



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
BABEŞ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITÁT
BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Rezumat teză de doctorat

**De la specii moleculare anorganice la nanoparticule
organometalice: un studiu DFT**

Coordonator științific:

Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Doctorand:

Ionuț-Tudor Moraru

Cluj-Napoca

2022

Comisia de doctorat**Președinte:**

Prof. Dr. Gabriela Nicoleta Nemeș, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Conducător științific

Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

Referenți:

Prof. Dr. Romuald Poteau, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

Prof. Dr. Aurel Pui, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași, Romania

Prof. Dr. Vasile Chiș, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

Cuprinsul Tezei de Doctorat

General Introduction	2
Chapter 1	3
Investigations into the nature of the chemical bonding of organic and inorganic ethers & amines	
Chapter 2	106
Insights into carbide formation during CO hydrogenation catalysed by ultra-small ruthenium nanoparticles: a DFT investigation	
Chapter 3	168
Ruthenium nanoparticles decorated with inorganic amine ligands: DFT perspectives	
General Conclusions	189
List of Abbreviations	191
List of Publications	192
Acknowledgements	197

Cuvinte Cheie: amine/eteri anorganici; echilibrul atracție-repulsie; RuNP de dimensiuni mici; carburi de suprafață; liganzi spectatori; NP decorate cu liganzi HMDS; calcule DFT

Cuprinsul Rezumatului

Introducere generală.....	2
Capitolul 1	3
Investigarea naturii legăturii chimice în eteri și amine de natură organică și anorganică.....	3
1.1 Introducere și studiu bibliografic.....	3
1.2 Contribuții originale	5
1.3 Sumar.....	22
1.4 Bibliografie selectivă	23
Capitolul 2	25
Perspective asupra formării unor carburi în timpul hidrogenării CO catalizată de nanoparticule de ruteniu de dimensiuni reduse: un studiu DFT	25
2.1 Introducere și date bibliografice.....	25
2.2 Contribuții originale	27
2.3 Sumar.....	40
2.4 Bibliografie selectivă	41
Capitolul 3	43
Nanoparticule de ruteniu decorate cu liganzi de amine anorganice: perspective DFT.	43
3.1 Introducere și date bibliografice.....	43
3.2 Contribuții originale	44
3.3 Sumar.....	48
3.4 Bibliografie selectivă	49
Concluzii generale	50

Introducere generală

Teza de doctorat prezintă un studiu teoretic extins, utilizând teoria funcționalelor de densitate (DFT), analizând o gamă largă de sisteme chimice, de la specii moleculare la nanoclusteri ai metalelor tranziționale, fiind împărțit în trei părți principale.

Prima tematică abordată este legată de chimia moleculară și reprezintă o cercetare fundamentală a naturii legăturilor chimice E-O și E-N ($E = C, Si, Ge, Sn$). Sunt investigați un număr mare de compuși model, cum ar fi sisteme asemănătoare eterului hidrogenat, metilat sau halogenat, oligomeri aciclici cu catenă scurtă care încorporează unitatea E-O-E, specii cationice de tip oxoniu și derivați asemănători aminelor (denumite în teză eteri anorganici și amine anorganice). Studiul ia în considerare atât omologii organici, cât și pe cei anorganici. Scopul a fost de a dezvolta un mecanism general de formare a legăturii chimice care să descrie corect toate aceste specii.

A doua direcție de cercetare abordează problema formării carburilor în contextul procesului de hidrogenare a CO catalizat de nanoparticulele de ruteniu ultra-mici (RuNPs). Studiul implică investigații mecanistice complexe pe modele NP realiste, pentru a evalua accesibilitatea termodinamică și cinetică a carburilor la suprafața de ruteniu, precum și calcule DFT-RMN pentru a asigura atribuirea datelor spectroscopice experimentale. Acest subiect a fost dezvoltat la Université Paul Sabatier, Toulouse, sub îndrumarea Prof. Dr. Romuald Poteau.

Ultima parte a tezei combină rezultatele și informațiile prezentate în primele două capitole. Acest capitol final își propune proiectarea de noi catalizatori la scară nanometrică, adică RuNP-uri ultra-mici decorate cu liganzi de silil-amină, prin îmbinarea caracteristicilor electronice speciale ale moleculelor anorganice, cum ar fi omologii grei ai aminelor, cu proprietățile de suprafață specifice nanoclusterelor de ruteniu.

Capitolul 1

Investigarea naturii legăturii chimice în eteri și amine de natură organică și anorganică

1.1 Introducere și studiu bibliografic

Primul capitol al tezei prezintă un studiu teoretic al speciilor care conțin fragmente E-O-E și E₃N (E = C, Si, Ge, Sn) și aduce noi informații referitoare la modul de formare/stabilizare a legăturilor lor chimice. Omologii anorganici ai aminelor cât și ai eterilor prezintă o inerție chimică crescută în comparație cu derivații organici.¹⁻³ Conform datelor din literatură,^{4,5} aceste proprietăți contrastante își au originea în fenomenele complexe de legare care apar în speciile anorganice. În același timp, legătura chimică din fragmentele Si-O-Si a fost considerată în literatură ca fiind „evazivă”.⁶

Chimia moleculară a derivaților (R₃E)₂O și (R₃E)₃N prezintă un interes ridicat în comunitatea științifică atât în ce privește aspectele teoretice^{4,5,7-22} cât și cele experimentale.^{1,2,23-30} Dintre acești derivați, siloxanii, adică compuși ce conțin unități Si-O-Si, sunt foarte cunoscuți pentru diferitele lor aplicații practice.

Fenomenele electronice secundare complexe care au loc la nivelul legăturilor E-O și E-N (E = element greu din grupa 14) sunt puternic reflectate în geometriile moleculare de echilibru ale aminelor și eterilor anorganici.^{9-12,22,30} Cu toate acestea, probabil cel mai intrigant aspect pentru comunitatea chimiștilor teoreticieni îl reprezintă contrastul structural dintre amine/eteri și omologii lor anorganici, discrepanțe care au fost evidențiate în diferite lucrări științifice.^{4,5,17,19}

Un concept utilizat pe scară largă pentru a explica caracteristicile structurale deosebite ale omologilor mai grei ai eterilor/aminelor și care este responsabil pentru abaterea acestora de la imaginea esențial covalentă a derivaților cu elemente din grupe principale, este cel de

hiperconjugare³¹⁻³⁴. Din punct de vedere istoric, hiperconjugarea a înlocuit modelele de legătură bazate pe retro-donare $p \rightarrow d$ și a câștigat notorietate în ultimele trei decenii (efectele hiperconjugative și retro-donare $p \rightarrow d$ sunt ilustrate în **Figura 1.1**)

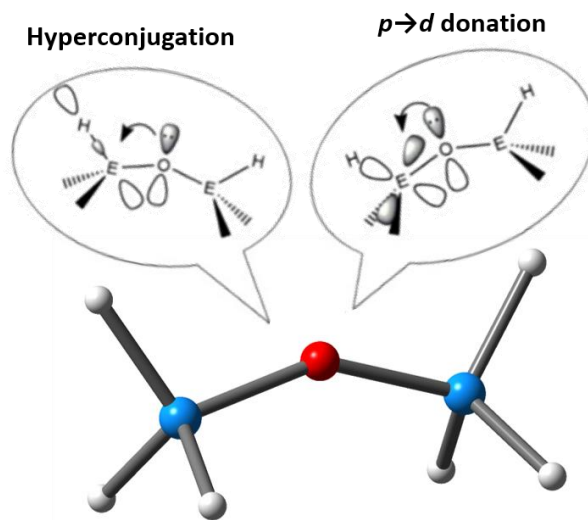


Figura 1.1. Ilustrare schematică a interacțiunilor hiperconjugative vicinale $LP(O) \rightarrow \sigma^*(Si-H)$ și ale donărilor $p(O) \rightarrow d(Si)$ care au loc în unitățile Si-O-Si.

