

Авторска справка за приносите на научните трудове

на гл. ас. д-р Петко Стоев Петков

във връзка с участие в конкурс за доцент по направление

4.2. Химически науки /Теоретична химия/ обявен в ДВ, бр. 61 от 28.07.2017

Справката е направена въз основа на 23 от 25 общо научни публикации на кандидата след придобиване на научна степен „доктор” , които са публикувани в списания с импакт фактор (IF) (сумарен IF = 125.565) и една глава от книга издадени от издателство Elsevier. Към момента на подаване на документите за конкурса са забелязани 290 цитата на работите участващи в конкурса. Общият брой на цитатите на кандидата е 328 към момента на подаване на документите за конкурса. Научните резултати са представени лично от кандидата като 9 устни доклада на 3 национални и 6 международни форума (постерните представяния на конференции не са включени в справката).

Научните приноси в представените за участие в конкурса публикации са в областта на теоретичното моделиране структурата и свойствата на микропорести материали, както и на спектроскопско изследване на аб/адсорбция на атоми и молекули в порите на микро-порести материали и по повърхността съответно на метални клъстери и цериев оксид. Една част от изследванията са отделени в част касаеща приноса на кандидата в моделирането на структурата и спектралните характеристики на органични молекули и биомолекули. Квантово-химичните изследвания могат да бъдат обединени в следните направления:

- (1) Изследване на структурата на метални клъстери в газова фаза и в порите на зеолити [3, 18, 23, 25-29,];
- (2) Взаимодействие на малки молекули с метални йони в зеолити и метал-органични решетки. [2,11,14,17, 21];
- (3) Моделиране на локалната и тримерната структура на порести материали (зеолити, метал-органични решетки). [5, 9, 13, 15, 19];
- (4) Взаимодействие на малки молекули с повърхност на CeO_2 . [7, 8, 20, 24]
- (5) Моделиране на структурата и спектралните характеристики на органични молекули и биомолекули. [4, 6, 10, 12, 22]

Номерацията на публикациите е взета от цялостния списък с научни публикации на кандидата.

1. Изследване на структурата на метални кълстери в газова фаза и в порите на зеолити

В тава направление са представени частично резултатите от четири от публикациите [26-29] включени в дисертационния труд за придобиване на образователната и научна степен „доктор”, тъй като изследванията по тематиката продължиха и след приключването на докторантурата. Изследванията по-късно бяха обединени и разширени с други изследвания за метални кълстери от групата на проф. Ноткер Рьош от ТУ-Мюнхен и публикувани в статия ревю под номер [23] и в друга публикация под номер [25].

Научния интерес за химичното поведение на малки кълстери на преходните метали произлиза от тяхното широко приложение като активни центрове в различни катализатори в реакции на хидрогениране и дехидрогениране на въглеводороди, конверсия на метан и СО, водородни горивни клетки и др. Поради тази причина тяхното изследване под формата на моделни системи с методите на изчислителната химия позволяват да се предвидят със задоволителна точност промените в катализатора и реактантите при работата им. Особен интерес при изследването на кълстери на преходни метали е насочен към малки кълстери (съдържащи под 60 метални атома) с добре дефиниран размер. Има голям брой доказателства в литературата, че свойствата на такива малки кълстери се променят нерегулярно с промяната на броя атоми в структурата им. Изследванията ни показват, по един систематичен начин, как примесни атоми като Н, С, или О могат да повлияят на свойствата на малки кълстери на преходните метали с добре дефиниран размер. Според резултатите, единичен Н атом много слабо променя структурата на металните кълстери поради факта, че енергията на свързване на Н е близка или по-ниска от средната енергия на свързване за атом в кълстерите. Единственото изключение е Pd_4H системата, която показва съществени структурни промени поради значително по-високата енергия на свързване на Н към Pd атом в сравнение със средната енергия на връзката Pd-Pd в Pd_4 кълстера. По-високата енергия на свързване съответно по-съществени структурни промени се наблюдават за адсорбцията на примесни О и С атоми върху изследваните кълстери на Ni_{4-6} , Rh_6 , Pt_4 , Pd_4 , Ir_4 . Изчисленията за адсорбция на Н, С и О примесни атоми в случая на Rh_6 и Ir_4 показват значително увеличаване на средните междуатомни разстояния в кълстера даже над определените от EXAFS изследвания. По този начин компютърното моделиране на тези системи показва, че експериментално определените по-дълги

разстояния между металните атоми в кълстерите могат да бъдат обяснени с наличието на примесни атоми в структурата на кълстерите. Тази хипотеза по-късно беше потвърдена експериментално при изследвания на Ir₆ кълстери с протонен ЯМР и нееластично разсейване на неутрони.

