

Авторска справка за приносите на научните трудове на доц. д-р Християн Александров Александров

във връзка с участие в конкурс за професор (професионално направление
4.2. Химически науки (Органична химия – Органичен катализ)),
обявен в ДВ, бр. 52 от 02.07.2019 г.

Кандидатът е съ-автор на 61 научни публикации, от които 57 са в списания с импакт фактор (IF) (сумарен IF = 317.111; Q1 – 51 публикации; Q2 – 6 публикации), 2 глави от книги издадени от издателство Elsevier, 1 е в нереферирано от Scopus списание, а 1 е учебно помагало. В конкурса за професор, кандидатът участва с 36 научни публикации в списания с импакт фактор (IF) (сумарен IF = 226.573; Q1 – 32 публикации Q2 – 4 публикации) и 1 учебно помагало. Към момента на подаване на документите за конкурса са забелязани 234 цитата (от тях 209 са в научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в Scopus) на работите участващи в конкурса, h факторът на тези статии е 9. Общият брой на цитатите на кандидата е 637 (от тях 559 са в научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в Scopus), h факторът е 14. Научните резултати са представени общо на 55 национални и международни форума, от които 35 устни доклада (11 от тях поканени) и 20 постерни съобщения (всички доклади и постери са представени лично от кандидата).

Научните приноси, в представените за участие в конкурса публикации, са в областта на теоретичното моделиране на структурата и свойствата на катализатори, използвани в хетерогенния органичен катализ, както и на реакции протичащи върху/в тях. Квантово-химичните изследвания могат да бъдат обединени в следните направления:

- (1) Квантово-химично моделиране на зеолитни системи съдържащи катиони и техни комплекси с приложения в катализа [26,34,40,42,49,50,54,55];
- (2) Квантово-химично моделиране на каталитични системи на базата на CeO_2 [30,31,33,35,37,38,39,44,45,48,52];
- (3) Квантово-химично моделиране на наночастици на преходни метали и каталитични превръщания върху тях [23,25,27,28,29,41,43,53];
- (4) Квантово-химично моделиране на взаимодействието на органични молекули със зеолити и графен [24,32,36,46,47,51,56,57,58].

Номерацията на публикациите, коментирани по-долу е взета от цялостния списък с научни публикации на кандидата. Авторската справка за приносите на кандидата е базирана само на научните трудове, включени в конкурса за професор.

1. Квантово-химично моделиране на зеолитни системи съдържащи катиони и техни комплекси с приложения в катализа

Металните катиони в зеолитите могат да се намират в извънрешетъчни позиции или да бъдат инкорпорирани в зеолитната решетка. В първия случай те компенсират отрицателните заряди възникнали при обмяната на решетъчни тетраедрични (Т) Si^{4+} с Al^{3+} центрове, а във втория директно заместват Т центрите в решетката, като по този начин могат да допринесат за премахване на дефектите в зеолитната решетка и оттам до увеличаване на нейната стабилност [42]. Проблем със стабилността на зеолитите съществува особено, когато са наноразмерни. В тези случаи зеолитната решетка има много дефекти (най-често липсващи Т центрове), детектирани чрез наличието на силанолни групи. За първи път образци от наноразмерни MFI зеолити без наличието на дефекти бяха синтезирани в групата на проф. Светлана Минтова (Université de Caen, France), като за целта е добавен източник на волфрам в реакционната смес по време на синтезата. Квантово-химичните ни изчисления [42] показаха, че $\text{W}^{\text{VI}}=\text{O}$ са най-стабилните W-съдържащи центрове, инкорпорирани в порите на този тип зеолит. Това се потвърди и от моделирания адсорбционен комплекс на $\text{W}^{\text{VI}}=\text{O}$ с пиридин, за който изчислените инфрачервени (ИЧ) честоти съответстваха най-добре на експерименталните ИЧ ивици, получени при сорбцията на пиридин в наноразмерните W-MFI образци. Показахме и че наличието на W предотвратява появата на силанолни групи чрез образуване на гъвкави W–O–Si мостове. Квантово-химичните ни изчисления показаха и, че получените W–O–Si връзки са по-стабилни от Si–O–Si връзките в зеолитите изградени изцяло от SiO_2 . Включването на волфрам в наноразмерните кристали на MFI модифицира също и други свойства като: структурни характеристики, хидрофобност и Люисова киселинност. Това допринася и за по-доброто каталитично поведение на тези образци, демонстрирано при реакцията на каталитично епоксидиране на стирен.

Получените наноразмерни волфрам-съдържащи зеолитни нанокристали (W-MFI) бяха изследвани и за селективно детектиране на отработени газове (CO , CO_2 , NO и NO_2). Показана беше високата чувствителност на W-MFI филма към ниски

концентрации на CO_2 и NO_2 (1-3 ppm), като чрез квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността обяснихме този ефект с образуването на нитрати и карбонати върху инкорпорираните $\text{W}^{\text{VI}}=\text{O}$ частици, докато CO и NO се адсорбират слабо (чрез физисорбция) [55].