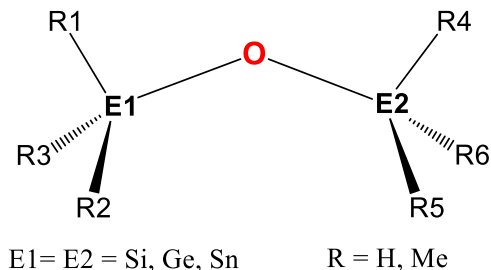
Natura legăturii Si-O a fost subiectul central al multor studii, dar datorită opiniilor contradictorii, sunt necesare explicații suplimentare. În cazul germoxanilor și stanoxanilor sunt puține studii teoretice asupra legăturilor chimice în acești compuși, deși caracteristicile structurale ale fragmentelor Ge-O-Ge și Sn-O-Sn le reproduc într-o anumită măsură pe cele ale unităților Si-O-Si. Pentru omologii anorganici ai aminelor, studiile referitoare la legăturile acestora sunt, de asemenea, semnificativ mai puține comparativ cu cele efectuate asupra siloxanilor. Prin urmare, sunt necesare clarificări asupra mecanismelor fizice de formare a legăturilor E-O și E-N (E = C, Si, Ge, Sn).

1.2 Contribuții originale

Calculare teoretice sunt realizate pe un gamă largă de compuși model conținând legături E-O sau E-N (E = C, Si, Ge, Sn), pentru a aduce clarificări suplimentare asupra mecanismelor de formare a legăturilor. În acest scop, au fost studiate următoarele sisteme E-O-E: $(R_3E)_2O$, $(R_3E)OH$, $(XH_2E)_2O$, $(X_2HE)_2O$ (R= H or Me; X = F or Cl), precum și oligomeri aciclici conținând unități E-O-E, dar și specii cationice cum ar fi ionii de tip oxoniu $[(R_3E)_3O]^+$. În ceea ce privește aminele, au fost evaluați atât omologi organici cât și anorganici ai derivaților $(R_3E)_3N$, $(R_3E)_2NH$ și $(R_3E)NH_2$.

Eteri hidrogenați și metilați organici vs. anorganici

Structurile generale ale sistemelor $(R_3E)_2O$ studiate sunt reprezentate în **Schema 1.1**.



Schema 1.1. Reprezentare schematică a derivaților model $(R_3E)_2O$ investigați în acest studiu

Geometriile moleculare ale acestor specii au fost optimizate la nivelul de teorie DFT, utilizând setul de bază triplu-zeta Def2-TZVP și funcționala hibridă PBE0. Unghiurile E-O-E și lungimile legăturilor E-O de echilibru calculate (care reprezintă parametrii structurali de interes pentru acest scop) sunt apropiate de valorile determinate experimental (**Tabelul 1.1**), subliniind că nivelul DFT PBE0/Def2-TZVP reprezintă o alegere potrivită pentru investigarea caracteristicilor moleculare ale derivaților care conțin fragmentul E-O-E.

Tabelul 1.1. Valori determinate prin metode computaționale DFT (**PBE0/Def2-TZVP**) ale unghiurilor E-O-E și a legăturilor E-O pentru eterii model studiați (lungimile legăturilor E1-O și O-E2 reprezentate în **Schema 1.1** sunt echivalente); valorile determinate experimental sunt prezentate pentru comparare (masurătorile experimentale au fost obținute prin difracție de electroni în stare gazoasă). Sunt prezentate ordinele de legătură calculate. Distanțele E-O așteptate sunt calculate prin însumarea razelor covalente ale atomilor E și O.

E	R	E-O-E (°)		E-O (Å)			
		PBE0	Măsurat	PBE0	Măsurat	$\Sigma_{cov}(E+O)$ [ref. 35]	Ordin de legătură NRT
C	H	112.1	111.8 ^[36]	1.399	1.415 ^[36]	1.42	1.07
	Me	127.1	130.8 ^[37]	1.429	1.420 ^[37]		0.97
Si	H	148.7	144.1 ^[38,39]	1.634	1.634 ^[38,39]	1.77	1.16
	Me	150.9	148.0 ^[38]	1.641	1.631 ^[38]		1.19
Ge	H	128.1	126.5 ^[40]	1.779	1.766 ^[40]	1.86	1.10
	Me	134.0	141.0 ^[41]	1.780	1.770 ^[41]		1.15
Sn	H	133.5	–	1.954	–	2.05	1.15
	Me	135.1	140.8 ^[41]	1.962	1.940 ^[41]		1.13

În conformitate cu geometriile de echilibru ale speciilor (R₃E)₂O, unghiurile E-O-E ale eterilor mai grei sunt considerabil mai mari decât unghiurile C-O-C din speciile organice. În plus, distanțele de legătură E-O din derivații anorganici sunt semnificativ mai mici decât valorile așteptate (distanțele determinate prin însumarea razelor covalente ale atomilor E și O), în timp ce legăturile C-O din eterii organici au valori așteptate (**Tabelul 1.1**).

Potențialele de liniarizare ale unităților E-O-E sunt de asemenea evaluate pentru toate sistemele model (R₃E)₂O (E = C, Si, Ge, Sn) (**Tabelul 1.2**). Se observă că eterii organici posedă

potențiale mari de liniarizare în timp ce pentru derivații anorganici acestea au valori mult mai scăzute.

Tabelul 1.2. Potențialele de liniarizare calculate pentru sistemele model $(R_3E)_2O$.

E		PBE0/Def2-TZVP			
		C	Si	Ge	Sn
R	H	34.0	0.3	3.6	2.0
	Me	22.5	0.2	3.4	2.5

Calculul NBO (Orbitali Naturali de Legătură – *Natural Bond Orbitals*) sunt realizate pe structurile de echilibru ale sistemelor E-O-E investigate pentru a obține informații asupra proprietăților lor electronice secundare. Dintre interacțiunile de tip donor-acceptor determinate, o atenție specială se acordă hiperconjugărilor vicinale $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ ($E = C, Si, Ge, Sn$; $R = H, Me$) (**Figura 1.2**). Aceste interacțiuni donor-acceptor își au originea în două perechi diferite de electroni neparticipanți (LPs): una prezintă un caracter de orbital mixt s/p, iar cealaltă este caracteristică pentru un orbital atomic p pur.

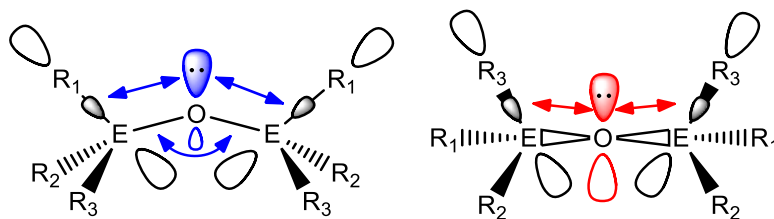


Figura 1.2. Reprezentarea hiperconjugărilor $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ (stânga) și $LP_2(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ (dreapta) care au loc în fragmentele E-O-E ($E = C, Si, Ge, Sn$).

Suprapunerea orbitală corespunzătoare interacțiunilor de hiperconjugare de cea mai mare energie, având originea în ambele LP, este reprezentată în **Figura 1.3**, particularizate pe cazul eterilor hidrogenați. Omologii complet metilați prezintă interacțiuni similare. Pe lângă interacțiunile reprezentate, alte hiperconjugări de energii mai joase au loc în unitatea E-O-E. De altfel, energia de hiperconjugare totală de la nivelul unității E-O-E (adică însumarea tuturor

energiilor de interacțiune individuale) este un parametru de interes și care a fost urmărit pe parcursul întregului studiu (**Tabelul 1.3**).

