

**Проф. дхн Георги Вайсилов**  
**Кратка справка за научните приноси**

**Превръщане на квантовохимичното моделиране в практически инструмент за изследване на каталитични системи и материали**

Основната част от научните ми изследвания са в областта на **квантовохимично моделиране на каталитични системи и материали** – направление, което моята изследователска група успешно развива над 20 години в синхрон с развитието на изследванията в Европа и света. В крак със световните тенденции, нашите изследвания не са изолирани и ограничени в рамките на теорията, а са **директно свързани с важни експериментални проблеми, които не могат да бъдат еднозначно решени** само на основата на експериментални изследвания. По този начин, аз и моите сътрудници **помогнахме квантовохимичното моделиране да се превърне в практически инструмент в изследването на катализатори и подобни на тях материали**. Подходът, който постепенно развихме, цели резултатите от теоретичното моделиране да бъдат реални и сравними с експерименталните системи и условия, на основата на баланс между реалистични изчислителни модели, коректни квантовохимични методи и налични изчислителни ресурси. Използвайки уникалните възможности на квантовохимичното моделиране, ние симулираме не само системи, съответстващи на предлаганите преди интерпретации, но разглеждаме множество нови алтернативни обяснения, които не противоречат на експерименталните резултати. Особеност на изследователския ни подход е специалното внимание към възможни дефекти и влияния на носителя или средата върху активните центрове, за разлика от значителна част от изчислителните изследвания, които все още се симулират идеализирани модели. Този подход ни доведе до **редица успехи за различни каталитични системи, при които обяснихме експериментално наблюдаваните структурни или спектрални особености**. Още повече, за няколко от моделираните проблеми и системи достигнахме до извода, че **публикуваните първоначални интерпретации на експерименталните резултати не са коректни** и след анализ и моделиране на множество алтернативи, **предложихме и обосновахме нова интерпретация на експеримента**, която го обяснява по-пълно. При всички такива случаи, **нашата интерпретация беше доказана от експериментални групи** от страната или от чужбина - Германия, САЩ, Чехия, Южна Корея, и др. Изследванията ми са публикувани в 162 научни публикации, от които 150 с импакт фактор. Публикациите ми са цитирани 5659 пъти в литературата (без автоцитати на всички автори).

## **I. За периода до 2019 г.**

**Кратко обобщение на приносите и новите интерпретации на експериментални наблюдения за периода до 2019 г.**

- Коригиране на отнасянето на експериментално наблюдавана ивица в **ИЧ** спектър на родиев монокарбонил в зеолит;
- Установяване на **преноса на протони от носителя (зеолит) към металния клъстер** при клъстери на преходни метали в зеолити и отхвърляне на предишната експериментална интерпретация, че клъстерите са чисти;
- Доказване на **преноса на кислород от носителя (цериев диоксид) към металния клъстер** при платинов клъстер върху цериев диоксид когато носителя е **наноразмерен** и доказване, че предишната интерпретация, че този процес е енергетично неизгоден е вярна само за големи частици от носителя;
- Доказване, че причината за появата на специфична ивица в спектъра на СО в мед-съдържаща метал-органична решетка (MOF) е **дефект, причинен от липсващ лиганд в структурата**, а не примеси в материала;
- Изясняване на **реалната структура на серия от повърхностни карбонати, хидрогенкарбонати, формиати, нитрити и нитрати** върху оксидни повърхности и определяне на характерните за всеки тип координация вибрационни честоти;
- Установяване на структурата и разположението на **два нови типа частици върху цериев диоксид** – азиди и  $\text{NO}^{2-}$ , наблюдавани с инфрачервена спектроскопия;
- Изясняване на **типа и окислителното състояние на паладиеви, платинови, родиеви и др. метални центрове в зеолити**, участващи в процесите на сорбция и коверсия на азотни оксиди.

### **Основните приноси за периода до 2019 г.**

Приностите са описани за отделните типове моделирани системи - зеолити, цериев диоксид, метални наночастици, биоорганични системи. Приносите за последните пет години са описани отделно, подредени в същите четири групи.

#### ***1.1. Моделиране на зеолити***

##### ***Метални клъстери в зеолити***

За първи път обосновахме и потвърдихме със съвременните методи за теоретично моделиране процеса на **пренос на протони от повърхността носителя (зеолит) към отложени върху него метални клъстери** (т.нар. **обратен спилувър**). Хипотези за такъв процес има в литературата през 80-те години на 20-ти век, но нашите

изследвания показаха особеностите на процеса и потвърдиха (след сравнение с налични експериментални данни), че той протича спонтанно за клъстери на много от преходните метали в зеолити. **Този процес е от ключово значение за реалните бифункционални катализатори, използвани в практиката,** тъй като променя драстично химичните свойства на активните центрове на катализатора. Необходимо е да се отбележи, че едно от малкото изключения от правилото са **златните клъстери**, които не приемат протони от носителя, а остават чисти. За да доближим резултатите от квантовохимичните изследвания до практическото им използване, ние използвахме стойностите на основните термодинамични величини за дадена каталитична система, получени теоретично, за конструиране на диаграми за покритието на клъстерите с водород при зададени условия в изследваната система (температура и налягане на водорода). Използвайки тази диаграма, **състоянието на металния клъстер и на адсорбатите върху него могат да се контролират** чрез целенасочена промяна на експериментални условия. Например, показахме, че степента на покритие на металния клъстер с водород влияе съществено върху начина на адсорбция на реагенти (например етен) върху частицата и чрез микрокинетично моделиране симулирахме кинетичните параметри на процеса.