Беше установено също така, че типа на металните атоми също оказва съществено влияние върху енергията на адсорбция на водородни атоми като лиганди върху кълстерите, оптималното отношение Н/М (~2 за Rh кълстери и ~3 за кълстерите на Ir и Pt) и промяната в средните М-М разстояния в кълстерите. Промяната в енергията на вътрешните (core) нива и атомните заряди показват частично окисление на металните атоми в кълстерите при адсорбцията на Н атоми. Резултатите получени от компютърното моделиране на малки метални кълстери на преходните метали Rh, Ir, Pd, Pt, и Ni съдържащи един или повече Н, С или О примесни атоми могат да бъдат използвани за дизайн в химичното поведение на метални частици в частност техните адсорбционни и каталитични свойства. Според проведените от нас изследвания единични примесни атоми Н, С или О слабо модифицират свойствата на металните кълстери. По-силна модификация на свойствата на металните кълстери може да бъде постигната при вариране на заряда на кълстера. Въпреки някои общи тенденции, резултатите представени в ревюто под номер [23] показват, че кълстерите на преходните метали съставени от малък брой атоми (4 – 6) показват строго индивидуални свойства като функция от броя на атоми в кълстера. Поради тази причина малките метални кълстери изискват индивидуално характеризиране защото промяната на размера им само с един атом може да доведе до значителна промяна в свойствата им като например йонизационен потенциал, електронен афинитет, стабилност и реакционна способност.

Суб-нано размерни кълстери на Ir, Rh и Pt са изследвани както експериментално така и теоретично но за да се изясни каталитичната им роля в реакции на хидрогениране е от съществено значение да се знае тяхната геометрия и електронна структура когато са хидрогенирани, както и влиянието на носителя върху процеса им на хидрогениране (адсорбция на Н₂). Използвайки теорията на функционала на плътността изследвахме последователна дисоциативна адсорбция на Н₂ от газова фаза върху тетраедрични метални кълстери на Ir, Rh и Pt отложени върху зеолитна подложка, моделирана като шест членен пръстен от структурата на фуказит и резултатите бяха сравнени с поведението на същите метални кълстери в газова фаза.

Резултатите показват, че последователната дисоциативна адсорбция на до шест H_2 молекули върху изследваните метални кълстери в газова фаза и отложени върху модел на фуказит води до увеличаване на средното междуатомно разстояние в кълстерите. За кълстерите в газова фаза средното увеличаване на М-М разстоянията отнесени за един адсорбиран Н атом са съответно 2.3 pm за Rh_4 кълстера и 1.7 pm Ir_4 и Pt_4 кълстерите. Когато кълстерите са отложени върху зеолитна подложка увеличаването на средните М-М разстояния са по-големи: 2.6, 2.2, и 2.9 pm, съответно за Rh_4 , Ir_4 и Pt_4 . Освен това установихме, че енергията на адсорбция зависи от покритието на металния кълстер с Н, както и от вида на металните атоми. Енергията на адсорбция на H_2 при кълстерите в газова фаза M_4H_n намалява почти линейно с увеличаване на броя адсорбирани Н атоми върху кълстера. Средно енергията на дисоциативна адсорбция на водород отнесена за Н атом е около -38 kJ/mol за Rh, -71 kJ/mol за Ir, and -54 kJ/mol за Pt. Подобна тенденция се спазва до някаде и за отложените върху зеолитна подложка хидрогенирани форми на изследваните метални кълстери но при тях се наблюдава максимум в енергията на адсорбция за дадено критично натоварване на кълстера с водород, което варира от $\sim 9H$ за Rh_4 , $\sim 12H$ за Ir_4 и $\sim 13H$ за Pt_4 . Това показва, че при отложените върху зеолитен фрагмент кълстери максималната стабилност на хидрогенираните форми се достига при отношение Н/М съответно 2.2, 3.0 и 3.3, за Rh_4 , Ir_4 и Pt_4 . Изследването е разширено и обобщено за кълстери на преходните метали от групата на Fe, Co, Ni и Cu [18], като резултатите от изследване на състоянието на кълстери на преходни метали в кухините на зеолити съдържащи Al атоми в решетката показват, че при наличие на мостови ОН – групи в близост до кълстера става спонтанен трансфер на Н от тези мостови ОН-групи върху металния кълстер и по този начин активните центрове не са “голи” метални кълстери а те са покрити с различни количество водородни атоми. В зависимост от вида и на металните атоми и големината на кълстера покритието на водород е различно но с изключение на златните кълстери при всички други от изследваните кълстери процеса е силно екзотермичен.