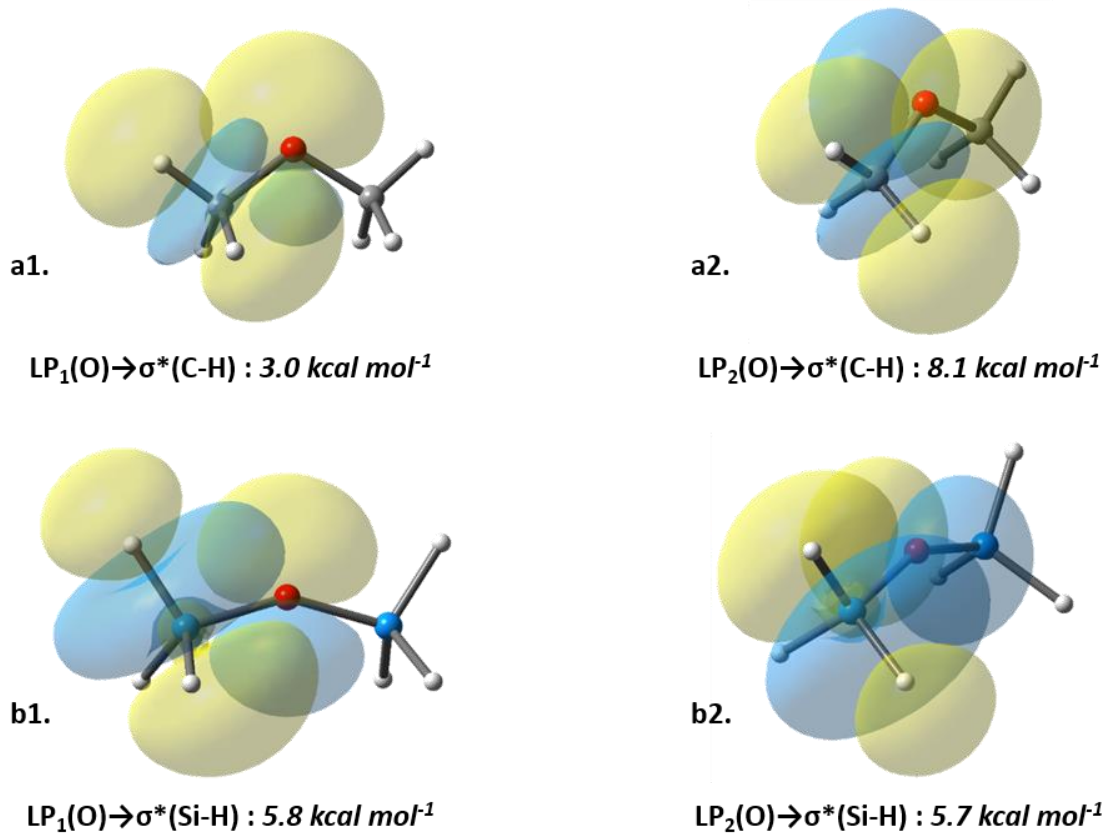


Figura 1.3. Interacțiunile hiperconjugative vicinale de cea mai înaltă energie de forma generală $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-H)$ care au loc în legăturile E-O ale următoarelor molecule:

Me_2O : **a1)** $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(C-H)$; **a2)** $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(C-H)$

$(H_3Si)_2O$: **b1)** $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(Si-H)$; **b2)** $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(Si-H)$

*pentru derivații $(H_3Ge)_2O$ și $(H_3Sn)_2O$, au fost observate suprapuneri orbitale similare

Tabelul 1.3. Energia totală de hiperconjugare (PBE0/Def2-TZVP) pe unitatea E-O-E (însumând toate efectele de hiperconjugare cu origine în orbitalii LP₁(O) și LP₂(O)).

E	R	C	Si	Ge	Sn
$\Sigma [LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(E-R) + LP_2(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)]$ (kcal/mol)	H	41.6	39.8	27.0	18.4
	Me	43.2	46.8	31.4	21.2

Pe lângă hiperconjugările vicinale, donările de tip LP(O)→d(E) (E = Si, Ge Sn) contribuie în mod semnificativ la efectele secundare în cazul tuturor omologilor mai grei ai eterilor (**Tabelul 1.4**). Cu toate acestea, energiile lor sunt mai mici decât cele corespunzătoare efectelor LP(O)→σ*(E-H).

Tabelul 1.4. Energia totală de donare p→d (PBE0/Def2-TZVP) pe unitate E-O-E (însumând toate efectele de tipul LP(O)→d(E) cu originea în orbitalii LP₁(O) și LP₂(O)).

E	R	C	Si	Ge	Sn
$\Sigma [LP_1(O) \rightarrow d(E) + LP_2(O) \rightarrow d(E)]$ (kcal/mol)	H	-	19.2	9.6	6.4
	Me	-	14.4	7.6	7.8

A fost evaluată energia totală de atracție pe unitatea E-O-E, obținută prin însumarea energiilor tuturor interacțiunilor LP(O)→σ*(E-H) și LP(O)→d(E) (**Tabelul 1.5**). În ceea ce privește eterii organici, energia totală de atracție coincide cu energia de hiperconjugare.

Tabelul 1.5. Energia totală de atracție (PBE0/Def2-TZVP) pe unitate E-O-E unit (suma energiilor de hiperconjugare și donare p→d).

E	R	C	Si	Ge	Sn
$\Sigma [LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(E-R) + LP_2(O) \rightarrow \sigma^*(E-R) + LP_1(O) \rightarrow d(E) + LP_2(O) \rightarrow d(E)]$ (kcal/mol)	H	41.6	59.0	36.6	24.8
	Me	43.2	61.2	39.0	29.0

Pentru completarea studiului au fost efectuate calcule de tip NBO DEL (*Natural Bond Orbital Deletion*) pe sistemele model E-O-E studiate, acestea contribuind la înțelegerea modului

în care interacțiunile $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ și $LP(O) \rightarrow d(E)$ influențează geometriile de echilibru. Așadar, optimizările care au loc în absența tuturor efectelor $LP(O) \rightarrow d(E)$ și $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-H)$ duc, pentru toți derivații anorganici, la unghiuri E-O-E (E = Si, Ge, Sn) de valori apropiate de 111.5° , o valoare de referință reprezentând lărgirea unghiului C-O-C de echilibru în eterii organici. În același timp, lungimile de legătură E-O pentru toate speciile anorganice $(H_3E)_2O$ sunt considerabil mai mari comparativ cu lungimile de echilibru. Aceste legături E-O prezintă, după eliminarea efectelor de hiperconjugare și $p \rightarrow d$, distanțe comparabile cu razele lor covalente (**Tabelul 1.6**). Mai mult, comparațiile cu optimizările NBO DEL efectuate doar în absența hiperconjugărilor, evidențiază că donările $LP(O) \rightarrow d(E)$ au o anumită influență asupra geometriei sistemelor anorganice E-O-E, în ciuda părerii comun acceptate ca ar fi doar artefacte computaționale cu originea în funcțiile de polarizare ale seturilor de bază.

Table 1.6. Valorile NBO DEL ale unghiurilor E-O-E și a lungimilor de legătură E-O obținute în absența tuturor hiperconjugărilor $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(E-H)$ și $LP_2(O) \rightarrow \sigma^*(E-H)$, și ale donărilor $LP_1(O) \rightarrow d(E)$ și $LP_2(O) \rightarrow d(E)$ pentru eterii model $(H_3E)_2O$. Sunt prezentate pentru comparație valorile E-O-E și E-O de echilibru. Diferențele calculate dintre valorile NBO DEL și cele ale geometriilor de echilibru sunt prezentate, alături de valorile așteptate pentru distanțele E-O obținute prin însumarea razelor covalente.

E	R	Optimizări NBO DEL		Geometrii de echilibru		Δ (NBO DEL – Geom. de ech.)		$\Sigma_{cov}(E+O)$
		E-O-E ($^\circ$)	E-O (\AA)	E-O-E ($^\circ$)	E-O (\AA)	Δ E-O-E ($^\circ$)	Δ E-O (\AA)	(\AA)
Si	H	111.9	1.800	147.7	1.634	-36.2	0.126	1.77
Ge	H	113.7	1.874	127.8	1.774	-13.9	0.073	1.86
Sn	H	117.1	2.037	132.5	1.956	-12.7	0.065	2.05

În plus față de influența asupra lărgirii unității E-O-E și a distanțelor de legătură E-O, interacțiunile $LP(O) \rightarrow d(E)$ și $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-H)$ modifică și conformațiile de echilibru ale speciilor model $(H_3E)_2O$. De fapt, în absența acestor efecte secundare, conformațiile sunt schimbate radical, variind de la forma eclipsată la cea intercalată (**Figura 1.4**).