**Тези наши изследвания създадоха основата на нова парадигма в разбирането на реалната структура и свойства на бифункционални катализатори,** съдържащи метални клъстери. След нас в теоретичното моделиране на тези процеси **се включиха водещи групи** от Франция, Австрия, Русия, Италия, Индия, и др. а **редица експериментални групи в тази област използват нашите концепции** за анализ и обяснение на наблюдаваните резултати.

*Изясняване на разположението и свойствата на метални йони в каналите на зеолити*

Съвместно с групата на проф. Рьош от Техническия университет в Мюнхен, **бяхме първите, които симулирахме с адекватни модели не само метални клъстери в зеолити, но и разположението на метални йони в зеолит и образуването на комплекси с тяхно участие.** След анализ на резултати от моделирането на такива структури и комплекси ние доказахме някои специфични свойства на тези системи – като повишена киселинност на смесените форми на зеолитите (обменени едновременно с  $H^+$  и  $Na^+$  или  $Ca^{2+}$  йони), и предложихме **методи за количествена оценка на свойствата на кислородни центрове в зеолитните структури.**

Изследванията ми на родиеви дикарбонили по време на Хумболтовата стипендия, бяха сред първите, при които структурата на комплекси в кухини на зеолит е доказана еднозначно чрез сравнение на резултатите от квантовохимични методи с експериментални данни от инфрачервена спектроскопия и EXAFS. На

основа на следващо моделно изследване **коригирахме предишни експериментални хипотези** за характерните вибрационни честоти на родиеви монокарбонили и предвидихме тяхната коректна честота. **Нашето предвиждане беше доказано експериментално три години по-късно.** Тази тематика беше продължена и разширена в сътрудничество с научни групи в САЩ и Сингапур с изясняване на каталитичните свойства на родиеви катализатори. Резултатите от изследвания на родиеви комплекси с различни лиганди в кухините на зеолит показаха, че причината за техните специфични свойства са пряко свързани с електронната структура и спиновата мултиплетност на комплекса и чрез типа на лиганда могат да се контролират каталитичните свойства на комплексите. Така, чрез квантовохимично моделиране и анализ на електронната структура **обяснихме качествените различия в поведението на дикарбонилни и динитрозилни родиеви комплекси**, което докладвахме съвместно с експерименталните резултати на колеги от САЩ. В следващо съвместно изследване, обяснихме механизма, по който протича **нов каталитичен процес – директна димеризация на етен до 1,3-бутадиен през формиране пет-членен цикъл с участие на родиевия йон.**

Сериозен принос за изясняване на каталитичните процеси, протичащи върху цинк-съдържащи зеолити, беше установяването на най-стабилните цинк-съдържащи йони в зависимост от разположението на алуминиевите центрове в решетката. Моделирането на механизма на реакцията на дехидрогениране на етан върху тези зеолити, при което отчетохме както на промяната на енталпията, така и на ентропията, показва, че реакцията протича по два конкурентни пътя. Ние доказахме, че независимо от реакционния път, **от ключово значение** за протичането на процеса е **наличието на два алуминиеви центъра близо до цинковите йони**, тъй като в противен случай реакционният център се блокира от реакционен интермедиат.

Използвайки опита и познанията си за металните йони в зеолити, на основата на периодични квантовохимични пресмятания, ние показахме кои зеолити, обменени с преходни метални йони, са **подходящи за дълбоко почистване на водород** от CO и други онечиствания за да може да бъде използван като гориво за горивни клетки.

От 2017 г. активно работим с експериментална група от Pacific Northwestern National Laboratory, САЩ, за изясняване локализацията, окислителното състояние, адсорбционните и каталитични свойства на паладиеви йони в зеолити. Тези изследвания са със **съществено значение за екологичния катализ** във връзка с приложението на такива катализатори в процесите на **почистване от азотни оксиди.**

### *Оценка на киселинно-основните свойства на зеолити*

Тъй като голяма част от индустриалните приложения на зеолитите са свързани с техните киселинно-основни свойства, изследвахме фактори, които влияят върху тези свойства. С квантовохимично моделиране установихме, че наличието на **метални йони в съседство с мостовата ОН група на зеолита**, която играе роля на Брьонстедов киселинен център, **повишават нейната киселинност**. Този ефект обяснихме чрез **стабилизация на депротонираната форма на зеолитния фрагмент от металния катион**, който благодарение на голямата си мобилност, лесно се премества, за да компенсира отрицателния заряд на решетката и при кислородния център на депротонираната хидроксилна група. Установихме, че йонните радиуси и разположението на калциевите и натриевите йони са най-подходящи за оптимално компенсиране на отрицателния заряд на кислородни центрове от шестчленни зеолитни пръстени. Тези резултати показват, че **смесените форми на зеолитите**, съдържащи едновременно протони и метални йони за компенсация на заряда, **имат по-висока киселинност в сравнение с чистите протонни форми**. Нашето обяснение стимулира други изследователски групи от Бразилия, Германия, САЩ и Чехия за изясняване на влиянието на други извънрешетъчни йони върху киселинността на зеолитите.