Моделирахме и извънрешетъчни катиони на преходни метали в зеолити. Така например показахме чрез периодични квантово-химични изчисления, че разликата между двата вида експериментално установени $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ комплекси с характеристични ν_{CO} ивици при 2117/2053 и 2110/2043 cm^{-1} се дължи на различия в структурата на местата за свързване на комплекса в зеолитната решетка тип фуказит [26]. Изяснихме и превръщането на $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ комплекси в $\text{Rh}^+(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ във фуказит в присъствие на C_2H_4 . В следващо изследване квантово-химичните ни изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността доказаха, че при пропускане на водород през $\text{Rh}^+(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ комплекси във фуказит се образува смес от $\text{Rh}^+(\text{CO})(\text{H}_2)$, $\text{Rh}^+(\text{CO})(\text{H})_2$ и $\text{Rh}^+(\text{CO})(\text{H})$ комплекси, като всички са свързани по различен начин към зеолитната решетка [34]. Тъй като три различни двойки кислородни атоми в зеолитната решетка могат да взаимодействат с всеки от тези комплекси моделирахме девет различни комплекса, свързани по различен начин към зеолитната решетка и характеризиращи се със специфичен набор от инфрачервени честоти ν_{CO} и ν_{RhH} (или ν_{HH}). Не беше възможно да се идентифицират всичките девет комплекса в експерименталните спектри поради това, че разликата в изчислените честоти е около или под спектралната разделителна способност, или защото ν_{CO} и ν_{RhH} (ν_{HH}) честотите на различните видове комплекси, имат твърде близки стойности. Оттук припокриването на инфрачервените ивици на тези комплекси обяснява сложния експериментален ИЧ спектър, наблюдаван в ν_{CO} и ν_{RhH} (ν_{HH}) областите.

В следващо изследване [40] показахме, че заместването на CO лигандите в $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ комплексите във фуказит с NO става лесно. Така образуваните $\text{Rh}^+(\text{NO})_2$ комплекси са 14-електронни, с дължина на връзките Rh-N от 1.77 Å, N-Rh-N ъгъл от $\sim 104^\circ$ и NO лиганди, значително отклоняващи се от линейна конфигурация (Rh-N-O ъгълът е $\sim 148^\circ$). Тези комплекси се характеризират с набор от добре дефинирани ν_{NO} ивици при 1855 и 1779 cm^{-1} в ИЧ спектрите и имат допълнителна празна орбитала при родиевия център, позволяваща координация на трети електронодонорен лиганд. Ето защо, $\text{Rh}^+(\text{NO})_2$ комплексите реагират с C_2H_4 , като образуват 16-електронни $\text{Rh}^+(\text{NO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ комплекси, които могат да бъдат превърнати в $\text{Rh}^+(\text{NO})_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ комплекси при добавяне на H_2 , което по-нататък води до образуване на етан. От друга

страна $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ са 16-електронни комплекси и това е причината електронодонорни лиганди като C_2H_4 да не могат да се адсорбират допълнително към тези комплекси, а вместо това заместват един от CO лигандите до формирането на $\text{Rh}^+(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ комплекси. Тъй като наскоро беше установено, че $\text{Rh}(\text{NO})_2/\text{HY}30$ катализира дори при стайна температура, както реакцията на хидрогениране на C_2H_4 , така и тази на димеризация, в момента провеждаме квантово-химични изчисления, за да изясним механизма на димеризация.

Експериментално беше показано, че деалуминирани HY зеолити с различни съотношения Si/Al при стандартни условия (1 атм., 25 °C) могат да катализират хидрогенирането на C_2H_4 до C_2H_6 в присъствие на H_2 , като не се наблюдава димеризация на C_2H_4 [50]. Каталитичната активност на тези материали спрямо хидрогенирането на C_2H_4 се увеличава с увеличаване на съотношението Si/Al , което означава, че в този случай, силата на Брьонстедовите киселинни центрове (т.е., $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$) е важен фактор за процеса на хидрогениране. Резултатите от проведените от нас квантово-химични изчисления [50] показваха, че адсорбцията на C_2H_4 и H_2 на Брьонстедовите киселинни центрове е екзотермична, но без да се активира молекулата H_2 , докато превръщането на C_2H_4 в етокси частица е слабо ендотермичен процес. Хетеролитичната дисоциация на H_2 е силно ендотермична върху Al/O или Si/O центрове в зеолитната структура, но е екзотермична върху извънрешетъчни Al -съдържащи частици, което показва, че комбинацията от Брьонстедови киселинни центрове с извън-решетъчни Al -съдържащи частици е съществена за процесите на хидогениране без наличието на катиони на преходни метали в зеолита.

Всички теоретични изследвания на HY и Rh обменените зеолити тип фужазит бяха проведени в сътрудничество с експерименталната група на проф. Oleg S. Alexeev и проф. Michael D. Amiridis (University of South Carolina, USA).

В съвместно изследване с експерименталната група на проф. Janos Szanyi (Pacific Northwest National Laboratory, USA) моделирахме различни $\text{Pd}^{n+}(\text{CO})_X(\text{NO})_Y$ ($n = 1$ и 2 ; $X = 0 - 2$; $Y = 0 - 2$) комплекси, сорбирани в зеолит тип шабазит, което помогна да изясним действието на тази зеолитна структура натоварена със значително количество (2 wt%) атомно (йонно) диспергиран паладий като CO и пасивен NO_x адсорбент [49]. Беше показано, че тези газове едновременно могат да бъдат напълно премахнати със 100% ефективност чрез образуване на смесен карбонил-нитрозилен паладиев комплекс в микропорите на зеолита.