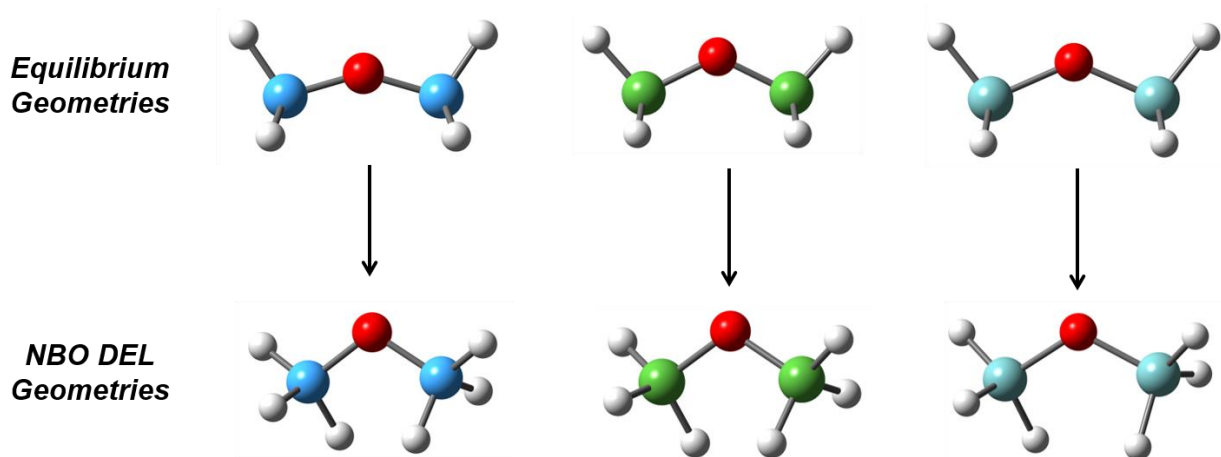


Figura 1.4. Modificări structurale care au loc după eliminarea interacțiunilor hiperconjugative vicinale de la nivelul E-O-E și ale donărilor $p \rightarrow d$ pentru moleculele de disiloxan (*stânga*), digermoxan (*centru*) și distanoxan (*dreapta*).

Caracteristicile structurale ale omologilor mai grei ai eterilor pot fi atribuite hiperconjugărilor $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ și donărilor $LP(O) \rightarrow d(E)$. Totuși, interacțiuni electronice echivalente modifică foarte puțin geometriile eterilor organici, deși acestea sunt de energii mai ridicate. Prin urmare, diferențele structurale dintre eterii organici și anorganici nu pot fi explicate exclusiv prin aceste efecte atrăgătoare, după cum a fost anterior sugerat în literatură. Comportamentul structural diferit al omologilor organici și anorganici poate fi justificat dacă, în plus față de hiperconjugări, sunt luate în considerare repulsiile Pauli vicinale care au loc între perechea de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen și legăturile $\sigma(E-R)$ vicinale (**Figura 1.5**). Energiile corespunzătoare calculate sunt prezentate în **Tabelul 1.7**. Totuși, forța motrice care dictează caracteristicile structurale atât pentru sistemele organice E-O-E cât și pentru cele anorganice este dată de compensarea dintre atracții și repulsii.

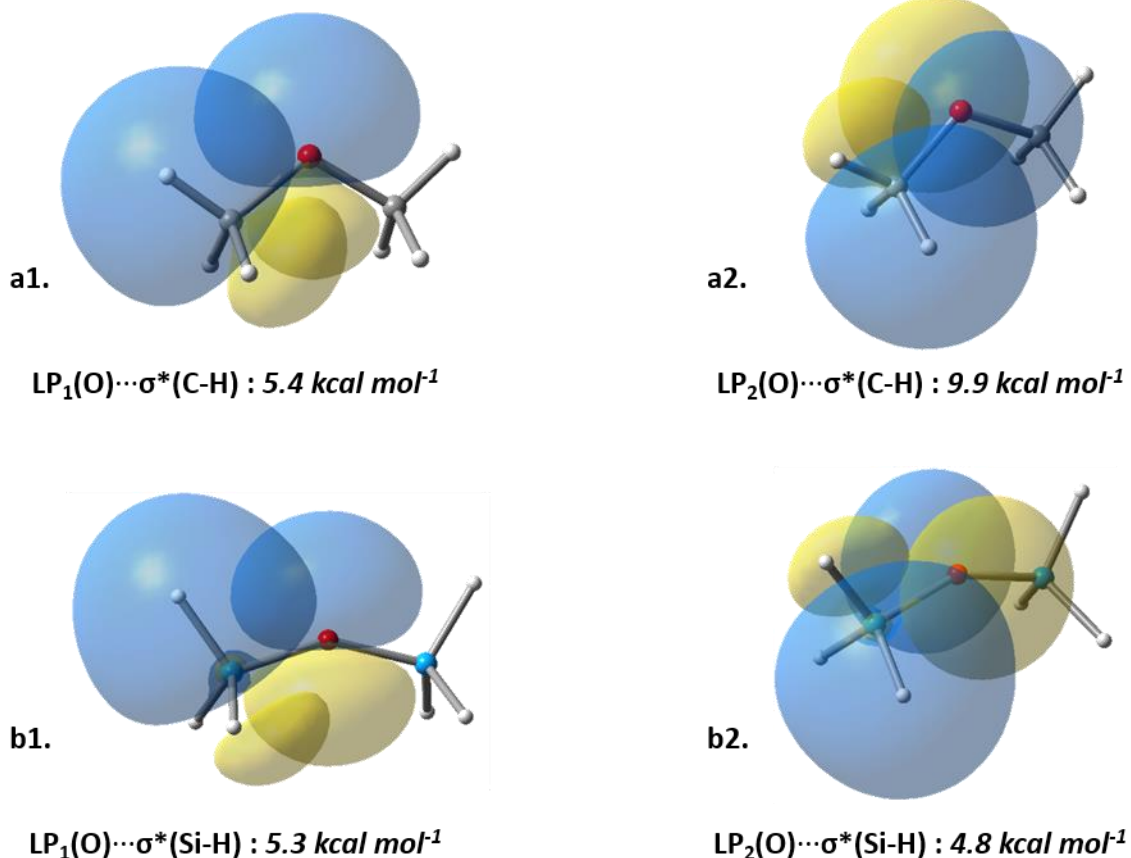


Figura 1.5. Repulsiile vicinale Pauli de cea mai înaltă energie de tip $LP(O) \cdots \sigma^*(E-H)$ care au loc la nivelul legăturile E-O din următoarele molecule:

Me₂O: **a1**) $LP_1(O) \cdots \sigma^*(C-H)$; **a2**) $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(C-H)$

(H₃Si)₂O: **b1**) $LP_1(O) \cdots \sigma^*(Si-H)$; **b2**) $LP_1(O) \rightarrow \sigma^*(Si-H)$

*pentru moleculele *(H₃Ge)₂O* și *(H₃Sn)₂O*, au fost observate efecte respingătoare similare

Echilibrul de atracție-repulsie (**Tabelul 1.7**), reprezentând diferența dintre energiile interacțiunilor $LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$, $LP(O) \rightarrow d(E)$ și $LP(O) \cdots \sigma(E-R)$, poate determina geometriile omologilor organici și anorganici după cum urmează. În cazul eterilor organici repulsiile sunt mai puternice decât atracțiile, astfel influența atracțiilor asupra caracteristicilor structurale ale fragmentelor C-O-C este blocată, în timp ce pentru omologii anorganici s-a observat opusul.

Abordarea de față, care ia în considerare compensările energetice dintre atracțiile și repulsiile vicinale, reprezintă un model nou de formare a legăturilor chimice care nu a mai fost descris în literatură.

Tabelul 1.7. Energiile de atracție calculate, reprezentând $\sum LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R) + LP(O) \rightarrow d(E)$, și de repulsie, $\sum LP(O) \cdots \sigma(E-R)$, pe legătura E-O. De asemenea sunt prezentate compensările energetice, determinate ca diferențe energetice dintre atracții și repulsii.