Метал-органичните решетки като порести материали също могат да се използват за носители на кълстери на преходни метали. Понеже са изградени от метални йони и органични лиганди, метал-органичните решетки могат да проявяват много богата функционалност в зависимост от функционалните групи включени в структурата на органичните лиганди. Тази тяхна функционализация може даже да се използва и за контролиране на големината на кълстерите а даже може и да послужи като пречка при

агрегиране на атомите до кълстери. За пръв път беше показано в статия [3], че функционализирането на порите на метал-органична решетка UiO-66 с NH_2 групи оказва силно влияние върху формирането на Pd кълстери в порите на метал-органичната решетка, като понижава с около 30 kJ/mol енергията от формиране на метал-метал връзка за сметка на по-силната координация на Pd атоми към NH_2 функционалните групи. По този начин чрез вариране на функционалните групи в лигандите на метал-органичната решетка може да се контролира размера и стабилността на формираните метални кълстери.

2. Взаимодействие на малки молекули с метални йони в zeолити и метал-органични решетки

В много случаи спектралните изследвания на чистите образци не дават изчерпателна информация за състоянието на металните йони, върху металните центрове в порести материали се адсорбират молекули, образуващи комплекси с тях, и се следят промените в спектралните характеристики на тези молекули-сонди (CO , N_2 , H_2 и др.). При адсорбцията на тези молекули-сонди върху метални катиони се наблюдава промяна в честотата и/или интензитета на ИЧ ивицата на някое от валентните трептения в молекулата или появата на нови ИЧ ивици. По честотите и интензитетите на тези ивици могат да бъдат направени заключения за окислителното и координационното състояние на металните катиони, тяхната киселинност, концентрация и др., както и могат да бъдат направени предположения за разположението им в zeолитната структура. Често пъти за изясняването на тези характеристики е необходимо комбинирането на експерименталните изследвания с квантово-химични изчисления.

Използвайки способността на катионите на преходни метали да формират стабилни комплекси с редица лиганди, изследвахме теоретично възможността zeолити, обменени с различни едновалентни катиони на преходни метали, да бъдат използвани за дълбоко пречистване на водород (за употреба в горивни клетки) от различни примеси като: CO , N_2 , NH_3 , H_2S и H_2O [21]. Изчисленията са базирани на термодинамични данни, получени чрез квантово-химични изчисления, използвайки периодични модели описани с теорията на функционала на плътността. Тези данни ни позволиха да определим минималните количества от даден примес, които могат да бъдат достигнати с определен сорбент в газа от H_2 . Резултатите показват, че zeолити

обменени с Co^+ , Ni^+ , Cu^+ , Rh^+ или Ir^+ катиони могат да пречистват водород при стандартни условия до CO концентрации, 10^{-12} – 10^{-16} , в зависимост от метала. Най-предпочетеният за пречистване на H_2 от CO се оказва зеолитът обменен с Cu^+ катиони, тъй като с него може да се намали CO концентрацията под 10^{-11} и същевременно този катион свързва CO лигандите по-слабо в сравнение с другите катиони, което улеснява регенерирането на сорбента. В допълнение този зеолит може да улавя и онечиствания от NH_3 и H_2S и да намали тяхната концентрация в газа от H_2 до 10^{-10} , докато другите моделирани катион обменени зеолити показват по-висока пропускливост спрямо тези онечиствания и респективно са по-малко подходящи. Така, от моделираните сорбенти установихме, че Cu обмененият зеолит е най-подходящ за пречистване на H_2 , поради ниската му себестойност и предсказаната висока ефективност.