За основните центрове в зеолитите – кислородните центрове около алуминия в структурата на зеолита, анализирахме различни начини за оценка на основността им. Сравнявайки изчислените стойности на **протонните афинитети** за множество индивидуални кислородни центрове в различни изследвани зеолитни пръстени с електронни характеристики на тези центрове, намерихме **много добра корелация с изчислените относителни енергии на вътрешните електронни нива на кислородните центрове**. Тази корелация позволява експериментално измерените стойности за енергията на вътрешните електронни нива да се използват като обща оценка за основността на съответния зеолит, макар че поради характера на използвания спектрален метод, дава осреднена информация за всички О центрове в зеолитния образец. Този проблем беше преодолян със следващия метод за измерване на основност, който предложихме. Изследвайки адсорбция на метанол върху алкални форми на зеолити, ние установихме, че молекулата се адсорбира с координационна връзка към алкалния йон и образува водородна връзка със съседен кислороден център от зеолитната решетка. В следствие на тази връзка се понижава честота на валентното трептене на ОН групата и се повишава честотата нейното деформационно трептене. Тъй като и двете **промени корелират с протонния афинитет на кислородния център** от зеолитния фрагмент, който участва във водородната връзка с метанола, ние предложихме тази корелация да се използва като метод за експериментално измерване на основност на зеолити. Важна особеност на

метода е, че той **оценява протонния афинитет за най-основните кислородните центрове, които са определящи за адсорбционните и каталитичните свойства на зеолита.**

#### *Зеолити, съдържащи метални йони в кристалната си решетка*

Съществен принос към изследванията и практическото приложение на **екологични катализатори за селективно окисление** на различни органични съединения, основани на **TS-1 титан-съдържащи зеолити**, имаше моят аналитичен и критичен обзор за структурата и физикохимичните свойства на тези нови (тогава) материали. Макар, че обзорът беше публикуван преди повече от 20 г., обобщенията в него продължават да се цитират регулярно от групи от цял свят. То е включено и като референция за информация **в статия на Wikipedia на няколко езика**. Моделирането на процеса на епоксидиране на етен с водороден пероксид върху тези зеолити, което осъществих по време на кратка специализация при проф. ван Сантен от Техническия университет в Айндховен, постави основите на разбирането на механизма на **активиране на окислителя от титановите центрове**. Изводите от него бяха експериментално потвърдени по-късно в публикация в авторитетното списание *Proc. Natl. Acad. Sci. (PNAS)*.

Други нетипични метални центрове в кристалната решетка на зеолитите са волфрамови йони. Български учени, работещи във Франция синтезираха наноразмерни зеолити, съдържащи волфрамови центрове в структурата си, които показаха значително по-малко дефекти от техни наноразмерни аналози в отсъствие на волфрам. С помощта на квантовохимично моделиране ние установихме разположението, структурата и адсорбционните **свойства на волфрамовите центрове и обяснихме липсата на дефекти** с по-здравите връзки волфрам-кислород-силиций от регулярните връзки в силициевата форма на зеолитите. Изследването, публикувано в престижното списание *Nature Materials*, беше продължено с различни нови приложения на новосинтезираните материали на като **селективни сензори за въглероден диоксид и азотен диоксид**. Нашето моделиране показва, че в тези случаи се формират съответно повърхностни карбонати и нитрати, а адсорбцията на съответните монооксида е значително по-слаба.

Голяма част от широкопорестите зеолити с различна структура се синтезират като **германосиликати** - с германиеви йони в зеолитната структура. За практическото им **приложение в нефтопреработващата индустрия** за крекинг на полиядрени ароматни съединения и други съединения с обемни молекули е необходимо такива структури да се получат като алуминосиликати. Чрез изчислително моделиране ние **доказахме, че такива материали са стабилни и без германий в решетката, т.е. като силикати или алуминосиликати**. Показахме и,

че наличието на алуминий стабилизира структурата, а освен това улеснява заместването на Ge със Si чрез формиране на ваканции в зеолитната решетка, което е важно за потенциалните практически приложения на такива широкопорести катализатори.

Съвместно с колеги от Тайланд проведохме изследване на различни зеолитни образци, съдържащи желязо. Експерименталните изследвания, проведени със съвременни научни методи от колегите, показва сложна картина, която не може да бъде изяснена единствено на основа на експерименталните данни. Нашето моделиране на множество предполагаеми структури показва различните желязо-съдържащи компоненти и даде възможност да предвидим тяхната температурната еволюция, която беше потвърдена чрез допълнително изследване, проведено с EXAFS спектроскопия.