E	R	$\sum LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ (kcal mol ⁻¹)	$\sum LP(O) \rightarrow d(E)$ (kcal mol ⁻¹)	$\sum LP(O) \rightarrow \sigma^*(E-R)$ + $LP(O) \rightarrow d(E)$ (kcal mol ⁻¹)	$\sum LP(O) \cdots \sigma(E-R)$ (kcal mol ⁻¹)	ΔE (atracții- repulsii) (kcal mol ⁻¹)
C	H	19.6	–	19.6	27.3	-7.7
	Me	17.9	–	17.9	27.3	-9.4
Si	H	19.5	9.6	29.1	14.9	14.2
	Me	22.1	7.6	29.6	13.7	16.0
Ge	H	14.5	5.1	19.5	11.3	8.2
	Me	16.1	3.0	19.1	10.2	8.9
Sn	H	9.9	3.8	13.7	6.8	6.9
	Me	10.8	4.0	14.8	6.4	8.4

În continuare au fost realizate calcule cu baleiajul unghiurilor E-O-E pe derivați model din seria (R₃E)₂O (E = C, Si, Ge, Sn; R= H or Me). Atât în cazul modelelor hidrogenate cât și a celor metilate, se observă că valorile compensărilor energetice atracție-repulsie cresc în cazul tuturor sistemelor anorganice E-O-E (E =Si, Ge, Sn) odată cu creșterea unghiului, în aceeași măsură în care energia moleculară relativă descrește (**Figura 1.6**). Pentru omologii organici a fost observat un comportament diferit. Prin urmare, maximizarea diferenței atracție-repulsie pe intervalul investigat explică preferința speciilor anorganice de a adopta unghiuri E-O-E mari, iar valorile pozitive ale acestui echilibru explică scurtarea legăturilor E-O în acești analogii mai grei ai eterilor.

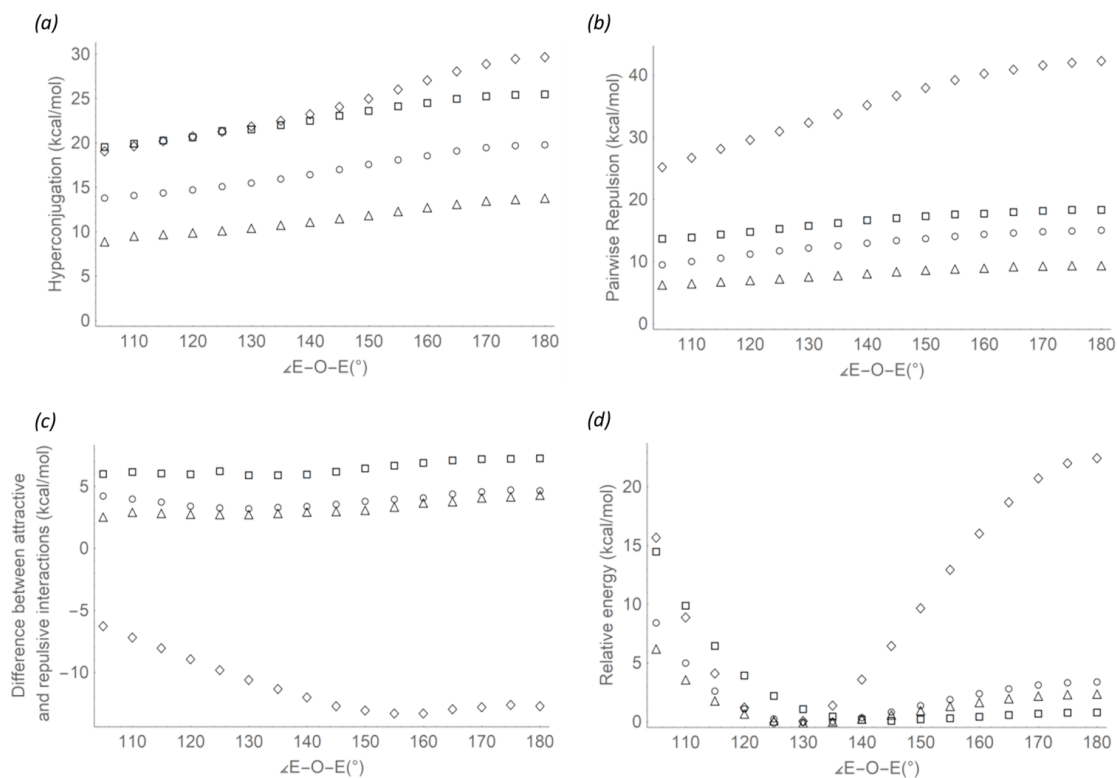


Figura 1.6. Dependența E-O-E de: (a) energia totală de atracție; (b) energia totală Pauli de repulsie; (c) compensarea energetică atracție-repulsie; (d) energia moleculară, pentru derivații model $(Me_3E)_2O$ ($E = C - \diamond$, $Si - \square$, $Ge - \circ$, și $Sn - \triangle$). Tendințe similare au fost observate pentru omologii $(H_3E)_2O$ (detaliat pe larg în teza de doctorat).

În funcție de compensările energetice atracție-repulsie calculate individual pentru perechile de electroni $LP_1(O)$ și $LP_2(O)$ (**Figura 1.7**) se pot afirma următoarele: perechea de electroni neparticipanți mixtă s/p constituie principala cauză pentru angularizarea unităților E-O-E, deoarece determină stabilizarea unor unghiuri largi în cazul derivaților anorganici, în timp ce perechea de electroni neparticipanți de caracter orbital p pur este responsabilă de scurtarea lungimilor legăturilor E-O din omologii anorganici; perechea tip s/p are un efect minor asupra acestor lungimi de legături. Aceste rezultate au fost confirmate și prin calcule de tip NBO DEL.

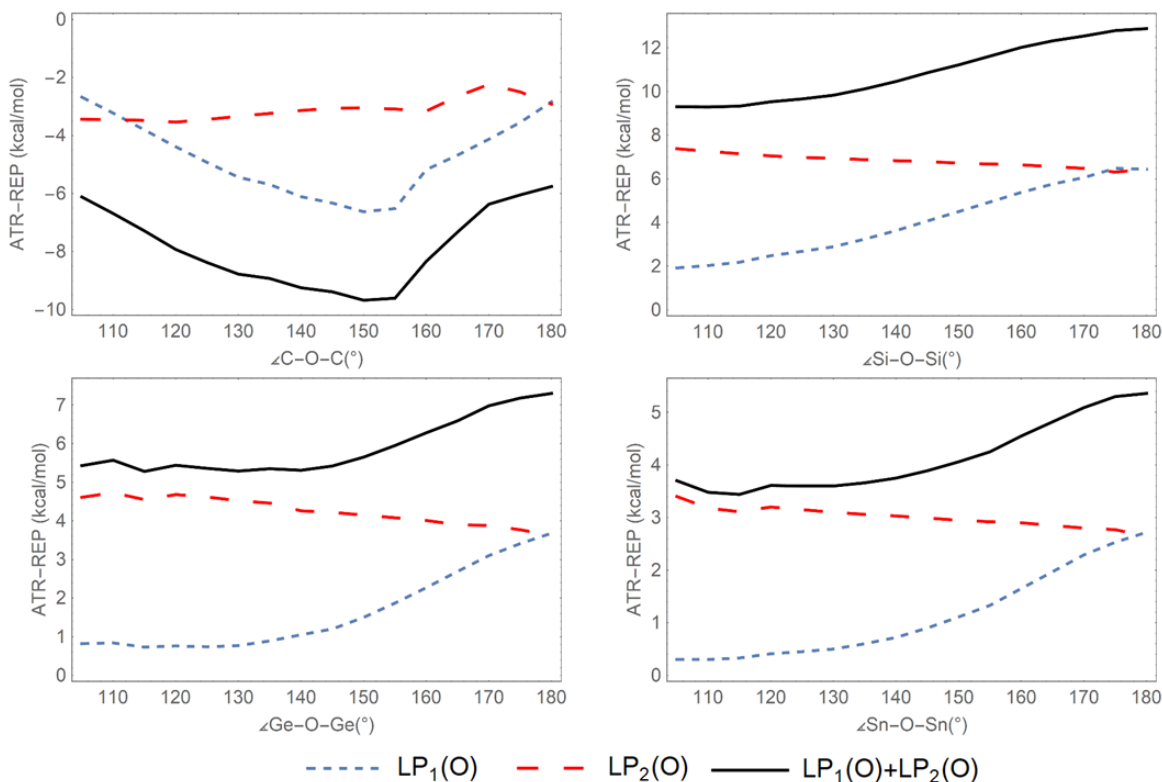


Figura 1.7. Compensări energetice calculate dintre atracții și repulsii cu origine în LP₁(O) și LP₂(O) pentru derivații model (H₃E)₂O și (E = C, Si, Ge, Sn).

Alcooli hidrogenați și metilați organici vs. anorganici.