Една от посоките в съвременните каталитични изследвания е замяната на хетерогенни катализатори базирани на метали от групата на платината с по-евтини метали. Едни от потенциалните кандидати за такива системи са базирани на координационно ненаситени 3d метали като Fe , Co , Ni и Cu . Координационната ненаситеност на такива метали в зеолити или други носители може да бъде експериментално изследвана с ИЧ спектроскопия на молекули сонди като например CO . При такива изследвания обаче могат да възникнат проблеми при интерпретацията на експерименталните данни поради различното окислително състояние на металните йони, различна позиция на металните йони, формиране моно-, ди-, или поликарбонилни комплекси, както и присъствието на други активни центрове. Такава беше и целта на теоретичното моделиране в публикация [17], където е изложено отново съвместно експериментално и теоретично изследване на поликарбонилни форми в зеолит Ni-MOR формиращи след адсорбция на изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. За идентификация на отделните ИЧ ивици на поликарбонилните комплекси бяха моделирани различни карбонилни комплекси с теория на функционала на плътността. Посредством моделирането на различни поликарбонилни комплекси в Ni-MOR беше потвърдена хипотезата, че Ni^+ катиони в зеолитни материали са способни да формират ди- и три-карбонилни комплекси, което показва, че те са силно координационно ненаситени йони.

Освен зеолитите, като порести материали, през последните десетилетия много интензивно се изследват и синтезират друг тип порести материали с добре дефинирани системи от пори. Те са съставени от метални йони и органични лиганди. т.нар. метал-

органични решетки. В едно от изследванията върху структурата и окислителното състояние на металните йони изследвахме теоретично адсорбцията на молекулата на СО [14] в метал-органична решетка HKUST-1. В тази публикация съвместното , теоретично и експериментално изследване се наложи поради неясната природа на една от ивиците на СО в ИЧ спектъра на пробата. Резултата от това съвместно изследване показва, че към допълнение на ивицата за СО адсорбиранан към Cu^{2+} йоните се наблюдава, силно интензивната ивица на СО в ИЧ спектъра , която се дължи на наличие на дефекти в решетката от Cu^+ йони. Показахме , че ИЧ спектроскопията в този случай може да се използва за качествен контрол за наличие на дефекти в структурата на HKUST-1. Същият вид метал-органична решетка но обменена с Zn^{2+} йони т.е. малка част от Cu^{2+} йоните са заместени с Zn^{2+} йони, което води до появата на парамагнитни центрове в структурата на HKUST-1 беше и акцента на теоретично и експерименталното изследване в публикации [11] и [2]. Наличието на парамагнитни центрове в тази структура прави пробата подходяща за ЕПР изследвания. При адсорбция на $^{13}\text{CO}_2$ и ^{13}CO , координацията на Cu^{2+} йоните в цинк заместен HKUST-1 се променя от квадратна в квадратно-пирамидална. Поради тази промяна в координацията на Cu^{2+} йоните g-тензора и $^{63/65}\text{Cu}^{2+}$ тензора на хиперфинно куплиране показват промяна в лигандното поле на Cu^{2+} йоните. Нещо повече , взаимодействието на Cu^{2+} йоните с ^{13}C ядрата оказва влияние и върху изотропните константи на куплиране получени от тензора на хиперфинно куплиране за ^{13}C . От експериментално определените ЕПР параметри може да се определят и геометрични характеристики на локалното взаимодействие между СО или CO_2 с Cu^{2+} йоните в цинк обменен HKUST-1, като например дължина на връзки , валентни ъгли и др. Получените геометрични и ЕПР параметри бяха сравнени и са в добро съответствие с теоретично определените параметри от теория на функционала на плътността. Резултатът от тази съвместна работа показва потенциала на ЕПР спектроскопията за изследване на локалната структура в такъв тип порести материали при адсорбция на СО и CO_2 и др молекули.