#### *Създаване на нов хибриден метод за моделиране на зеолити и ковалентни оксиди*

Поради липсата на подходящ хибриден QM/MM метод за моделиране на зеолити, **разработихме** (в съавторство с групите на проф. Рьош, Мюнхен, и проф. Наслузов, Красноярск) **нов хибриден QM/MM метод за моделиране на ковалентни твърди тела (зеолити и силикати)**, наречен covEFE (**c**oalent **E**lastic **P**olarizable **E**nvironment). Този метод отчита едновременно механичните и електростатични взаимодействия между частите на системата моделирани на квантовохимично и на молекулно-механично ниво. Чрез специално конструирана гранична област между QM и MM частите, методът covEFE **преодолява проблемите на другите хибридни методи, свързани с наличието на “изкуствени” свързващи атоми**, и понижава грешката от суперпозицията на базисните функции (BSSE) при наличие на адсорбати. Методът е имплементиран като модул в квантовохимичната програма *ParaGauss*.

#### ***1.2. Цериев диоксид***

##### *Бифункционални каталитични наноструктури, основани на метални клъстери върху редуцируеми оксиди*

Моделирането на бифункционални катализатори, включващи цериев диоксид осъществихме в сътрудничество с групата по изчислителна химия в Университета в Барселона и експериментални групи от Ерланген, Прага, Триест и от ИОНХ при БАН (София). Този тип системи са **изключително важни като компоненти на автомобилните катализатори, индустриални катализатори** за получаване или пречистване на водород и др. Причината за включване на няколко изследователски групи в изследванията беше **комплексността на системите и процесите**,

протичащи в тях в каталитични условия. По-специално, квантовохимичното моделиране на цериев диоксид е особено предизвикателно поради наличието на единични  $f$  електрони в част от цериевите йони. Използвайки съвременни изчислителни методи и комбинирайки получените резултати със съвременни експериментални изследвания, **ние установихме нов тип процес**, който протича при взаимодействие на благородни метали (като платина) с наноразмерни частици от цериев диоксид – **пренос на кислород от оксида към металния клъстер**. В съвместната публикация в авторитетното списание *Nature Materials* (в която съм **първи автор**) ние доказахме, че този процес изцяло е обусловен от наноразмерността на носителя, докато върху повърхност на големи частици от оксида той изненадващо не се осъществява. В серия изследвания ние предложихме **обяснение на наблюдавания ефект** с промяната на локалния електростатичен потенциал върху цериевите центрове при наночастиците. Полученият резултат има **голяма практическа стойност**, тъй като дава възможност **процесите в такива каталитични системи да се контролират** чрез размера на частиците на носителя.

Изследвайки взаимодействието на каталитичната система с реагенти като въглероден оксид, въглероден диоксид, вода, ние установихме различните типове адсорбционни комплекси, тяхната относителна стабилност и спектрални характеристики. Специално за повърхностните карбонати, хидроген карбонати и формиати, на основа на значителния брой структури получени от моделирането, **изведохме нова еднозначна класификация на тези повърхностни структури и предложихме нов начин за означаването на отделните комплекси**. Тези **резултати запълниха съществена празнина в интерпретацията на структурите на повърхностни карбонати** не само върху цериев диоксид, но и върху други метални оксиди, както може да се съди по значителния брой цитати след нейното публикуване. Тези изследвания бяха проведени съвместно с изследователска група от ИОНХ-БАН, с която разширихме сътрудничеството си към изучаване на различни типове повърхностни комплекси върху цериев диоксид, получени след адсорбция на азотен оксид – **нитрити, хипонитрити, азиди и др.** Тези изследвания **са особено важни като основен елемент от екологичния катализ**, тъй като такива повърхностни частици могат да бъдат получени в процесите на почистване на токсични газове.

С метод, основан на теорията на функционала на плътността, детайлно изследвахме влиянието на **локалното обкръжение на платинови центрове** върху вибрационната честота на адсорбиран въглероден оксид. Ние показахме, че честотата, измерена чрез инфрачервена спектроскопия, **не е достатъчна за еднозначно определяне на типа на платиновите центрове**, което е **от съществено практическо значение**, тъй като този подход се използва за експериментално



идентифициране на платина в различни каталитични системи. След публикуването на това изследване, то беше цитирано от водещи в света научни групи в публикации във водещи научни списания - *Nature Mater.*, *Nature Commun.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *JACS*, *Nanoscale*, и др.

Чрез същия изследователски метод показахме, че при наличие на въглероден оксид в реакционната среда протича **динамичен процес на разпадане - агрегиране на платинови клъстери, нанесени върху цериев диоксид**, до изолирани комплекси. Процесът протича както върху наночастици от цериев диоксид, така и върху повърхност, и е от ключово значение за изясняване на начина на функциониране на тези бифункционални каталитични системи.

Съвместно с колеги от университета в Барселона и от Института по катализ при БАН изследвахме **примеси от итрий или цирконий в наночастици от цериев диоксид** и тяхното влияние върху основността и окислително-редукционните свойства на дотирания оксид.