Următoarea clasă de derivați investigată este cea a speciilor (R₃E)OH (E = C, Si, Ge, Sn; R = H, Me). Geometriile de echilibru a acestor sisteme E-O-H au aceleași caracteristici ca cele determinate anterior pentru unitățile E-O-E: omologii anorganici prezintă lungimi de legătură E-O considerabil mai scurte decât valorile așteptate, în timp ce unghiurile E-O-H (E = Si, Ge, Sn) sunt întotdeauna mai largi decât unghiurile C-O-H. Pe scurt, comportamentul structural diferit dintre analogii organici și anorganici (R₃E)OH este explicat în același mod ca în cazul derivaților anteriori din clasa (R₃E)₂O, luând în considerare compensarea energetică dintre interacțiunile de atracție și repulsie de la nivelul legăturii E-O (vezi **Figura 1.8**). Influența interacțiunilor de atracție LP(O)→σ*(E-R) + LP(O)→d(E) (E = Si, Ge and Sn) asupra structurii sistemelor model E-O-H a fost în mod suplimentar demonstrată prin optimizări NBO DEL.

Rezultatele obținute pentru modelele (R₃E)OH consolidează concluziile privind comportamentul eterilor, contribuind la dezvoltarea unui model general de formare a legăturii chimice E-O.

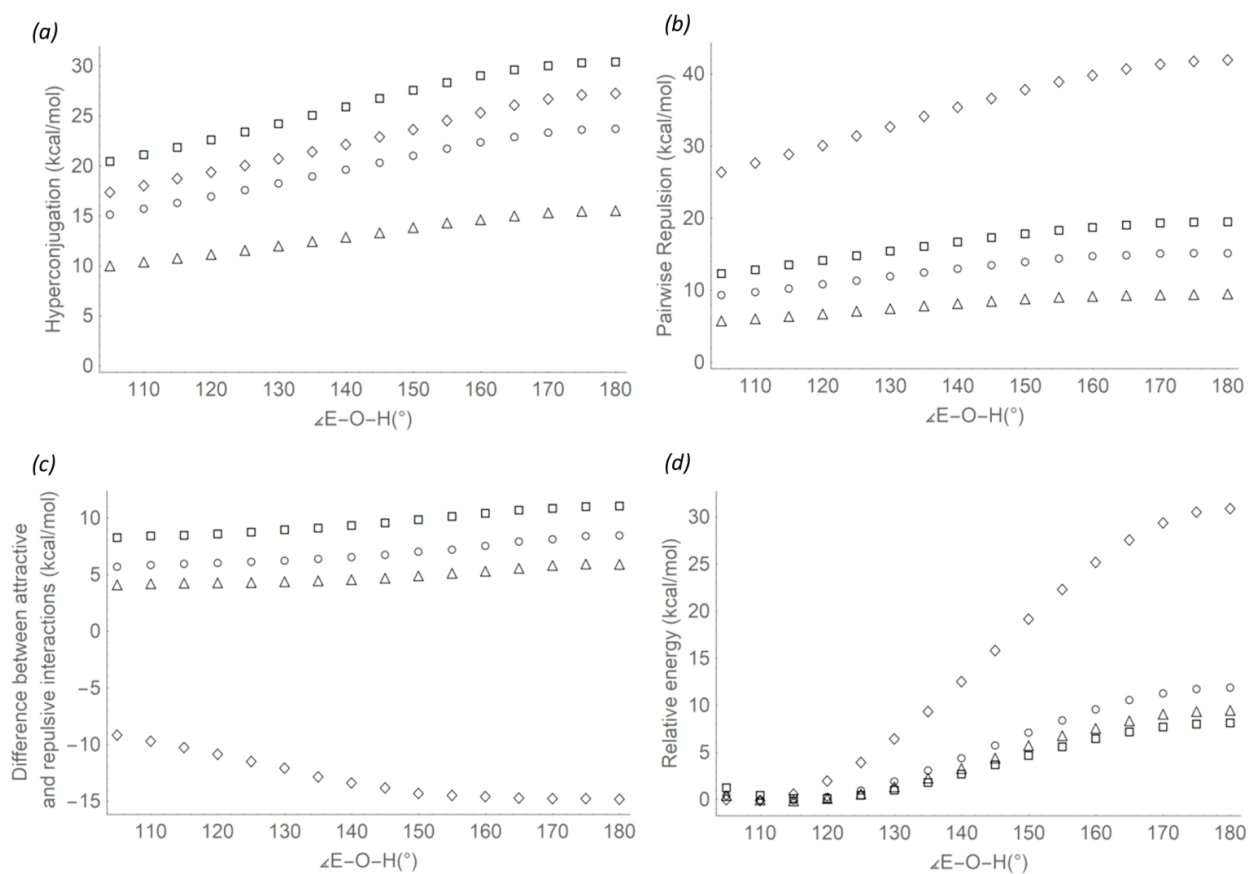


Figura 1.8. Variația unghiurilor calculate E-O-H cu: (a) energia totală de atracție pe legătura E-O; (b) energia totală Pauli de repulsie pe legătura E-O; (c) compensarea energetică atracției-repulsii pe legătura E-O, pentru derivații model (Me₃E)OH (E = C – ◇, Si – □, Ge – ○, și Sn – △). Tendințe similare au fost obținute pentru omologii (H₃E)OH (acestea sunt prezentate în teza de doctorat)

Eteri halogenați organici vs. anorganici

Studiul DFT al eterilor halogenați urmărește să evalueze dacă substituția atomului de hidrogen cu grupări mai electronegative, precum liganzii de fluor și clor, afectează mecanismul de formare a legăturilor din unitatea E-O-E. Unghiurile E-O-E și lungimile de legătură E-O de echilibru pentru eterii model $(H_3E)_2O$, $(XH_2E)_2O$, și $(X_2HE)_2O$ ($X = F$ or Cl) (**Tabelul 1.8**) sugerează că substituția atomilor de hidrogen cu grupări halogenate determină scurtarea legăturilor E-O, iar în special pentru eterii organici se observă o mărire a unghiului E-O-E.

Tabelul 1.8. Unghiurile E-O-E și lungimile de legătură E-O de echilibru ale compușilor model hidrogenați/halogenați.

E	$(H_3E)_2O$		$(XH_2E)_2O$; X = F / Cl		$(X_2HE)_2O$; X = F / Cl		$\Sigma_{cov}(E+O)$ (Å) [ref. 35]
	E-O-E (°)	E-O (Å)	E-O-E (°)	E-O (Å)	E-O-E (°)	E-O (Å)	
C	112.1	1.399	114.8 / 116.1	1.381 / 1.380	121.0 / 126.3	1.376 / 1.378	1.42
Si	148.7	1.636	154.4 / 148.1	1.621 / 1.627	159.1 / 151.8	1.610 / 1.620	1.77
Ge	128.1	1.773	130.6 / 130.6	1.758 / 1.763	134.1 / 135.2	1.743 / 1.754	1.86
Sn	133.5	1.954	131.1 / 132.1	1.941 / 1.945	135.9 / 135.7	1.926 / 1.935	2.05

Diferențele structurale dintre eterii halogenați și hidrogenați au fost explicate urmărind compensările atracție-repulsie generate în mod individual de perechile de electroni $LP_1(O)$ și $LP_2(O)$ (**Figura 1.9**). Datorită unei slabe dependențe a valorilor de compensare energetică $LP_1(O)$ cu modificarea numărului de atomi de halogen în seriile derivaților anorganici $(H_3E)_2O$, $(XH_2E)_2O$, și $(X_2HE)_2O$ unghiurile E-O-E au valori aproape identice (singura excepție fiind observată în cazul siloxanilor fluorurați). Echilibrul atracție-repulsie $LP_1(O)$ explică variația unghiului C-O-C în eterii

organici. În ceea ce privește perechea de electroni neparticipanți $LP_2(O)$, creșterea diferenței energetice dintre atracții și repulsii explică micșorarea lungimii legăturii E-O în speciile halogenate, pentru omologii organici cât și cei anorganici.