3. Моделиране на локалната и тримерната структура на порести материали (зеолити, метал-органични решетки)

В модулната химия (reticular chemistry), молекулните градивни елементи са “защити” заедно и формират регулярни молекулни решетки. С тази концепция стана възможно да се конструират порести структури с интересен структурен и химически състав, такъв пример са метал-органичните решетки. Интересът към тях не се

ограничава само до синтеза, тези кристални материали са интересни от гледна точка на приложение в съхраняването на информация, квантово пресяване, съхранение на водород, мембрани на горивни клетки и др. В моделното изследване [19], което има и методологичен характер, утвърдихме метода на силната връзка (Tight binding method) като приближение към теорията на функционала на плътността (DFT), който за краткост се нарича DFTB метод с корекция за самосъгласуваност в промяната на зарядите на атомите (SCC корекция) и корекция за дисперсионни взаимодействия за изследване на структурата и електронните свойства на метал-органични решетки (SCC-DFTB метод). Установихме, че методът дава отлични геометрични показатели в сравнение с експериментални данни и данни получени за клъстерни модели пресметнати с теорията на функционала на плътността. Максималното отклонение в структурните параметри за изследваните метал-органични решетки е от порядъка на 5%. Изчисления за плътността на състоянията показват, че концепцията в модулната химия а именно това, че индивидуалните изолираните градивни единици запазват своите електронни свойства когато се интегрират в периодична решетка - важи и за метал-органичните решетки, което е потвърдено и от предишни изследвания. Изчислените електронни свойства използвайки, съответно изолирани клъстерни модели и периодични гранични условия показват едни и същи характеристики. Това е доста съществен извод понеже показва валидността на клъстерните модели като добри модели за изследване на каталитичните и адсорбционни свойства на тези материали. Това е особено полезно, ако е необходимо да се прилагат корекции от високо квантово-химично ново, които не са приложими за периодични модели. Важен извод от това изследване е, че в резултат на проведеното валидиране разполагаме с квантов метод за изучаване на различни класове метал-органични решетки съставени от голям брой атоми (~ 10 000 атома), който ни позволява да изучаваме структурни характеристиките, образуване и разрушаване на химични връзки, симулиране на разпространението на адсорбирати, разпределени на решетъчни дефекти, както и електронни свойства в метал-органични решетки в условия близки до реалните.

В стаия [5] изследвахме магнитните свойства на серията SURMOF-2 от метал-органични решетки. В тези метал-органични решетки Cu^{2+} - йоните се свързват в квази изолирани едномерни вериги чрез карбоксилатни групи по начин наподобяващ цип. Това необичайно свързване на Cu^{2+} йоните, които имат по един несдвоен електрон в получените едномерни вериги е установено, че стабилизира нискотемпературна

феромагнитна фаза с температура на Кюри от порядъка на 22К, което е своеобразен рекорд. За разлика от други подредени 1D-системи, тук не е необходимо силно магнитно поле, за да се предизвика феромагнетизъм. Константите на магнитното свързване, описващи взаимодействието между отделните метални йони, са определени експериментално и те са добро съответствие с резултатите от изчисленията на електронната структура с теорията на функционала на плътността. Теоретичните резултати позволяват да се опише подробно необичайното магнитно поведение на този екзотичен, но лесен за изработване материал. Теоретичните изследвания в този случай помогнаха да се установи каква е локалната структура около Cu^{2+} йоните чрез сравнение на спектроскопски данни от ИЧ изследвания и симулиране на кристалографски параметри. Именно по този начин беше установено това нехарактерно свързване между медните йони и карбоксилните групи около тях, което осигурява нехарактерното за тези комплекси феромагнитно взаимодействие между несдвоените електрони в медните йони. В допълнение бяха използвани константите на феромагнитно взаимодействие получени от теоретичните пресмятания и беше проведена Монте Карло симулация върху модел на Изинг при различна температура, която установи и потвърди експериментално определената температура на Кюри за този материал от около 22 К.

Друг интересен аспект на метал-органичните решетки е използването на хромофорни молекули като лиганди свързващи металните йони от решетката на материала [9]. В този случай беше показано, че тези метал-органични решетки могат да се използват за сензори поради появата на батохромно или хипсохромно отместване в УВ спектъра на хромофора в зависимост от типа на молекулите, които се намират в порите.