### ***1.3. Метални наночастици***

Друг съществен принос е сравнително изследване на серия метали от платиновата група по отношение на хидрогениране на етен, което обяснява съществената роля на подповърхностния водород и наноразмерността на металните частици за значително повишаване на каталитичната активност на паладиеви и платинови катализатори. Изследването, публикувано в *Angew. Chem. Int. Ed.*, показва, че активността на **паладиеви катализатори под формата на наночастици нараства със 7 порядъка при наличие на подповърхностен водород** в сравнение с чистата паладиева повърхност. По този начин бяха обяснени експериментални резултати, получени във Фритц-Хабер Института в Берлин. Ефектът на подповърхностният водород при никелови и родиеви наночастици, обаче, е обратен поради по-силно изразения йонен характер на връзката Rh-H и Ni-H, отколкото при Pd и Pt.

Интересен ефект установихме при моделиране на адсорбцията на водород върху заредени иридиеви клъстери. При максимално покритие на клъстера с водород, **водородът играе роля на „електронен буфер”**, т.е. зарядът на металната сърцевина почти не зависи от общия заряд на клъстера.

### ***1.4. Биоорганични системи***

#### ***Моделиране на синтеза на пептидна връзка в рибозомата***

В серия работи изследвахме каталитичния ефект на вицинална хидроксилна група при синтеза на пептидна връзка в рибозомата. Чрез моделиране на механизма на реакция на аминолиза водеща до синтеза на пептидна връзка в рибозомата,

съвместно с колеги от ИОХЦФ при БАН, намерихме **нов реакционен път** за амонолиза на формираните диоли, катализирана от вициналната хидроксилна група. Тя подпомага значително преноса на протон в реакционния център през **б-центрови преходни структури** чрез така наречения механизъм на „протонна совалка”. При новия реакционен път енергетичният бариер на процеса е понижен значително, което **води до ускоряване на процеса с около 7 порядъка, в съгласие експерименти за синтез на пептидна връзка, аналогичен с процесите протичащи в рибозомата**. Изследвания на една от водещите експериментални групи в света, публикувани година по-късно в *Nature*, достигнаха до заключения, **напълно съответстващи на предложения от нас механизъм при реалното функциониране на рибозомата**.

За да намерим начини за влияние върху процеса на синтез на протеини, ние изследвахме потенциалното влияние на съседни протоно-донорни и протоно-акцепторни групи върху вициналната ОН група. **Въвеждайки нов практически подход – каталитични карти**, показахме, че съседни протоно-донорни групи водят единствено до слабо понижение на енергетичния бариер, ако са подходящо ориентирани. От друга страна, блокиране на процеса на протеинов синтез може да се осъществи чрез някои протон-акцепторни групи – етери, амини и алифатни флуориди, разположени в съседство с вициналната хидроксилна група.

За първи път проведохме детайлни сравнителни симулации на поведението на **натриеви и магнезиеви йони около скелета на РНК с методите на аб иницио молекулната механика**, използвайки модели от около 400 атома. Симулациите показаха принципно различното поведение на тези два йона като компенсиращи заряда на скелета на РНК. Резултатите от изследването бяха включени и в наша обзорна работа (Critical Review), която беше представена на корицата на списанието *Metalomics*.

#### *Изясняване на реакционна способност на кумаринови производни*

Съвместно с колеги от катедрата, в която работя, използвахме **квантовохимичното моделиране за изясняване протичането на органични реакции с участие на кумаринови производни или техни фосфор-съдържащи аналози**. По този начин анализирахме причините за селективността при димеризация на реагентите, влиянието на метални йони върху протичането на реакциите, образуването на комплекси с борни съединения и др. Тези изследвания бяха допълнени с **комплексно изследване на възможни експериментални и теоретични индекси на реакционна способност** на различните центрове серия кумаринови производни, в което участваха и колеги от институти на БАН.

### *Моделиране на системи за контролирано доставяне на лекарства*

Съвместно с колеги от ИОХЦФ и Института по полимери на БАН, както и от Медицинския университет в София, проведохме серия изследвания на системи за контролирана доставка на лекарства чрез използване на мезопорести силикатни материали, третирани по различни начини. Чрез нашето квантовохимично моделиране **бяха установени предпочетените адсорбционни комплекси на лекарствени молекули** (куркумин, тамоксифен, кварцетин и др.) с повърхностни центрове в мезопорести материали. Чрез модели, функционализирани с различни повърхностни групи, беше изследвано и влиянието на киселинността и основността на носителя върху адсорбционната енергия, което е свързано с възможността за задържане и селективно освобождаване на лекарственото вещество при промяна на рН на средата. Симулираните от нас вибрационни честоти дадоха възможност да се определи начина на координиране на органичните молекули върху повърхността на носителя.

## **II. За последните пет години**

През последните пет години, от 2019 г. досега, съм съавтор на 42 научни публикации всички в списания с импакт фактор, сред които *Angew. Chem. Int. Ed.* (2), *JASC* (2), *Nature Commun.* (1), *Chem. Sci.* (1), както и специализирани списания в областите на катализа и материалите - *ACS Catal.* (3), *J. Mater. Chem. A* (1), *J. Catal.* (1), *Chem. Mater.* (1), и други. Общият импакт фактор на списанията, в които са публикувани изследванията ми за този период е 302. От 2019 г. досега има **2554** цитирания на всички публикации, а само на работите, публикувани през този период имам 499 цитирания. **Значителна част от изследванията ми през този период бяха насочени към различни екологични проблеми** – сорбенти за въглероден диоксид, конверсия на азотни оксиди и въглероден оксид, почистване от токсични препарати.

