

## **Авторска справка за приносния характер на трудовете на гл. ас. д-р Никола Дренчев, представени за участие в конкурса**

---

---

В настоящата справка са представени общо 13 статии в съответствие с минималните национални и допълнителните изисквания на ИОНХ по професионално направление „4.2 Химически науки” по показател 7 (Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилитационния труд) от „група Г”. Общият брой точки на статиите е 320 т. (при необходими 220 т.). Забелязани са общо 74 цитата на тези трудове.

С оглед на специфичните цели на проведените от кандидата изследвания, справката е структурирана в няколко раздела:

1. ИЧ спектроскопско охарактеризиране на повърхостни координационно ненаситени катиони в зеолитни и оксидни катализатори;
2. Установяване природата на адсорбционните центрове и геометрията на образуваните комплекси;
3. ИЧ спектроскопско определяне на повърхостна киселинност на ОН групи
4. Приложение на ОН  $\rightarrow$  OD изотопен обмен и изотопно белязани молекули за изучаване на повърхостни ОН групи и съединения;

### **1. ИЧ спектроскопско охарактеризиране на повърхостни координационно ненаситени катиони в зеолитни и оксидни катализатори**

#### *1.1. Охарактеризиране на Fe-обменен зеолитен катализатор*

Желязо-съдържащите катализатори показват добри каталитични свойства по отношение на много каталитични реакции. Един от тези катализатори е Fe-ZSM-5, който е обект на множество изследвания. Добре известно е, че  $Fe^{n+}$  йони с различно обкръжение показват различни свойства.

Един от най-използваните методи за охарактеризиране на валентното и координационно състояние на метални катиони е ИЧ спектроскопията на молекули-сонди. Въпреки, че CO е една от най-широко използваните молекули-сонди, в литературата са описани само няколко изследвания на адсорбция на CO от Fe-съдържащи зеолити като липсват данни за Fe-ZSM-5. За разлика от CO, NO е друга молекула-сонда, която се използва широко при изследвания на Fe-съдържащи катализатори. Въпреки многобройните изследвания с NO в литературата няма консенсус по отношение на окислителното състояние на желязото в нитрозилните комплекси. Повечето от авторите са на мнение, че мононитрозили се образуват с участие на  $Fe^{2+}$ , докато  $Fe^{3+}$  не образуват нитрозили. Установено е, че  $Fe^{2+}$  йоните в зеолити могат да координират до три молекули NO. Сред основните приноси на работа [1]\*, може да се посочи, че след адсорбция на CO бяха наблюдавани два вида  $Fe^{2+}$  центрове, образувачи монокарбонили с ивици при различни честоти. В присъствие на CO в газова фаза при ниска температура само единият вид центрове образува дикарбонили (поради слабото взаимодействие са наблюдава само една ивица). Установено бе, че след окисление малка част от  $Fe^{2+}$  се окислява до  $Fe^{3+}$ . Основната част от желязните йони е под формата на  $Fe^{3+}$ . Проведена е адсорбция на NO и е установено, че  $Fe^{2+}$  образува полинитрозили със състав  $Fe^{2+}(NO)_x$  ( $x > 2$ ). Повечето автори предполагат, че се образуват тринитрозили, но нашите резултати предполагат образуване на тетранитрозили. Установено бе, че част от полинитрозилите при евакуация преминават в динитрозили, а друга част директно в мононитрозили. Наблюдавана бе редукция на  $Fe^{3+}$ -ОН ( $\alpha$  – позиция в структурата на ZSM-5) до  $Fe^{2+}$ , която протича лесно в присъствие на NO дори при ниска температура.

## *1.2. Охарактеризиране на V-оксидни и зеолитни катализатори*

Изследванията върху състоянието на повърхностни координационно ненаситени метални катиони са продължени в работа [4], където са охарактеризирани V-SBA-15 катализатори с различно съдържание на ванадий.

---

\* Номерата на статиите в изложението съответстват на номерата от списъка на публикациите, представени за участие в настоящия конкурс.