В статия [15] представихме моделиране на относителната стабилност на силикатни, германосиликатни, алумосиликатни, титаносиликатни и цинкосиликатни форми на зеолит с IRR-тип структура (ITQ-44). Изчислените относителни енергии на заместване на Ge със Si в различни кристалографски позиции са в много добро съответствие с експериментално установеното разположение на Ge в кристалната решетка на ITQ-44 зеолита. Резултатите ни показаха също, че Si форма на ITQ-44 зеолита е стабилна и без наличието на Ge в кристалната решетка. Тъй като ITQ-44 зеолита не може да бъде синтезиран в отсъствие на Ge, може да се предположи, че вероятната роля на Ge е да измести равновесието в началната система към частици,

които спомагат за формирането на IRR структура. Внасянето на Al в кристалната решетка на силикатната и германосиликатните форми стабилизира структурата, отгук може да бъде направен извода, че алумосиликатната форма на зеолита е по-стабилна от чистата германосиликатна форма. Изследвахме и възможността за премахване на Ge или Si център в IRR структурата, което е предпоставка за пост-синтетичното изоморфно заместване в решетката.

В ревюто под номер [13] и главата от книга под номер [1] в раздел “Глави от книги” са систематизирани различните теоретични подходи за моделиране на структурата и взаимодействието на адсорбати с метални йони в зеолити и метал-органични решетки, като са изложени предимствата и недостатъците на различните изчислителни подходи за моделиране подкрепени с подходящи примери.

4. Взаимодействие на малки молекули с повърхност на CeO₂

Друг тип много интересна метало-оксидна система с приложение в катализа е CeO₂. В публикация [24] беше използвана комбинация от съвременни изчислителни методи за моделиране и ИЧ спектроскопия за изследване на различни молекулни форми формирани при взаимодействие на CO и CO₂ с активирана (стехиометрична), редуцирана и хидроксилирана повърхност на CeO₂. Целта беше да се определят характеристичните ивици в инфрачервения спектър на различните форми за да може да бъдат идентифицирани в различните реакции. Изследвахме формирането на различни видове карбонати, формиати и водороденкарбонати свързани по различен начин към повърхността на CeO₂. Поради факта, че различните форми на повърхностните карбонати са много видове, се наложи да въведем специална нотация за тяхното обозначаване и с помощта на изчислените вибрационни спектри определихме различните региони на характеристични трептения за различните типове карбонати. По този начин комбинирайки теоретичните и експериментални данни за формираните повърхностни форми направихме ново и изчерпателно отнасяне на характеристичните ивици в ИЧ спектрите за различните типове частици (карбонати, водороденкарбонати и формиати) формирани при взаимодействие на CO и CO₂ с активирана (стехиометрична), редуцирана и хидроксилирана повърхност на CeO₂. Резултатите от това изследване са от решаващо значение за смислен анализ на реакционната способност на тези видове и за изясняване на механизмите на богатото разнообразие от процеси протичащи на повърхността на CeO₂. В следващо изследване пък [20] моделирахме адсорбция на вода

и водород върху модел на $\text{CeO}_2(111)$ повърхност, съдържаща стъпало. Изчисления ни показаха, че върху (111) повърхността, водата се адсорбира с енергия на свързване 0.50 eV, а процесът на дисоциация на водата е енергично неизгоден с около 0.2 eV. Върху стъпалото, обаче, адсорбционната енергията на водата е значително по-висока, отколкото върху регулярната повърхност, но тук дисоциацията на водата е най-изгодният процес.

За да се проектират нови deNOx материали и процеси ние трябва да знаем в детайли механизма на NO взаимодействие с твърди повърхности. Много катализатори за преобразуване на NOx съдържат церий като компонент и цериевите йони променят окислителното си състояние в хода на редуционните каталитични процеси. В изследвания [7, 8] показахме, че взаимодействието между NO и редуцирана цериева повърхност води до образуване на азиди (N_3^- , показващи характеристични ивици в интервала 2044-2042 cm^{-1}) и дианиони на азотен оксид (NO_2^- , показващи характеристични ивици в интервала 1010-980 cm^{-1}) при едновременно окисляване на Ce^{3+} . Тези видове се установяват за първи път след адсорбция на NO върху твърди повърхности и техните относителни концентрации силно зависят от морфологията на проба. При стайна температура N_3^- не взаимодейства с NO или O_2 по отделно, но лесно реагира при съвместното присъствие на двата газа, като по този начин се демонстрира реактивност, подобна на тази на изоцианатите. Обратно, NO_2^- приема една молекула NO и се превръща в хипонитрит (ивици в областта 1030-970 cm^{-1}). В следващите етапи на взаимодействие се образуват N_2O , N_2 , нитрити и нитрати. Тези констатации обогатяват текущите становища за каталитичното преобразуване на NO и налагат някои ревизии на досега приетите механизми.