### **Кратко обобщение на приноси за последните пет години**

- Показахме увеличаването на обема на кристална решетка на зеолит в присъствие на CO<sub>2</sub> и при нагряване, което обяснихме с преместване на извънрешетъчните цезиевите йони.
- Изведохме точни корелации между инфрачервената честота на хидроксилна група в зеолит и химичното отместване на протона от нея в ЯМР спектъра и ги свързахме със структурни характеристики на образуваните водородни връзки. Корелацията е приложима и за хидроксилни групи в други оксидни системи и не може да бъде изведена чрез експериментални методи.

- За първи път определихме количествени стойности за силата на киселинните центрове в зеолити чрез тяхната енталпия на депротониране и показахме, че Брьонстедовите киселинни центрове в зеолитите попадат в областта от силни киселини до суперкиселини в газова фаза.
- Доказахме, че инфрачервените и ЯМР спектрите на индивидуалните хидроксилни групи не корелират с тяхната киселинност и обяснихме причините за липсата на такава корелация.
- Доказахме, че силанолни групи, които присъстват като дефекти в структурата на зеолит, участват в процеса на протониране на обемни молекули от Брьонстедовите киселинни центрове на зеолита чрез последователно преместване на протоните, т.нар. механизъм на протонна совалка. Обяснението може да се разшири и към индустриалните процеси на крекинг на дълговерижни алкани в същия тип зеолити.
- Изяснихме серия от сложни реакционни механизми, на важни индустриални и екологични каталитични процеси: i) на окисление на въглероден оксид от нитрати в кухините на протонна форма на зеолит без участие на метали; ii) на една от класическите реакции в екологичния катализ – редукция на азотен оксид с амоняк в шабазит в присъствие на медни йони iii) на окисление на въглероден оксид върху платинови клъстери, изолирани платинови центрове или рутениеви йони, нанесени върху цериев диоксид; iv) окисление на въглероден оксид или метан върху паладиеви наночастици;
- Установихме структурата на различни типове повърхностни нитрати, определихме тяхната относителна стабилност, и отнесохме наблюдаваните вибрационни честоти към съответния тип структури.
- Показахме, че темплейтите, използвани при синтеза на зеолити, влияят върху разпределението на тетраедричните атоми в решетката на зеолита, а то не се определя само от термодинамичната стабилност на чистата зеолитна решетка.
- Установихме, че в системата за доставка на доксорубицин с алгинат, молекулите на антибиотика не са равномерно разпределени в алгината като единични молекули, а са клъстерирани в стекове, които са обградени от алгинатна обвивка.

## **Описание на приносите през последните пет години**

### ***II.1. Моделиране на зеолити***

#### *Приложение на зеолити като екологични сорбенти и катализатори*

В сътрудничество с експериментални групи от Института по обща и неорганична химия на БАН и от Лабораторията по катализ и спектروхимия в Каен, Франция, проведохме серия моделни изследвания за сорбция на въглероден диоксид върху

зеолити тип FAU (Y или X), обменени с натриеви и калциеви йони, и тип RHO, с натриеви и цезиеви йони. В първия тип зеолит нашето моделиране показва, че към един калциев йон могат да се координират до три молекули  $\text{CO}_2$ , което води до значителен адсорбционен капацитет на зеолита, най-вече в зеолит тип X, където концентрацията на калциеви йони е най-висока. За зеолита тип RHO, беше установено, че кристалната му решетка се променя като увеличава обема си в присъствие на  $\text{CO}_2$  и при нагряване, което е характерно за МОФ, но не е типично за зеолити. С използване на аб иницио молекулна динамика ние установихме причината за увеличаването на обема - промяна във формата на осемчленните зеолитни пръстени поради преместване на цезиевите йони в присъствие на въглероден диоксид. Увеличаването на обема на елементарната клетка, съответно води и до по-голямо количество адсорбиран  $\text{CO}_2$ .

В сътрудничество с колеги от Технологичния университет Суринари в Након Рачасима, Тайланд, на който съм почетен професор, изследвахме очистването на води от хербицида паракват. Той е използван широко в тропическите държави, но е токсичен за човека и животните и причинява екологично замърсяване. Нашите моделни изследвания показаха начина на свързване на параквата в кухините на зеолит Y, където те изместват натриевите катиони. Определихме и максималното количество паракват за една елементарна клетка. Поради практически интерес, статията беше посрещната с интерес от колегията.