В друго изследване [54], използвайки отново периодични квантово-химични изчисления изследвахме стабилността на различни моно- и двуядрени Fe-съдържащи катиони в порите на ZSM-5 зеолит. Определен беше следния ред на стабилност: $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}) > \text{Fe}^{3+}\text{OH} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{2+}\text{OFe}^{2+} > \text{Fe}^{2+}\text{OH}$. Тъй като повечето образци, използвани за каталитични приложения като: окислително дехидрогениране на пропан, окисление на алкилбензени, окисление на метан до метанол и др. са активирани при висока температура, се очаква молекулата вода от най-стабилния комплекс $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$ да десорбира и активната форма да бъде Fe^{2+} . Сравнението на структурните характеристики на оптимизираната структура на Fe^{2+} в зеолитната решетка с EXAFS данните на различни Fe–HZSM-5 образци, получени и охарактеризирани в групата на д-р Sirinuch Loiha (Khon Kaen University, Thailand) показва, че наистина такива изолирани Fe^{2+} йони съществуват в експерименталните Fe–HZSM-5 образци и на основата на получените от нас стабилни структури обяснихме температурната еволюция на желязо-съдържащи зеолитни образци, наблюдавана експериментално.

2. Квантово-химично моделиране на каталитични системи на базата на CeO_2

Цериевият диоксид е компонент на много катализатори на важни процеси с индустриално значение като: превръщане на вредните автомобилни газове в нетоксични, нискотемпературно окисление на CO, селективно окисление на примеси от CO във водород (PROX), конверсията на воден газ (WGSR), окисление на въглеродороди, реформинг на алкохоли и др. Каталитичната му роля е свързана главно с неговата редуцируемост, т.е. възможността да отделя кислород при високи температури, което е свързано с редукцията на Ce^{4+} йони до Ce^{3+} и образуването на O ваканции в катализатора. Процесът е обратим, в зависимост от условията (парциално налягане на O_2 и температура).

В статии 30 и 31 моделирахме различни азот-съдържащи частици, които могат да се получат при адсорбцията на NO върху редуцирани модели на цериев диоксид ((111) повърхност и наночастица). Сравнението на получените резултати от периодичните квантово-химични изчисления с експерименталните резултати, получени в групата на проф. Константин Хаджииванов (ИОНХ-БАН) показва че взаимодействието на NO с редуциран цериев диоксид води до образуване на азиди (N_3^- , 2044–2042 cm^{-1}) и азотен оксид анион (NO^{2-} , 1010–980 cm^{-1}), което е съпроводено с окисление на Ce^{3+} . Тези частици са установени за първи път след адсорбцията на NO върху твърди

повърхности. При стайна температура N_3^- не взаимодейства само с NO или с O_2 , но лесно може да бъде премахнат при едновременно третиране с двата газа, като по този начин демонстрира подобна реактивоспособност на тази на изоцианатите. Точно обратното, NO^{2-} взаимодейства с молекула NO и се превръща в хипонитрит (ивици в областта $1030\text{--}970\text{ cm}^{-1}$). На следващите етапи се образуват N_2O , N_2 , нитрити и нитрати.

По-късно беше изследвана (теоретично и експериментално) и адсорбцията на NO и ко-адсорбцията на NO и O_2 върху стехиометричен цериев диоксид [45]. За да се осигурят еднозначни интерпретации на ИЧ ивиците бяха изследвани адсорбция на ^{15}NO , ко-адсорбция на изотопни смеси $^{14}\text{NO} + ^{15}\text{NO}$ и сравнихме получените резултати с направените от нас квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността. Това сравнение показва, че в началните етапи на адсорбция се получават едновременно предимно симетрични нитритни частици (2472 , 1304 , около 1160 и 822 cm^{-1}) и транс-хипонитрити ($[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$, около 1100 cm^{-1}) като резултат от диспропорционирането на NO . По-късно се образуват несиметрични NO_2^- частици, N_2O (2240 , 1252 cm^{-1}) и малко количество нитрати. Нитратите са единствените продукти от термичното разпадане на нитритите и хипонитритите. При наличието на малки количества кислород, хипонитритите се окисляват много лесно. Обратно, всички нитрити увеличават концентрацията си на повърхността след добавяне на малко количество O_2 към системата NO/CeO_2 , но постепенно се окисляват в присъствието на по-голямо количество кислород, което води до получаването на различни повърхностни нитрати. Получените резултати в тези три изследвания [30, 31, 45] обогатиха продължаващата в литературата дискусия относно каталитичната конверсия на NO и налагат преразглеждане на някои от съществуващите концепции. Работата ни в това научно направление продължава, като в момента изследваме как дотирането с други оксиди (ZrO_2 , Y_2O_3) влияе върху NO/CeO_2 системата.

