецензент:

/Ю. Кълвачев/