5. Моделиране на структурата и спектралните характеристики на органични молекули и биомолекули.

Изследвахме теоретично [6] поредица от вътрешномолекулни фрустрирани Люисови двойки (FLPs), с обща формулата $\text{Me}_2\text{PCHRCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, които са известни от литературата или за активиране на молекулен водород (FLPs с $\text{R} = \text{H}$ (1) или Me (4)) или остават инертни (FLPs с $\text{R} = \text{Ph}$ (2) или SiMe_3 (3)). Прототипната система, използвана в нашите изчисления $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (1) е описана в литературата (Grimme et al., *Angew.Chem., Int.End.* 2010; Rokob et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013) като вътрешномолекулен реактант, който предизвиква реакцията с H_2 по двустранен

съгласуван механизъм. В проведеното изследване показваме, че концепцията за вътремолекулно активиране на H_2 от свързаните FLP не е в състояние да обясни инертността на производните съединения 2 и 3 по отношение на активиране на H_2 . За да се справим с това, на базата на извършеното моделиране, представихме алтернативен междумолекулен механизъм за активиране на H_2 , като се предполага, че става формиране на димер от два Люисови киселинно-основни домена с отворена верига, които могат да активират до две молекули водород. Използвайки квантово-химични методите, ние изчислихме реакционните профили, описващи тези алтернативни механизми, и сравнихме получените данни с по-рано докладвани експериментални резултати. Показахме, че само концепцията за активиране на H_2 с формиране на димер от два Люисови киселинно-основни домена може да обясни както активността на FLP, имащи малки заместители в свързващия молекулен участък и инертността на FLPs съдържащи по-обемисти заместители. Важно е, че междумолекулното активиране на H_2 , от димер на два Люисови киселинно-основни домена, показва ключовата роля на стеричните фактори в нековалентни взаимодействия за проектирането на системи без метал, които могат ефективно да активират H_2 , и може да служат като катализатори на хидрогениране, които не съдържат метални атоми или йони.

Природата на формиране на водородни връзки (H-връзки) в разтвор е от особен интерес поради основното им значение в много отрасли на науката. Физичните и химичните свойства на H-връзките в основно състояние са изследвани чрез разнообразни експериментални и теоретични методи. При електронно възбуждане на H-свързани системи обаче молекулите донори и акцептори на водородни връзки се реорганизируют поради новото зарядово разпределение в системата. Целта на изследването публикувано в [10] е да се проучи солватацията и динамиката на H-връзките около $P = O$ групите в електронно възбудени фосфоно заместени 7-амино кумаринови молекули. Конвенционалните абсорбционни и флуоресцентни спектри, измерени за изследване на кумариновите производни в няколко различни разтворители бяха анализирани с модела на Kamlet-Taft. Този прост емпиричен анализ показва отслабване на H-връзките между разтворителя и разтвореното вещество при оптично възбуждане, което е в противовес на подобни резултати, публикувани за кумаринови производни без фосфоно групи. Освен това, квантово-химични изследвания на молекулен клъстер на фосфоно заместен 7-амино кумарин моделиран с експлицитно и