Предполага се, че ванадият се намира под формата на мономери, димери (олигомери) и полимерни структури (подобни на  $V_2O_5$ ) на повърхността на съответния катализатор. Приема се, че при много ниски концентрации ванадия съществува като изолирани  $VO_4$  тетраедри, в които единия кислороден атом е свързан с ванадиевия атом чрез двойна връзка. С нарастване на концентрацията започва формиране на олигомерни и полимерни структури  $(-V-O-V-)_n$  и/или  $V_2O_5$ . И в този случай различните форми показват различна активност и селективност при каталитичните реакции. Установено бе, че след редукция с водород на V-SBA-15 катализатори се образува  $H_2O$  (в резултат на разкъсване на част от връзките  $V=O$ ) и допълнителни Si-OH групи. След провеждане на адсорбция на CO и NO (върху редуцирана проба) бе установено, че ванадият съществува като  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$ . Образуването на динитрозили е характерно и за двете степени на окисление на ванадия. Освен характерните динитрозили на  $V^{3+}$  са наблюдавани и моонитрозили на  $V^{3+}$ , които преди това не са регистрирани при подобни образци.

Сравнени са каталитичните свойства на V-MCM-36 и V-MCM-22 катализатори при окислително дехидрогениране на пропан [6]. Успешно бе синтезирани V-MCM-36 (йерархичен зеолити), който запазва мезопорестата и ламеларна структура на изходния носител MCM-36 и 3-D V-MCM-22. Използването на различни спектроскопски методи (включително и ИЧ спектроскопия) показва, че значителна част от ванадия е в ниско окислително състояние (най-вероятно 4+) като това състояние се запазва в силно окислителна среда. Предполага се, че това се дължи на включване на ванадия в решетката на зеолита.

### *1.3. Охарактеризиране на Си-обменен зеолитен катализатор*

Медните зеолитни катализатори намират приложение при различни каталитични реакции като, селективна каталитична редукция на  $NO_x$  с въглеводороди, разлагане на NO и  $N_2O$ , окисление на метан до метанол и др.

След адсорбция на  $^{15}N_2$  и смес от  $^{14}N_2 + ^{15}N_2$  (1:1) от редуциран с CO катализатор е установено, че не се образуват  $Cu^+(N_2)_2$  комплекси [7]. Изследвана е

адсорбцията на  $^{15}\text{N}_2$  от частично хидратирана проба и е установено образуването на смесен комплекс  $\text{Cu}^+(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})$ . Такъв комплекс не е наблюдаван преди. Въпреки че смесени аквакомплекси се образуват и с CO (описан в литературата) смесени комплекси от типа  $\text{Cu}^+(\text{CO})(\text{NO})$ ,  $\text{Cu}^+(\text{CO})(\text{N}_2)$  и  $\text{Cu}^+(\text{NO})(\text{N}_2)$  не съществуват. Адсорбцията на NO върху предварително адсорбирана проба с CO води до протичането на следната реакция:  $2\text{Cu}^+-\text{CO} + 2\text{NO} = \text{Cu}^+(\text{CO})_2 + \text{Cu}^+(\text{NO})_2$ . При адсорбция на  $\text{N}_2$  върху проба, съдържаща мононитрозили на  $\text{Cu}^+$ , протича отново същата реакция:  $2\text{Cu}^+-\text{NO} + \text{N}_2 = \text{Cu}^+(\text{NO})_2 + \text{Cu}^+-\text{N}_2$ .

#### *1.4. Охарактеризиране на Pt/CeO<sub>x</sub>/ZrO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор*

Катализаторите базирани на M/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и M/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Pd, Pt и Rh) намират приложение при обезвреждане на азотни оксиди (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

Работа 12 е посветена на изучаване на три катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Ce-Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Адсорбцията на CO върху смесените метл-оксидни катализатори показва, че отложения цирконий взаимодейства основно с Al-OH групи от повърхността и само малка част от него е включена в решетката на CeO<sub>2</sub>, което води до понижаване на температурата на редукция на CeO<sub>2</sub>. Отложеният церий се включва в решетката на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изследвана е адсорбцията на CO след редукция с водород при системите Pt/Zr/Al, Pt/Ce/Al и Pt/Ce-Zr/Al. Установено бе, че част от Ce<sup>4+</sup> се редуцира до Ce<sup>3+</sup>, а платината е под формата на метални частици (Pt<sup>0</sup>) с висока степен на дисперсност, нарастваща в реда (Pt/Zr/Al) < (Pt/Ce-Zr/Al) < (Pt/Ce/Al). След адсорбция на NO върху редуцирани с водород катализатори бе установено наличие на Pt<sup>0</sup>-NO и Pt<sup>δ+</sup>-NO комплекси и образуване на повърхностни нитрити и нитрати при всички образци, като тяхното количество нараства в реда Pt/Zr/Al < Pt/Ce-Zr/Al < Pt/Ce/Al. При системата Pt/Ce-Zr/Al се наблюдава най-висока концентрация на Pt<sup>0</sup>-NO комплекси, дължаща се на високата дисперсност на паладиевите частици.