Много често друг важен компонент на катализаторите, съдържащи цериев диоксид е преходен (благороден) метал, отложен върху носителя. Един от най-често използваните преходни метали е Pt . В статия 33 моделирахме структурата и относителната стабилност на моноядрени платинови частици, отложени върху $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ наночастица в условията на редуция или окисление на системата. Най-стабилната платина-съдържаща частица е Pt^{2+} катионът, разположен върху малката (100) фасета на наночастицата, където йонът се координира под формата на квадратно-планарен комплекс към четири кислородни аниона, в съгласие с резултатите на Bruix и съвт. [Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 10525-10530]. Видяхме, че частичната редуция на

системата, чрез отделяне на един или два кислородни атома, не влияе на окислителното състояние на платината в тази адсорбционна позиция, а води до редукция на Ce^{4+} йони. Установихме също, че моноядрени платиновы частици във всички останали моделирани позиции на повърхността на наночастицата от цериев диоксид са в окислително-редукционно състояние 0. На базата на изчислените термодинамични величини анализирахме формирането на най-изгодните платина-съдържащи частици в зависимост от температурата и парциалното налягане на O_2 . Нашият термодинамичен модел показва, че най-стабилните частици при стандартни условия са PtO, докато при парциално налягане на O_2 под 100 Pa доминиращи са структурите без допълнителен кислород, Pt-Ce₂₁O₄₂. И в двете структури има Pt²⁺ катион, разположен в квадратно-планарен комплекс. Характеристиките на тези две структури са в добро съответствие с наличните в литературата EXAFS и XPS данни за Pt/CeO₂ системи. Тези структури са енергетично стабилни спрямо синтероване, докато агломерацията в платиновите клъстери е екзотермичен процес за неутралните моноядрени Pt атоми, разположени на (111) фасетите. В друго изследване [52] на моноядрени платиновы частици върху по-голяма наночастица Ce₄₀O₈₀ нашите квантово-химични изчисления успяха да изяснят, че в образци на наночастици от цериев диоксид с размер до 2 nm, съдържащи платина само като Pt⁴⁺ йони най-вероятно се съдържат пероксо (O_2^{2-}) частици, стабилизирани на границата PtO_x-CeO₂. Изследването беше проведено съвместно с експерименталната група на проф. Andrei I. Boronin (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia).

Често използвана експериментална техника за охарактеризиране на платина-съдържащи каталитични системи е използването на CO като молекула-сонда и анализ на получените C-O вибрационни честоти. В статия 37 си поставихме за цел да изясним дали е възможно еднозначното определяне на състоянието на платина-съдържащи частици чрез получените C-O вибрационни честоти при адсорбция на CO. Направихме цялостно сравнение на наличните в литературата експериментални данни с тези от нашето теоретично моделиране (базирано на теорията на функционала на плътността) на подходящи системи - платиновы повърхности, наночастици и клъстери, както и редуцирани или окислени платиновы частици отложени върху носител от цериев диоксид. Нашите резултати за адсорбиран CO към един метален Pt⁰ атом от метална повърхност, наночастица или клъстер, с C-O вибрационни честоти в региона 2018–2077 cm⁻¹, показваха, че намаляването на координационното число на платиновия атом, към който CO е свързан, с единица води до понижение на честотата на CO с около 7

cm^{-1} . Анализирахме и ефекта на заряда на платиновите частици върху СО вибрационната честота. На базата на изчислените С-О вибрационни честоти в изследваните от нас различни моделни системи, стигнахме до заключението, че типът на платина-съдържащите частици не може да бъде определен еднозначно, вземайки предвид единствено измерената стойност на С-О вибрационната честота, тъй като има припокриващи се области от честоти, съответстващи на различни типове Pt-съдържащи частици. За да се идентифицира еднозначно състоянието на платина-съдържащите частици, резултатите от тази важна експериментална техника трябва да се комбинират с резултатите от други подходи. Идеите от това изследване бяха приложени за конкретни експериментални системи, използвани като електрокатализатори: Pt-дотирани CeO_x тънки филми [38] и тънки филми PtNi наносплави [44]. В първия случай беше направен извода, че най-вероятно се образуват "субнано"-частици, т.е. частици с до 30 атома (диаметър на частиците $<1 \text{ nm}$), които нямат добре изразени (111) фасети на повърхността [38], а във втория синьо-отместената С-О ивица, получена в ИЧ спектър на образците при адсорбция на СО може да бъде отнесена за дикарбонилни комплекси, формирани върху ниско координирани Pt центрове, генерирани при изпарението на Ni от повърхността [44].

Тъй като каталитичното поведение на отложените върху носител платинови частици силно зависи от техния размер изследвахме стабилността на различни Pt частици в присъствие на СО [39], използвайки квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността. Целта беше да изясним ефекта на концентрацията на СО върху структурата и стабилността на малки платинови кълъстери, нанесени върху $\text{CeO}_2(111)$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ повърхности, както и върху наночастица от цериев диоксид. Стабилността беше оценена по отношение на разлагането на кълъстерите до Pt, $\text{Pt}^0(\text{CO})$ и/или $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_2$ частици. Резултатите ни показаха, че при наличието на СО в газовата фаза, платиновите кълъстери ще имат различно поведение в зависимост от носителя - разлагане до неутрални монокарбонили на повърхността от цериевия диоксид и до катионни комплекси върху наночастиците от цериев диоксид, докато върху алуминиевия оксид карбонилният кълъстер остава цял, но е почти откъснат от повърхността.