### *Изясняване на спектрални характеристики и киселинност*

Използвайки особеностите на изчислителните методи, позволяващи да се определят различни структурни и спектрални характеристики на конкретна хидроксилна група в система с много хидроксилни групи, ние изведохме точни корелации между инфрачервената честота на групата и химичното отместване на протона от нея в ЯМР спектъра и ги свързахме със структурни характеристики на образуваните водородни връзки за серия модели на зеолитни наночастици. Такава корелация не може да бъде изведена от експериментални спектри, тъй като те включват едновременно всички хидроксилни групи. Чрез изведените зависимости, от честотата на ОН в инфрачервения спектър може да се определи химическото отместване на съответния протон, както и да се оцени дължината на водородната връзка. Изчислените спектрални характеристики съответстват на стойностите, получени експериментално.

За първи път определихме количествени стойности за силата на киселинните центрове в зеолити чрез тяхната енталпия на депротониране. Сравнението с аналогични стойности на молекулни киселини в газова фаза показва, че Брьонстедовите киселинни центрове в зеолитите попадат в областта от силни

киселини до суперкиселини. Показахме и, че инфрачервените и ЯМР спектрите на индивидуалните хидроксилни групи не корелират с енталпиите на депротониране и обяснихме причините за липсата на корелация с различните фактори, от които зависят кислинността и спектралните характеристики.

#### *Установяване на механизми на каталитични процеси*

През периода продължихме моделирането на дефекти в зеолитните структури. Научна група от Лабораторията по спектроскопия и катализ в Каен, Франция, установи протониране на молекули на обемни органични основи от киселинни центрове в деалуминиран Y зеолит, които са недостъпни дори за малки молекули като CO. След серия квантовохимични пресмятания с различни модели, ние успяхме да обясним експеримента с участие на съседни силанолни групи, които присъстват като дефекти, но и дават възможност за осъществяване на процеса на протониране на последователни стъпки чрез т.нар. механизъм на протонна совалка. Макар и в различна система, процесът е аналогичен на този, който установихме преди около 15 години при моделиране на пептиден синтез в рибозомата. Нашите изследвания дадоха основание да се предположи и, че същият тип протонен трансфер през силанолни групи вероятно се осъществява и при индустриалните процеси на крекинг на дълговерижни алкани в същия тип зеолити.

Сложен реакционен механизъм установихме и при моделирането на окислението на въглероден оксид от нитрати в кухините на протонна форма на зеолит. Чрез активното участие на зеолита като източник на протони и на основни кислородни центрове, активиращите енергии на отделните етапи на процеса се понижават съществено. За да протече процеса е необходимо CO да се адсорбира върху мостова хидроксилна група в зеолита, поради което реакцията може да протече само при ниска температура, в интервала -140 до -100°C, както беше установено от партньорите ни в изследването от Тихоокеанската Северозападна национална лаборатория на САЩ. В литературата са докладвани и други процеси на окисление на CO при температури под 0°C, но винаги в присъствие на благороден метал, затова, особено важно е, че в новия химичен процес, установен от нас, не участват метали.

Изследвахме и механизма на една от класическите реакции в екологичния катализ – редукция на азотен оксид с амоняк в шабазит в присъствие на медни йони. Като ключов реакционен интермедиат в този процес беше идентифициран NO<sup>+</sup>, както от експериментно инфрачервено изследване, така и от нашето моделиране. Редукцията на NO<sup>+</sup> с амоняк до азот протича през ниски бариери, без да е необходимо участие на медните йони, а само на зеолитната решетка. Медните йони, обаче, са необходими за генериране на NO<sup>+</sup>.

### *Разпределение на тетраедрични центрове в зеолитна решетка и влияние на темплейт върху това разпределение*

Нова тематика, която започнахме през последните 3 години, е насочена към изследване на влиянието на темплейтите, използвани при синтеза на зеолити, върху разпределението на тетраедричните атоми в решетката. Обект на изследванията бяха два типа германосиликати. Тези изследвания включваха както геометрична оптимизация на серия от структури с различно разпределение на германиевите центрове и различна ориентация на молекулите на темплейта, така и аб иницио молекулна динамика за определяне предпочетеното разположение на темплейтите. Установихме, че при едната от зеолитните структури независимо дали присъства или отсъства темплейта, предпочетено германиевите центрове се групират в т.нар. двойни четиричленни пръстени, докато при другата зеолитна структура наличието на темплейт влияе съществено върху разпределението и най-стабилни са структурите с равномерно разпределени германиеви центрове. Това е особено важно при процеси на модифициране на тези германосиликати, при които предпочитано се извличат германиевите йони.

Изследване за разпределението на тетраедричните центрове проведохме и за алуминосиликатна структура ZEO-1, която е сред най-широкопорестите зеолитни структури със система от 16-, 12- и 10-членни канали. Тази структура е разглеждана като особено обещаваща за крекинг на обемни въглеводороди в 16-членните канали. Нашите изследвания, обаче, показаха, че алуминиевите центрове и съответни мостови хидроксилни групи, които играят ролята на каталитични центрове, не са в тези канали, а в по-малките 12- и 10-членни канали. Това беше потвърдено и експериментално чрез аналогична каталитична активност на образците от ZEO-1 с тази на зеолити с 12- и 10-членни канали.