Изследвана е и адсорбцията на NO + O<sub>2</sub> при стайна температура върху Pt/Ce-Zr/Al. При дозиране на O<sub>2</sub> в системата е установено образуване на нитро/нитритни повърхностни съединения, които при повишаване концентрацията на кислорода се

окисляват до нитрати. След редукция с водород на образуваните нитрати бе установено, че тя протича най-лесно при Pt/Ce-Zr/Al катализатор като още при 50<sup>0</sup>C се наблюдава намаляване на интензитета на ивиците на нитратите.

## **2. Установяване природата на адсорбционните центрове и геометрията на образуваните комплекси;**

### *2.1 При зеолити и оксиди*

Изследвана е адсорбцията на CH<sub>4</sub> и <sup>15</sup>N<sub>2</sub> с H-ZSM-5, SiO<sub>2</sub> и HY с цел установяване природата на адсорбционните центрове и геометрията на образуваните комплекси [2]. Установено бе, че CH<sub>4</sub> се свързва едновременно с кислороден и водороден атом от силанолните групи (Si-OH), което води до допълнително понижение на честотата на трептене на водородно свързаните силанолни групи в сравнение с понижението, когато той е свързан само H атоми. При взаимодействие на метана с киселите Si-OH-Al групи, той се свързва основно с водородните атоми. С нарастване на налягането на метана в системата бе наблюдавана адсорбция на втора молекула към същия водороден атом от Si-OH-Al групи. Установено бе, че метанът се свързва по здраво в сравнение с азота.

### *2.2 При метал-органични структури*

В работа 9 тези изследванията са продължени в метал-органичната структура MIL-53(Al). Изследвана е адсорбцията на CO<sub>2</sub> и <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>. Установено е, че въглеродният диоксид се свързва с OH групите. Като основен принос следва да се отбележи, че при високи покрития на адсорбиран CO<sub>2</sub> бе наблюдавано образуването на CO<sub>2</sub> димери, където C-атом от едната молекула си взаимодейства с един O-атом от другата молекула (противоположна ориентация на диполите  $\delta^+C=O^{\delta-}$ ), а вторият кислороден атом от същата молекула е H-свързан с хидроксилна група. Образуването на димери е съпроводено с преход в структурата от конфигурация с широки пори към конфигурация с тесни пори. Тази промяна е

възможна поради ниската енергия на прехода. Следва да се отбележи, че за първи път спектроскопски е потвърдено преминаването от структура с широки пори към структура с тесни пори.

В работа 10 е разгледано взаимодействието на  $\text{CO}_2$  ( $^{13}\text{CO}_2$ ) с MIL-53(Al) и  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al) при различни налягания и температури. Доказано бе, че  $\text{CO}_2$  (при ниски покрития) образува O-свързани комплекси със структурните OH групи ( $\text{OH}\cdots\text{O}-^{12}\text{CO}$ ), където ъгъла е различен от  $180^\circ$ . При високи покрития отново бяха наблюдавани димери (при двата образца), съпроводено с понижение в честотата на  $\nu_3(\text{CO}_2)$  трептения с 2-4  $\text{cm}^{-1}$ . Тази промяна в честотата се дължи именно на образуването на димери и е потвърдена от наблюдението, че когато в образуването на димерите участва  $^{13}\text{CO}_2$  такова оместване не бе регистрирано. След адсорбция при 200 K (високи покрития) бе установено, че още преди да се свържат с всички OH групи молекули на  $\text{CO}_2$  започват да полимеризират. Тези полимерни структури се характеризират с разцепване на  $\nu_3(\text{CO}_2)$  трептения в резултат, на което се появява нова ивица при 2340  $\text{cm}^{-1}$ . Образуването на тези полимерни структури засяга част от образуваните вече димери и предизвиква преминаване от структура с тесни пори към структура с широки пори. Анализът на отместването на честотата на трептене на OH групите води до заключението, че полимерните структури взаимодействат с повече от една OH група. Взаимодействието с една от групите е силно, а с останалите по-слабо. При  $\text{NH}_2$ -MIL-53(Al) не бе наблюдавано образуване на полимерни  $\text{CO}_2$  структури поради по-стабилната структура с тесни пори.