Моделирахме чрез периодични квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността и по-сложни трикомпонентни каталитични системи, съдържащи два оксида и един преходен метал [35]. Изследвахме структурата и стабилността на частици от цериев диоксид (под формата на CeO_2 или Ce_2O_4

кълстери или като малка наночастица, $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$), отложени на (100) и (001) повърхности на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сред изследваните структури включването на Ce^{4+} йони в кухините на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ е изгодно спрямо адсорбцията на йоните на повърхността само в подповърхностните кухини на повърхността (100). Показахме, че образуването на повърхностен слой от цериев диоксид върху (100) повърхност от Al_2O_3 е енергетично по-изгодно в сравнение с образуването на триизмерни частици от CeO_2 . Квантово-химичните ни изчисления също показаха, че образуването на кислородна ваканция на малка наночастица от цериев диоксид, отложена върху върху (100) и (001) повърхности на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ е на практика спонтанен процес. Това може да е причината за експериментално наблюдаваната в групата на проф. Jeroen A. van Bokhoven (ETH Zurich) значителна фракция от Ce^{3+} йони в образци от $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При отлагането на единичен родиев атом или RhO частица в някои от структурите с CeO_2 частица и $\text{Ce}_{13}\text{O}_{26}$ наночастица се получи спонтанен електронен трансфер от родия към цериев йон, което доведе до редукция на Ce^{4+} йона до Ce^{3+} и окисление на родия. Само в присъствието на адсорбирани родиеви атоми, включените в обема на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ цериеви йони могат да бъдат редуцирани до Ce^{3+} .

Тъй като Y_2O_3 е един от оксидите, използван за модифициране на каталитичните свойства на CeO_2 , използвайки периодични квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността, изследвахме локалната структура и предпочитаните позиции за итриевите катиони и кислородните ваканции в Y -дотиран цериев диоксид [48]. Използвахме три типа модели – на $\text{CeO}_2(111)$ повърхност и на две наночастици от цериев диоксид с различни размери и форми. За моделите на (111) повърхност на цериев диоксид беше изчислено, че катионите Y^{3+} предпочитат да бъдат разположени близо един до друг. Те са склонни да се разполагат около подповърхностна кислородна ваканция, която е формирана, за да се запази електронеутралността на системата. Такава обща тенденция не беше намерена за моделите на наночастици, при които гъвкавостта на структурите и наличието на различни ниско координирани центрове на повърхността са водещите ефекти и потискат повечето от тенденциите. Конфигурациите с четири Y^{3+} катиона са особено стабилни, когато се комбинират две от най-стабилните конфигурации с два Y^{3+} катиона. Като цяло, дотирането с итрий не променя съществено редуцируемостта на системите от цериев диоксид, но селективно улеснява образуването на кислородни ваканции на повърхността на дотирания цериев диоксид в сравнение с недотирания.

3. Квантово-химично моделиране на наночастици на преходни метали и каталитични превръщания върху тях

Хетерогенните катализатори обикновено съдържат активни метални наночастици, отложени върху метални оксиди. Много често е трудно да се разбере в детайли влиянието на носителя върху свойствата на наночастиците, базирайки се единствено на експериментални данни. В статия 23 чрез квантово-химични изчисления изследвахме ефекта на инертен носител като MgO(100) без дефекти върху адсорбционните и абсорбционните свойства на наночастици Pd₁₂₇ и Pt₁₂₇ с големина от 1.6 нм. Показахме, че наноструктурата на метала слабо влияе върху адсорбцията на водороден атом, разположен в средата на нанофасетите. В същото време, структурната гъвкавост на наночастиците увеличава термодинамичната стабилност на подповърхностен Н атом в Pt наночастица и изглежда, че и кинетично подпомага абсорбцията на Н и в двете (Pd и Pt) наночастици. За Н атом, свързан с Pd, влиянието на носителя върху наночастицата е забележимо само в близост до метало-оксидната система, докато за Pt наночастица са засегнати и Н атоми, които са разположени и по-далеч от носителя. Като цяло установихме, че наличието на носител променя енергиите на свързване на Н към Pd₁₂₇ и Pt₁₂₇ наночастици с по-малко от 0.1 eV. Количествените оценки на разликите между адсорбционните и абсорбционните свойства на изолирани и отложени върху MgO наночастици от благородни метали са важни за моделирането на каталитични системи, които не се характеризират със силни взаимодействия метал-носител.

Продължихме изследванията в това интересно направление, като в статия 28 беше моделирана абсорбцията на водород във възможно най-реалистични модели от Pd и Pt наночастици, т.е.: (i) достатъчно големи, (ii) отложени върху носител и (iii) с максимално покрита от Н атоми повърхност. Както ще видим и в други наши изследвания, разгледани по-долу [27,41] абсорбиран водород може значително да увеличи каталитичната активност на Pd наночастици в реакции на хидрогениране на ненаситени въглеводороди и беше предсказано, че Pt също има подобно каталитично поведение. В статия 28 беше установено, че ефектът на Н атоми, разположени на повърхността на наночастицата върху стабилността на абсорбирания Н атом е значителен и е много по-важен от ефекта на носителя. Квантово-химичните ни изчисления показаха, че абсорбцията на Н е ендотермична в Pt, енергетично неутрална в Pd(111) и чисти Pd наночастици и екзотермична в Pd наночастици с покрита от Н атоми

повърхност. Оттук, установихме, че наличието на Н атоми на повърхността и наноструктурата на Pd са основните предпоставки за улесняване на проникването на водорода в подповърхностните слоеве на Pd и за последващата промяна в каталитичната му активност.