имплицитно (PCM) обкръжение показват нарушаване на Н-връзката към аминок групата при фотовъзбуждане, докато Н-връзките към карбонилната и фосфоновите групи са засилени. Тези резултати са в съответствие с докладваните проучвания за други теоретично изследвани 7-аминокумарини. Един нов и интересен факт в изследването на фотовъзбудени кумаринови молекули беше установяването на частичен трансфер на електронна плътност към първата солватационна обвивка на кумарина през неговата фосфонова група. Проведените спектроскопски изследвания потвърждават това теоретично предположение. Именно наличието на такъв частичен пренос на заряд към молекули на разтворителя е причината модела на Kamlet-Taft да не работи за такъв тип системи. Друго моделно изследване проведено с теорията на функционала на плътността върху природата на формиране на водородни връзки [22] беше насочено към моделиране на формиране на Н-връзки между метанол, като модел на алифатна ОН-група в органични или биоорганични молекули, и протоноакцепторни Cl, F, NH₂, OH, и COOH групи от други органични молекули. В това изследване бяха използвани два функционала от теорията на функционала на плътността, хибриден (B3LYP) и хибриден мета-градиентно коригиран (M05-2X) обменно-корелационен функционал. На базата на сравнение с налични експериментални данни установихме, че вторият обменно-корелационен функционал дава по-точно описание на структурните и термодинамичните параметри на комплекси на халиди, амини и алкохоли с метанол. Характеристиките на изследваните комплекси са повлияни не само от основната водородна връзка на ОН-групата от метанола с протон-акцепторен хетероатом, но също така и чрез допълнителни водородни връзки на СН част с О-атома на метанола като протон-акцептор. Приносът на първата водородна връзка в енталпията на формиране на водородните връзки се увеличава в реда хлориди < флуориди < алкохоли < амини, докато приносът на втория вид водородна връзка се увеличава в обратен ред. Беше установена обща корелация между енталпията на свързване на комплекса и електростатичния потенциал върху водородният атом, участващ в образуване на водородна връзка. Изчислените енталпии на формиране на различни комплекси бяха използвани за изясняване кои функционални групи могат потенциално да образуват водородна връзка към 2'-ОН хидроксилната група в рибозата, която е достатъчно силна, за да я блокира в участие в вътрешномолекулуно каталитично активиране на синтезата на пептидна връзка. Такова блокиране може да доведе до потискане на биосинтеза на протеини в живата клетка, ако съответната група се доставя като част от лекарствената молекула в близост до активния център в рибозомата. Съгласно нашите резултати

такава активност може да бъде осъществена от вторични или третични амини, алкокси групи, депротонирани карбоксилни групи и алифатни флуориди, но не и от съединения съдържащи другите моделирани функционални групи.

Поведението на свободни електрони в полярните течности е ключов фактор в голям набор от физични и химични процеси. Например, увреждане на биомолекули, предизвикано от облъчване с високоенергийни фотони или заредени частици се дължи главно на свободни радикали и нискоенергийни електрони, генерирани от молекулите на водата. Използвайки методите на молекулната динамика и по-точно *ab-initio* молекулната динамика беше изследвано солватирането на електрон и влиянието на солватираният електрон върху процеса на трансфер на H-атом от водна молекула или алкохол [4]. Анализът на *ab-initio* симулациите обясняват експериментално наблюдаваните процеси на свръх бърза рекомбинация след фотойонизация на воден разтвор на хидроксид чрез процес на пренос на H-атоми от молекула на активирана вода към хидроксиден радикал. Използвайки фемтосекундна спектроскопия, бяха наблюдавани аналогични процеси след фотойонизация от алкоксиди, разтворени в съответните алкохоли. Следвайки еволюцията на солватиран електрон във вода и в алкохоли след фотойонизация, определихме основните характеристики на процеса на трансфер на H-атоми: (i) активиране на O-H връзката в молекулата на разтворителя поради частично заемане на антисвързващите орбитали от солватиран електронен и (ii) наличие на близък контакт между активираната молекула и акцептора на H-атом, като солватационната обвивка на акцепторната молекула също оказва влияние върху процеса на пренос на H-атом. Отново с метода на *ab-initio* молекулната динамика беше изследван процеса на солватация на Na и Mg противойони около РНК-фрагмент [12]. От проведените симулации установихме, че натриевите йони имат подвижност по-висока от тази на магнезиевите йони и лесно могат да променят позицията си по отношение на фосфатните групи в РНК, от директно свързани до напълно солватирано състояние, с груба оценка на живот на свързаните Na^+ от около 20-30 ps. Координационното число на натриевите йони често се променя по време на симулацията и то през неравномерни интервали, вариращи от няколко фемтосекунди до около 10 ps с най-често срещана стойност на координационно число пет, последвана от шест. За разлика от натриевите йони, магнезиевият йон е стабилен и като директно свързан към кислороден атом от фосфатната група и като напълно солватиран с вода. И в двете състояния Mg^{2+} йонът има точно шест кислородни атома в първата координатна

обвивка; освен това, по време на цялата симулация на повече от 100 ps не се наблюдавана обмяна на лиганд в първата координационна обвивка .

София 11.09.2017

.....

/д-р П. Петков/