### **3. ИЧ спектроскопско определяне на повърхностна киселинност на OH групи**

#### *3.1 При зеолити*

Определянето на повърхностната киселинност е от особено значение при редица катализатори. Съществуват два вида киселинни центрове на повърхността, Брьонстедови (OH групи) и Люисови (метални катиони). Най-често използваната слаба основа за определяне на киселинността е CO. По-високата киселинност на OH

групите съответства на по голямо отместване на честотата на трептене на Н-свързаните ОН групи в сравнение с честотата на трептене на свободните ОН групи. Друг метод чрез, който може да се определя повърхностната киселинност е така наречения метод на „йонните двойки“. Той се базира на протонирането на силни основи като  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (пиридин) и заместени производни на пиридина.

В зеолитите  $\text{NH}_4^+$  могат се бъдат координирани към два, три или четири кислородни атома от зеолитната решетка. В първите два случая остават свободни N-H връзки, чиято киселинност може да бъде определена.

След адсорбция на CO върху  $\text{NH}_4\text{FER}$  бе установено, че CO се свързва с един водороден атом от  $\text{NH}_4^+$  (останалите Н-атоми са свързани с О-атоми от решетката на зеолита) [5]. След образуване на водородна връзка с CO, се наблюдава заздравяване на N-H връзките и отслабване на O-H връзките със зеолитната решетка. Сравняването между индуцираното отместването на O-H и N-H честотите в резултат на образуване на водородна връзка с CO не е коректно поради различната природа на връзките в тях. С цел да се установи дали киселинността на NH групите е съизмерима с тази на SiOH групите е изследвана стабилността на комплексите с CO. Установено бе, че при едно и също налягане на CO в газова фаза, само малка част от SiOH групите участват в образуване на Н-връзка в сравнение с NH групите. Това наблюдение потвърждава, че SiOH групите са с по-ниска киселинност от NH групите. В допълнение SiOH групите не могат да протонират  $\text{NH}_3$  докато  $\text{NH}_4^+$  йоните образуват димер с положителен заряд  $(\text{NH}_4\text{NH}_3)^+$ . В спектрите на адсорбиран CO при ниска температура бе наблюдавана ивица при  $2166\text{ cm}^{-1}$  при отсъствие на водородно свързани ОН групи с CO, което показва наличие на относително силна киселина по Брьонстед. За сравнение при тази честота се наблюдават ивиците на CO, свързан с Al-OH от извърешетъчен алуминий. Като основен принос на тази работа следва да се отбележи, че подобно изследване на киселинността на  $\text{NH}_4^+$  групи не е публикувано.

### *3.2 При метал-органични структури*

Изследванията за определяна на повърхностната киселинност продължиха при работа [8]. Изследванията са направени върху метал-органичните структури

MIL-53(Al) и NH<sub>2</sub>- MIL-53(Al). Установено е, че образците съдържат един вид структурни ОН групи, но поради участието им във водородни връзки с центрове от решетката на метал-органичната структура се наблюдават три ивици (при 3721, 3711 и 3683 cm<sup>-1</sup>). Когато структурните ОН групи участват във водородна връзка не се наблюдава корелация между отместването, предизвикано от СО и <sup>15</sup>N<sub>2</sub>.

Предложена е методика за определяне на действителната честота на трептене на ОН-групите (когато не са водородно свързани с базични центрове от решетката на метал-органичната структура). Тя се базира на факта, че индуцираното отместване на честотата на трептене на ОН групите при образуване на Н-връзка с СО е 2.8 пъти по-голямо в сравнение с отместването, предизвикано от N<sub>2</sub>. Използвайки посочената методика е изчислена действителната честота на трептене на структурните ОН групи (2727 cm<sup>-1</sup>, Δν = 6 cm<sup>-1</sup>).