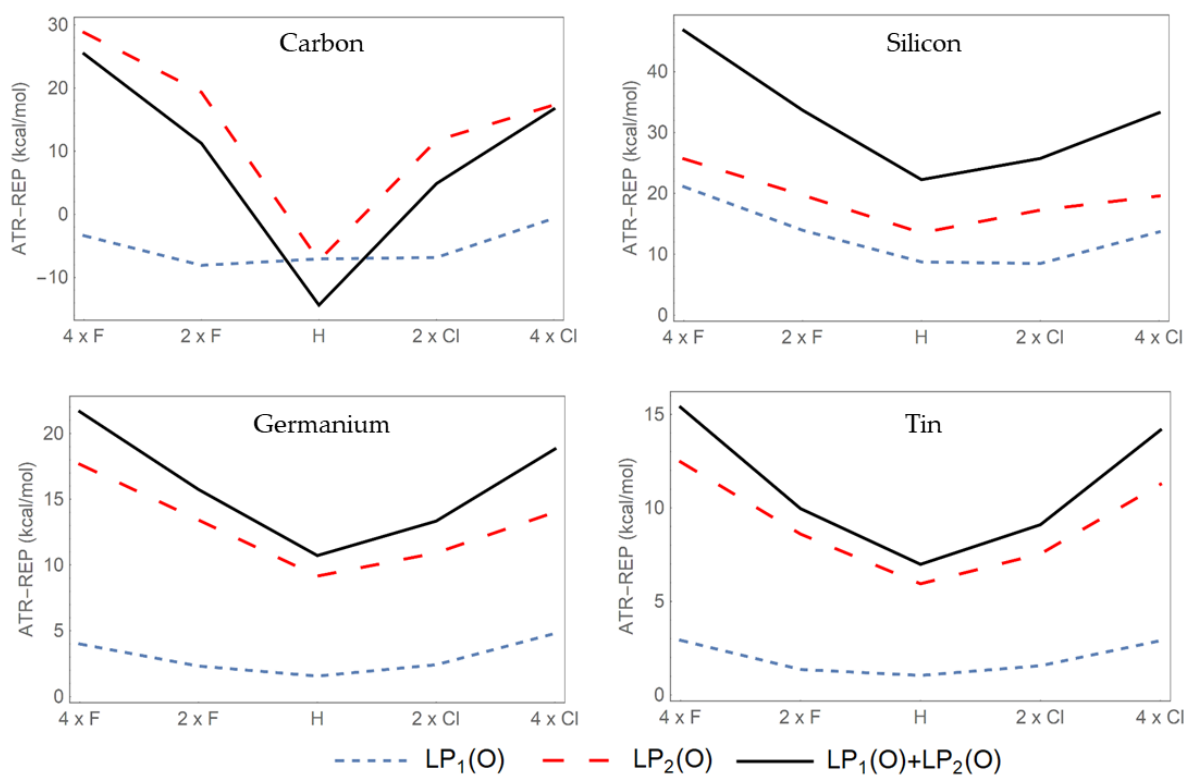


Figura 1.9. Compensările atracție-repulsie pe unitatea E-O-E pentru $LP_1(O)$, $LP_2(O)$, împreună cu energia totală de compensare pe unitatea E-O-E unit, adică $LP_1(O)+LP_2(O)$, reprezentate în funcție de numărul de substituenți halogenați pentru următoarele serii de compuși model: $(H_3E)_2O$, $(XH_2E)_2O$, și $(X_2HE)_2O$.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu concluziile rezultate pentru modelele $(R_3E)_2O$ și consolidează ideea că perechile de electroni s/p și p influențează în mod diferit caracteristicile structurale din unitatea E-O-E.

Oligomeri E-O-E aciclici organici vs. anorganici

Următorul tip de derivați model studiați îl reprezintă cel al oligomerilor conținând două sau trei unități E-O-E, și anume $\text{H}_3\text{E-O-EH}_2\text{-O-EH}_3$ și $\text{H}_3\text{E-O-EH}_2\text{-O-EH}_2\text{-O-EH}_3$ (**Figura 1.10**)

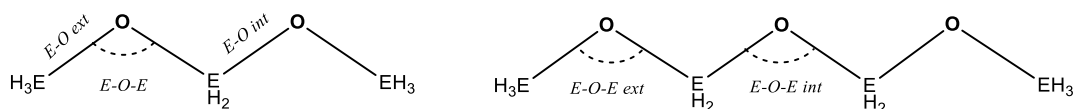


Figura 1.10. Oligomeri aciclici model conținând două (*stânga*) sau trei (*dreapta*) unități E-O-E.

Caracteristicile structurale determinate pentru aceste specii sunt explicate mai în detaliu utilizând modelul de legătură chimică bazat pe diferența atracție-repulsie. De exemplu, legăturile interioare E-O din oligomerii $\text{H}_3\text{E-O-EH}_2\text{-O-EH}_3$ prezintă lungimi mai scurte decât cele exterioare (vezi **Tabelul 1.9**). Totuși, aceste diferențe pot fi explicate utilizând compensările atracție-repulsie generate de perechea de electroni $\text{LP}_2(\text{O})$. Echilibrul energetic atracției-repulsii care au loc în $\text{LP}_1(\text{O})$ determină, de asemenea, diferențele observate în mărimea unghiurilor externe și interne E-O-E în speciile $\text{H}_3\text{E-O-EH}_2\text{-O-EH}_2\text{-O-EH}_3$.

Tabelul 1.9. Lungimile de legătură de echilibru E-O din oligomerii aciclici $\text{H}_3\text{E-O-EH}_2\text{-O-EH}_3$ și compensarea atracție-repulsie corespunzătoare generată de $\text{LP}_2(\text{O})$.

$\text{H}_3\text{E-O-EH}_2\text{-O-EH}_3$				
E	E-O int (Å)	E-O ext (Å)	$\text{LP}_2(\text{O})$ offset / int E-O bond (kcal mol ⁻¹)	$\text{LP}_2(\text{O})$ offset / ext E-O bond (kcal mol ⁻¹)
C	1.392	1.409	113.6	113.5
Si	1.626	1.637	148.3	147.9
Ge	1.766	1.778	129.9	127.8
Sn	1.949	1.959	135.5	127.3

Cationi oxoniu organici vs. anorganici

În continuare sunt studiați derivați model de tipul $[(R_3E)_3O]^+$ și $[(R_3E)_2OH]^+$, acordând o atenție deosebită în înțelegerea contrastului structural dintre omologii organici și anorganici: mai specific, de ce scheletul E_3O ($E = Si, Ge, Sn$) în derivații anorganici este planar, în timp ce fragmentele C_3O prezintă o geometrie piramidală. Aceste diferențe pot fi cu ușurință explicate utilizând atracțiile și repulsiile (**Figura 1.11**), folosind același mecanism de formare a legăturii chimice care și-a dovedit eficacitatea pentru sistemele neutre E-O-E. Maximizarea echilibrului atracție-repulsie, conducând la unghiuri mai largi E-O-E ($E = Si, Ge, Sn$), determină geometriile planare adoptate de ionii oxoniu, în timp ce pentru cationii organici s-a observat o tendință opusă, în acord cu structurile lor piramidale.