В статия 41 с помощта на квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността изследвахме няколко все още недостатъчно изучени фактора, които влияят на много важната втора реакционна стъпка от хидрогенирането на етен върху Pd. По-специално, изяснихме следните аспекти на хидрогенирането на алкилови частици върху Pd: (i) подробности за това как подповърхностния Н ускорява реакцията, протичаща върху Pd(111) повърхност; (ii) ролята на ниско координираните центрове (ръбовете), намиращи се между две фасети на Pd наночастици; и (iii) влиянието на наличието на странични за реакцията частици като етилидин, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. Беше показано, че някои от тези фактори могат значително да променят бариера на хидрогениране на етил върху Pd. Нещо повече, показахме, че хидрогенирането на бутил върху Pd също се влияе от някои от тях, което предполага по-широка приложимост на направените от нас изводи. Това изследване подчертава комплексността на хидрогенирането на алкил и анализира факторите, които трябва да бъдат взети предвид за по-реалистично описание на процесите на хидрогениране върху метални повърхности.

В статия 27 беше изследвано задълбочено влиянието на подповърхностния Н (H^{sub}) върху гореспомената реакция на хидрогениране на етил върху четири преходни метала, като бяха определени два различни механизма. При Pd и Pt подповърхностния Н дестабилизира адсорбираните Н (H^{ad}) атоми чрез промяна на електронната структура на металите, което води до заемане с електронна плътност на антисвързващи състояния $\text{H}^{\text{ad}}\text{-Pd}$ или $\text{H}^{\text{ad}}\text{-Pt}$. Този ефект е по-силен при металните наночастици, отколкото при моделите на (111) повърхност и е достатъчен, за да ускори с няколко порядъка хидрогенирането на алкилови радикали върху Pd наночастици. Освен това установихме, че скоростта на хидрогениране нараства постепенно с увеличаване на концентрацията на H^{sub} дори, когато H^{sub} са разположени на разстояние от каталитичния център. Това показва че, познаването единствено на структурата на активните центрове (както при наночастиците, така и при по-големите частици) не е достатъчно, за да се определи реактивоспособността на системата. Резултатите ни помогнаха да се изясни дългогодишната дискусия, защо са необходими подповърхностен водород и наноструктура на Pd катализатори, за да се наблюдава стационарна във времето висока

активност на хидрогениране на алкени. Изясненият механизъм на активиране на H^{ad} е валиден за H-Pd и H-Pt взаимодействия и е приложим за различни реакции на хидрогениране (и дехидрогениране) върху тези катализатори. Точно обратното, установихме, че при Ni и Rh има друг механизъм на взаимодействие между адсорбиран и подповърхностен H, който води до стабилизиране на адсорбирания H. Това поведение се дължи на полярния характер на връзките H-Ni и H-Rh, което води до увеличаването на положителния заряд при металните атоми на повърхността при наличието на H^{sub} и следователно до по-силно електростатично привличане с (отрицателно заредените) H^{ad} . Деактивирането на адсорбирания H от подповърхностния H върху Ni наночастици се води до понижаване на скоростта на реакцията на хидрогениране на етил. В същото време десорбцията на H от повърхността също трябва да бъде възпрепятствана от наличието на подповърхностен H в Ni и Rh, което може да има благоприятстваща роля за определени реакции. От практическа гледна точка, дискутираните механизми на дестабилизиране или стабилизиране на адсорбиран H от абсорбиран H могат да се използват за целенасочена промяна в каталитичната активност на преходните метали.

Реакцията на реформинг на метан с CO_2 е обещаващ процес за оползотворяването на два парникови газа: CO_2 и CH_4 . Никеловите катализатори са най-популярните за този процес, тъй като са евтини и относително активни, но бързо се дезактивират главно поради образуването на въглеродни отлагания на металната повърхност. Газификацията им чрез частично или пълно окисление се счита за основен начин за премахването им от катализаторите. За да се изясни конкуренцията между отлагането и газификацията на въглерода в статия 43, моделирахме образуването на C–C и C–O връзки върху модели на Ni(111) повърхност и наночастица Ni_{79} (~1 nm). Установихме, че C предпочита да проникне в подповърхностния слой, докато O предпочита да се адсорбира на повърхността. Образуването на CO при ниски концентрации е значително по-екзотермичен процес от образуването на C_2 частици, но C_2 частиците се формират по-бързо от CO. При ниски концентрации на въглерод, образуването на връзка C–C не е енергетично изгодно спрямо системата от два C атома, разположени в подповърхностния слой на метала. Обаче, при високи концентрации на C, върху големите метални частици се образуват C частици съдържащи няколко въглеродни атома - C_n частици; тези частици са потенциални прекурсори за въглеродни отлагания, като графен или кокс. От друга страна, гъвкавостта на малките никелови наночастици позволява моноатомните C частици да останат стабилни в подповърхностната област. По този начин установихме, че за да се избегне

образуването на C_n частиците, които се считат за прекурсори на въглеродните отлагания, водещи до дезактивирането на катализатора трябва да се използват малки наночастици от Ni. Докато ако желаният процес е образуването на графен, тогава реакцията трябва да се извършва при по-ниска температура и върху големи никелови частици, разполагащи с големи Ni(111) повърхности. В статия 47 създадохме модел на графен и изследвахме електронната му структура. По-нататък знанието от това изследване може да бъде използвано за създаване на модели на метални наночастици, отложени върху графен и изследване на каталитични реакции върху тях.