Третата работа е посветена на изучаване на киселинните и основните центрове при UIO-66 и UIO-66-NH<sub>2</sub> [13]. Използвани са три молекули сонди (СО, N<sub>2</sub> и CD<sub>3</sub>CN). Структурните μ<sub>3</sub>-ОН групи (принадлежащи на Zr<sub>6</sub> кластър) и за двата образца се наблюдават при 3678-3672 cm<sup>-1</sup>. Тук отново бе използвана вече споменатата методика за определяне на действителната честота на трептене на μ<sub>3</sub>-ОН групите за двата образца (3682 cm<sup>-1</sup>, Δν = 6 (10) cm<sup>-1</sup>). След евакуация на UIO-66 при 298 К бе установено наличие на два типа ОН центрове с малка разлика в киселинността (Δν = 10 cm<sup>-1</sup>), като по-киселите центрове са с ниска концентрация. Евакуацията при 473 К води до обратимо дехидроксилиране на пробата. Отново бе наблюдавано генериране на киселинни центрове с по-висока киселинност (Δν = 25 cm<sup>-1</sup>) от тази на структурните μ<sub>3</sub>-ОН групи. Подобни резултати бяха получени и при UIO-66-NH<sub>2</sub>, където киселинността на ОН групите след евакуация при 473 К е мало по-висока в сравнение с тази при UIO-66. Индуцираното отместване на ОН групите при двата образца е в границите от -83 cm<sup>-1</sup> до -117 cm<sup>-1</sup>, което съответства на тяхната ниска киселинност. Подобни резултати са получени и след адсорбция на N<sub>2</sub>. Установено бе, че N<sub>2</sub> взаимодейства с ОН групите и базични центрове (O<sup>2-</sup>) от скелета на метал-органичната структура, което води до поява на допълнителна ивица при 2324 cm<sup>-1</sup>. При използване на СО и N<sub>2</sub> не са наблюдавани люисови центрове. Наличието на такива центрове бе установено с CD<sub>3</sub>CN след евакуация



при температури над 473 К. Предполагено е, че поради по силната си основност  $\text{CD}_3\text{CN}$  предизвиква преструктуриране в обкръжението на  $\text{Zr}^{4+}$ .

#### **4. Приложение на $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$ изотопен обмен и изотопно белязани молекули за изучаване на повърхностни $\text{OH}$ групи и съединения;**

Изучаването на  $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$  фактора на изотопно отместване на изолирани и водородно свързани повърхностни  $\text{OH}$  групи е разгледано в работа [4]. Анализът на литературните данни показват, че експериментално определените фактори на изотопно отместване  $i_{\text{OH} \rightarrow \text{OD}} = \nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$  във всички случаи са по-високи от теоретичната стойност, като до момента няма общоприето обяснение на този феномен. Тази работа изяснява факторите, влияещи върху отклонението на  $i_{\text{OH} \rightarrow \text{OD}}$  и предлага ново приложение на  $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$  изотопния обмен за определяне участието на  $\text{OH}$  групите във водородна връзка и за оценяване на здравината на тази връзка. Установено бе, че при изолирани  $\text{OH}/\text{OD}$  групи отклоненията от теорията се дължат главно на нехармоничност на трептенията, докато при образуване на  $\text{H}/\text{D}$ -връзка (между самите  $\text{OH}/\text{OD}$  групи или с различни адсорбати) решаваща роля играе киселинността на групите. Намерената емпирична формула, свързваща честотите на  $\text{OH}$  и  $\text{OD}$  трептенията, позволява изключително точно пресмятане на честотата на трептене на  $\text{OH}$  групите след деутериране. За пръв път факторът на изотопно отместване е предложен като критерии за определяне на участието на  $\text{OH}$  групите във водородна връзка.

Използването на  $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$  изотопен обмен и изотопно белязани молекули разширява обхвата на вибрационната спектроскопия за определяне на повърхностните съединения и тяхната структура. В работа [11] са посочени основите на използване на тези техники, както и приложението им при различни системи.