### ***II.2. Цериев диоксид***

Тъй като окислението на въглероден оксид върху платина, нанесена върху цериев диоксид, е важен индустриален процес, ние проведохме детайлно квантовохимично изследване за да допринесем за изясняване на дългогодишния дебат дали процесът протича върху платинови клъстери или върху изолирани платинови йони/атоми. В литературата има над 80 експериментални изследвания, в част от които се застъпва една, а в останалите – другата хипотеза. Нашето изследване, включващо 12 моделни системи и над 50 реакционни стъпки, показва, че процесът протича с достатъчно ниски енергетични бариери и при двата типа структури, клъстери или йони, като върху йоните енергетичните бариери са малко по-ниски. Доказахме, че ключовата роля на платината е свързана с възможността за промяна в окислителното ѝ

състояние, докато елементарни стъпки, които изискват промяна на окислителното състояние на цериевите йони от носителя, са със значително по-високи бариери.

Като алтернатива на платиновите и родиевите катализатори върху цериев диоксид, наскоро проведохме квантохимично моделиране на рутений, отложен върху същия носител. Изследванията ни, включени в обща публикации с колеги от САЩ, дадоха възможност да определим предпочетената позиция на рутениевите йони и реакционната им способност към процесите на окисление на азотен оксид и редукцията му с въглероден оксид. Моделирането показва, и че отместването на вибрационната ивица на СО върху рутениевите йони към по-ниска честота, установено експериментално, се дължи на образуването на кислородна ваканция в съседство с рутения. Процесът е от съществено практическо значение, тъй като рутеният е няколко пъти по-евтин от родия и платината и катализаторът е активен при много малко количество рутений (0.1 тегловен процент).

През последния петгодишен период публикувахме и съвместните изследвания с колеги от ИОНХ-БАН за образуване на **повърхностни нитрати върху цериев диоксид, които са ключови при процесите на deNOx в автомобилните и индустриалните катализатори.** Чрез квантохимично моделиране ние установихме структурата на различни типове повърхностни нитрати, образувани върху повърхност или върху наночастица, определихме тяхната относителна стабилност, и показахме кои типове повърхностни структури съответстват на вибрационните честоти, наблюдавани чрез инфрачервена спектроскопия. Както при повърхностните карбонати, предложихме нова система за означаване на отделните типове повърхностни нитрати.

### ***II.3. Метални наночастици***

Тъй като в каталитичните процеси могат да участват не само метални клъстери или йони, отложени върху носител, но и по-големи наночастици, ние моделирахме такива наночастици и съответните повърхности на серия от преходни метали с акцент върху взаимодействието им с въглерод. Установихме, че въглероден атом може да се свърже върху всички изследвани 27 метала, дори и върху злато. В зависимост от типа на метала, въглеродът заема повърхностна или подповърхностна позиция като определихме и енергетичните бариери за прехода между тези позиции. Тъй като поради големия брой метали и различните модели за тях изследването включваше над 320 енергетични бариери, съвместно с колегите от Университета в Барселона приложихме подход, базиран на машинно обучение за анализ на данните. Анализът показва, че изчислените стойности за енергиите на свързване и енергетичните бариери не корелират с една характеристика на метала, използвана



като дескриптор, а за по-точно описание е необходимо да бъде използвана комбинация от електронни, структурни и енергетични характеристики.

В други две публикации, съвместно с експериментални групи от САЩ и Южна Корея, изследвахме реакционната способност на паладиеви катализатори в процесите на окисление на въглероден оксид и на метан. Обикновено се приема, че каталитичните процеси върху наночастици протичат преимуществено върху ръбовете или ъглите им поради координационната им ненаситеност, но за окислението на СО върху паладиеви наночастици, ние доказахме, че кинетично и термодинамично най-изгоден е процесът върху гладките тераси. Анализът на експерименталните инфрачервени спектри потвърди този извод. За да анализираме и обясним експерименталните резултати за окисление на метан върху паладиеви наночастици, в друго съвместно изследване, освен метална наночастица, ние моделирахме и такава с окислен повърхностен слой чрез адсорбция на кислород. Показахме, че каталитичният процес протича именно върху окислената повърхност, а не върху чиста метална наночастица.

#### ***II.4. Биоорганични системи***

В серия от изследвания продължихме сътрудничеството си с изследователски групи от институти на БАН за системи за доставка на лекарствени вещества с използване на зеолити или подобни порести материали за носители. Разширихме изследванията в тази посока и с използване на методите на класическата молекулна механика като симулирахме образуването на агрегати от доксорубицин и алгинат като компонент на алтернативна система за доставка на лекарства, получена от колеги от Фармацевтичния факултет на МУ-София. Симулациите показаха, че молекулите на антибиотика не са равномерно разпределени в алгината като единични молекули, а са **клъстерирани в стекове, свързани чрез пи-пи взаимодействия, които от своя страна са обградени от алгинатна обвивка.**

---

**Описаните по-горе научни приноси, показват, че теоретичните ми изследвания, освен, че имат фундаментален научен принос за изясняване на структурата и свойствата на изследваните материали и каталитични системи, и установяване на механизмите на химичните процеси, допринасят и за решаването на важни индустриални и екологични проблеми.**