Както вече беше споменато в хетерогенния катализ въглеродните частици, депозирани върху преходни метали се разглеждат като отрова за тези катализатори. Скорешни изследвания (някои от тях с участието на кандидата [20]) обаче показаха важната каталитична роля на подповърхностните C атоми върху повърхността на Pd, както и тяхното съществуване в Ni [43] и Pt частици. В статия 53, енергетични и кинетични резултати, получени чрез квантово-химични изчисления на модели на периодични повърхности и наночастици, показаха, че е съществено да бъдат разгледани такива подповърхностни C атоми дори и за системи от благородни метали. Подповърхностният C е най-стабилната възможна позиция в плътно опаковани (111) повърхности на Cu и Ag, с бариери на проникване, които са достатъчно ниски, за да бъдат преодоляни при работните температури на катализаторите. Ниско координираните позиции по ръбовете и върховете на наночастиците допълнително стабилизират подповърхностните C атоми, дори в Au, като бариерите за проникване са пренебрежимо малки. Мобилността на ниско координираните атоми е ключов фактор за осигуряване на повече пространство в подповърхностните позиции и улесняват заемането им от C атоми. Включването на C атоми в подповърхностния слой намалява електронната плътност на околните метални атоми, като по този начин влияе върху тяхната химична и каталитична активност.

В статия 25 бяха проведени квантово-химични изчисления базирани на теорията на функционала на плътността, за да се изследва дисоциацията на кислород върху платинови наночастици с форма на пресечен октаедър, съдържащи 116 атома. Тази работа се базира на резултати от предходна наша публикация [22], където беше показано, че гъвкавостта на повърхността на наночастицата играе важна роля в ускоряването на дисоциацията на кислород. В статия 25, чрез моделиране на по-голяма по размер частица, беше показано, че дисоциацията на кислород върху (111) фасета на чисти платиновы частици все още се подпомага от гъвкавостта на повърхността, дори и

при по-големи размери на частицата. Само позициите, в които O_2 взаимодейства с три метални центъра (*hollow*) в близост до ръбовете между две (111) фасети, благоприятстват дисоциацията на кислорода; кислородът се свързва твърде слабо към другите *hollow* позиции и процесът на дисоциация не може да протече.

Продължихме да доразвиваме идеите в това направление в статия 29, където отново чрез квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността изследвахме дисоциацията на кислород върху 38-атомни платина-съдържащи частици с формата на пресечен октаедър. Тук разгледахме как варирането на метала M ($M = 3d, 4d$ и $5d$ преходни метали) в сърцевината на частици тип $M@Pt$ (M - сърцевина, Pt - повърхност) влияе на дисоциацията на O_2 върху Pt (111) фасети. Показахме, че образуването на частици $M@Pt$ със сърцевина от преходен метал с изцяло или почти изцяло запълнени с електрони d -орбитали води до благоприятстване на гъвкавостта на повърхността на частиците и оттам до много ниски бариери на дисоциация на O_2 . Обратно, образуването на сплави с преходни метали, имащи по-малко от 5 електрона на d -орбиталите води до формирането на по-твърда Pt повърхност, поради доминиращите $M-Pt$ взаимодействия, което възпрепятства понижаването на дисоциационните бариери.

4. Квантово-химично моделиране на взаимодействието на органични молекули със зеолити

През последните години интересът към мезопорестите материали като носители за контролирано доставяне на лекарствени вещества нараства постоянно. В тази връзка е необходимо да се изучи детайлно взаимодействието между лекарството и носителя на молекулно ниво, а квантово-химичното моделиране е надеждно средство за постигане на тази цел. В статия 24 моделирахме взаимодействието между месалазин и модели на носител, модифициран с $-COOH$ и $-NH_2$ групи. В допълнение моделирахме и взаимодействието между две молекули месалазин. Енергиите на взаимодействие между молекула месалазин и функционалните групи на носителя са по-ниски от енергията на взаимодействие между две молекули месалазин. Този резултат може да е причината молекулите месалазин да остават свързани помежду си, а да не са координирани към функционалните групи на носителя, както е предположено и от експерименталните резултати, получени в групата на проф. Маргарита Попова (ИОХЦФ-БАН).

В статия 36 изследвахме взаимодействието на кверцетин с модели на мезопорест силикалит, съдържащ силанолни групи или Zn^{2+} катиони. Теоретичните ни резултати

показаха, че в двата случая молекулата на кверцетин се свързва чрез различни функционални групи към повърхността. На чистата силициева повърхност силанолните групи взаимодействат с двете съседни фенолни ОН групи на лекарствената молекула. В случая на Zn-модифицирана силикатна повърхност, молекулата на кверцетин се адсорбира към Zn^{2+} катионите чрез съседни карбонилна и хидроксилна групи. В зависимост от това дали в системата има или няма вода, най-вероятно ще се образуват съответно: октаедрични комплекси или тетраедрични и плоско-квадратни комплекси.

В статия 46 изследвахме взаимодействието на кверцетин и с модели на силикалит модифициран с amino групи (KIT-6NH₂). Адсорбцията на кверцетин е значително (повече от два пъти) по-силна с amino група от неутралния носител, отколкото с амониева група на протонирания силикалит. С неутралния носител KIT-6NH₂ молекулата на кверцетина образува най-стабилен комплекс, когато участва във взаимодействието с една от фенолните си ОН групи като протонен донор. С протонирания носител KIT-6NH₂ свързването на кверцетина е по-слабо, тъй като водородната връзка се образува чрез Н атом от NH₃⁺ група и карбонилен кислороден център от органичната молекула. Слабото взаимодействие улеснява освобождаването на кверцетина в буферна среда.

В статия 51 беше моделирано взаимодействието на куркумин с модел на мезопорест силикалит, модифициран с amino групи. Най-стабилните комплекси на куркумин с протонирана amino група ((CH₂)₃NH₃⁺) се образуват, когато амониевата група взаимодейства с О център от карбонилната група, независимо от формата на куркумина, докато куркуминът (в енолна и кето форми) взаимодейства най-силно с неутралната amino група ((CH₂)₃NH₂) чрез фенолна -ОН група.

Проведохме и квантово-химични изчисления на адсорбцията на верапамил към модели на силикалит, модифициран с -SO₃H и -COOH, докладвани в статия 58. Резултатите ни показаха, че верапамил се свързва слабо и към двете функционални групи. Комплексите се образуват чрез водородна връзка между -SO₃H или -COOH от носителя и -CN или метокси групите на молекулата на верапамил с енергии на свързване от -20 до -50 kJ/mol. Установихме, че моделираните комплекси с третичната amino група на верапамил имат по-високи енергии на свързване, но изчислените ИЧ вибрационни честоти в тези случаи не съвпадат с експерименталните ИЧ ивици. Оттук направихме извода, че такива комплекси не се формират експериментално, най-вероятно поради стерично пречене. Всички изследвания [24,36,46,51,58] на тази тематика бяха проведени в сътрудничество с експерименталната група на проф.

Маргарита Попова (ИОХЦФ-БАН). Работата по това направление продължава като в момента изследваме взаимодействието на тамоксифен и милтефозин с модели на модифициран силикалит.

В статия 57 моделирахме сорбцията на паракват в зеолит тип фужазит (FAU). Зеолитите са подходящи сорбенти за този токсичен хербицид и в сътрудничество с експерименталната група на проф. Jatuporn Wittayakun (Suranaree University of Technology, Thailand) проведохме съвместно изследване на сорбционния капацитет на NaY образци с различни съотношения Si/Al. Затова разгледахме няколко структури на FAU с 8, 12, 14, 16 и 22 Al центрове в елементарната клетка, което съответства на съотношения Si/Al, съответно: 5.0, 3.0, 2.4, 2.0 и 1.2. Резултатите ни показаха, че в случай на една молекула сорбиран паракват, структурите с по-високо съдържание на Al са по-склонни да обменят натриеви катиони в съгласие с експерименталните резултати. Установихме също, че молекулите на параквата предпочитат да бъдат разположени близо до отрицателно заредените фрагменти от зеолитната решетка поради електростатичното взаимодействие между органичната молекула и зеолита.

За да изясним как зеолитите обменени с катиони могат да подобрят стабилността на палмовото масло спрямо окисление и термична обработка в статия 32 моделирахме взаимодействието на хидропероксиди (HOOH и C₂H₅OOH) и алкени (етен и цис-бутен) с M-X зеолити (M = Li, Na, K, Ca). Катионите обменени в зеолитите могат да взаимодействат с C=C връзки и хидропероксидите по време на процеса на окисление на маслото. Периодичните ни квантово-химични изчисления, базирани на теорията на функционала на плътността показаха, че взаимодействието на металните йони е по-силно с пероксида, отколкото с алкените. Това обяснява експерименталните резултати, получени в групата на проф. Светлана Минтова (Université de Caen, France), че M-X зеолитите забавят термичното окисление на палмовото масло, тъй като образуваните пероксиди се улавят от металните катиони в зеолитите и така се забавя по-нататъшното им окисление до алдехиди и карбоксилни киселини. На базата на квантово-химичните ни изчисления може да се заключи, че зеолитът Ca-X е най-добрият кандидат за възпрепятстване на окислението на палмовото масло, докато Li-X, Na-X и K-X имат подобна активност (енергиите на свързване за тези три катиона към пероксидите са подобни) по-ниска от Ca-X.

Както вече беше споменато в статия 47 беше моделирана структурата и плътността на състоянията на графен. В статия 56 изследвахме комплекси на графен с непланарни органични съединения като трифенилметил радикал, анион и катион.

Беше направено и сравнение с подобна неутрална молекула със затворена обвивка (циклохекса-2,5-диен-1-илидендеметилен)дибензен. Най-близкият контакт в комплексите се осъществява между водороден атом на органичната молекула и въглероден атом от графена. Геометрията на органичните молекули не се променя съществено, но промените в плътността на електронните състояния на графена правят възможно идентифицирането на образувания комплекс. Този резултат ни позволява да предположим, че графенът е способен не само да детектира единична молекула адсорбирана върху него, но и да я идентифицира. Изследванията на тази тематика са проведени съвместно с колеги от Физически Факултет на СУ и Института по Електроника на БАН.

София, 27.08.2019 г.