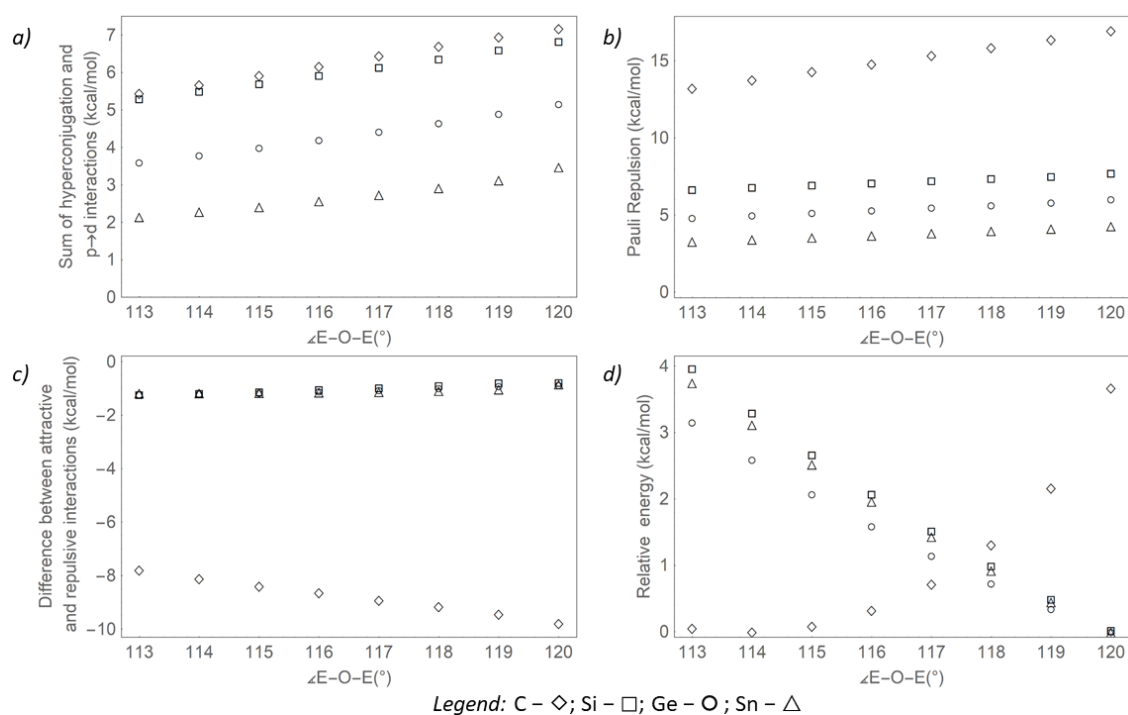


Figura 1.11. Variația unghiului E-O-E în funcție de: (a) energia totală de atracție; (b) energia totală de repulsie Pauli; (c) compensarea energetică atracție-repulsie; (d) energia moleculară pe legătura E-O bond, pentru cationii oxoniu model $[(H_3E)_3O]^+$ ($E = C - \diamond, Si - \square, Ge - \circ, \text{și } Sn - \triangle$).

Amine organice vs. anorganice

Ultima sub-secțiune din acest capitol investighează mecanismul de formare al legăturii chimice din amine și omologii lor anorganici. Sunt studiați derivați model de tipul $(R_3E)_3N$, $(R_3E)_2NH$ și $(R_3E)NH_2$. Similar cazului cationilor de oxoniu, care sunt printre altele izoelectronici cu aminele, studiul s-a concentrat pe explicarea diferitelor structuri adoptate de unitatea organică C_3N și derivații anorganici E_3N ($E = Si, Ge, Sn$). Aceasta este posibilă doar dacă este luată în considerare combinarea efectelor electronice secundare de atracție și repulsie (**Figura 1.12**). Prin urmare, modelul de legătură propus în acest studiu este destul de general, incluzând atât legături E-O cât și E-N, cu perspective de extindere pentru alte elemente din blocul p.

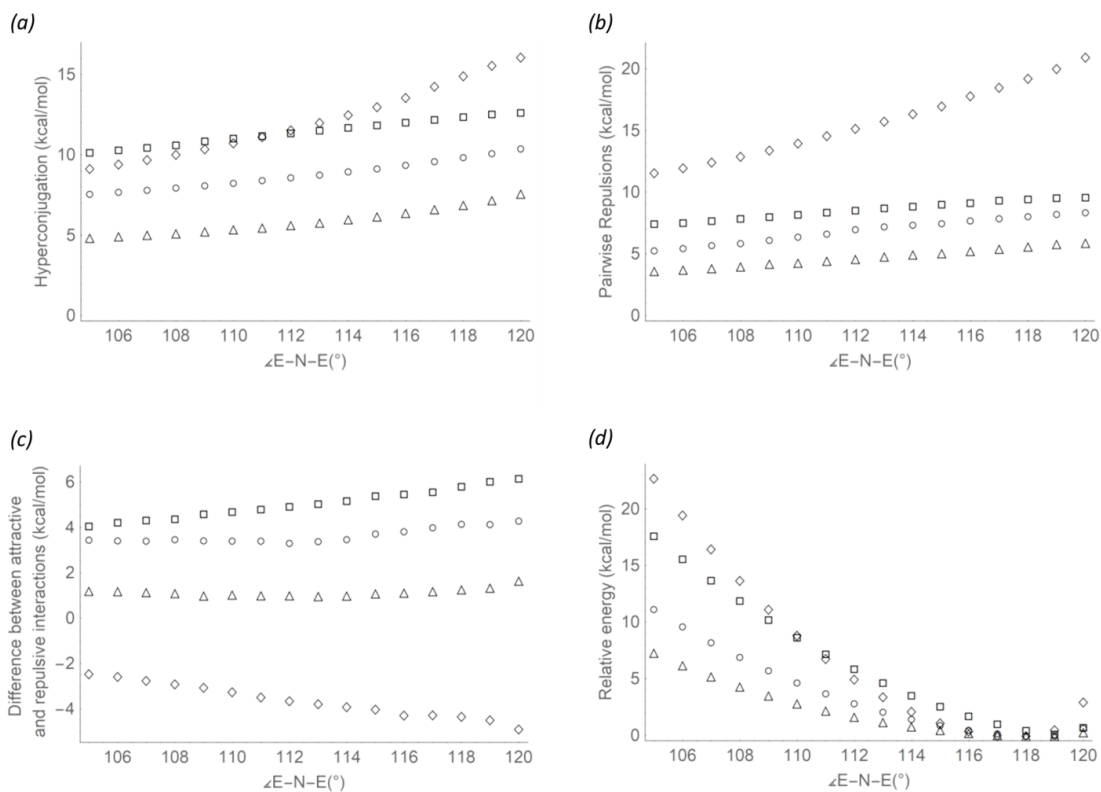


Figura 1.12. Variația unghiului E-N-E calculat cu : (a) energia totală de atracție; (b) energia totală Pauli de repulsie; (c) compensarea energetică atracție-repulsie, pe unitatea E-N, pentru aminele model hidrogenate $(H_3E)_3N$ ($E = C - \diamond, Si - \square, Ge - \circ, \text{și } Sn - \triangle$).

1.3 Sumar

S-a propus un nou model pentru explicarea formării legăturii chimice, bazat pe combinarea efectelor electronice secundare de atracție (hiperconjugări și donări $p \rightarrow d$) cu cele de repulsie (repulsii Pauli). Abordarea de față reușește să completeze modelele cunoscute de formare a legăturii chimice și explică caracteristicile structurale (inclusiv prin explicarea diferențelor dintre compușii organici și anorganici) pentru o gamă largă de compuși model care conțin fragmente de tipul E-O-E, E-O-H, E₃N, E₂NH și ENH₂ (E = C, Si, Ge, Sn).

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost diseminate prin publicarea a trei articole științifice:

1. Bridging a Knowledge Gap from Siloxanes to Germoxanes and Stannoxanes. A Theoretical Natural Bond Orbital Study
I.-T. Moraru, P. M. Petrar and G Nemes*, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 2515–2522.
2. Theoretical Insights into the Structural Differences between Organic and Inorganic Amines/Ethers
I.-T. Moraru*, F. Teleanu and G Nemes*, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 8246-8253.
3. Offsets between hyperconjugations, $p \rightarrow d$ donations and Pauli repulsions impact the bonding of E–O–E systems. Case study on elements of Group 14
I.-T. Moraru*, F. Teleanu, L. Silaghi-Dumitrescu and G Nemes*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 13217-13228.

1.4 Bibliografie selectivă

- (1) R. West, L. S. Wilson and D. L. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **178**, 5.
- (2) B. D. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5581.
- (3) J. Passmore and J. M. Rautiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 6002
- (4) F. Weinhold and R. West, *Organometallics*, 2011, **30**, 5815
- (5) F. Weinhold and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5762.
- (6) G. V. Gibbs, A. F. Wallace, D. F. Cox, R. T. Downs, N. L. Ross and K. M. Rosso, *Amer. Mineral.*, 2009, **94**, 1085.
- (7) S. Grigoras and T. H. Lane, *J. Comput. Chem.*, 1988, **9**, 25.
- (8) S. Grigoras and T. H. Lane, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 84.
- (9) S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke and W. L. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 697.
- (10) M. Cypryk and Y. Apeloig, *Organometallics*, 1997, **16**, 5938.
- (11) M. Cypryk, *Macromol. Theory Simul.*, 2001, **10**, 158.
- (12) I. Bakk, Á. Bóna, L. Nyulászi and D. Szieberth, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2006, **770**, 111.
- (13) G. V. Gibbs, M. B. Boisen, F. C. Hill, O. Tamada and R. T. Downs, *Phys. Chem. Miner.*, 1998, **25**, 574.
- (14) C. Martín-Fernández, I. Alkorta, M. M. Montero-Campillo and J. Elguero, *ChemPhysChem*, 2022, **23**, e202200088
- (15) R. J. Gillespie and S. A. Johnson, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3031.
- (16) S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger and J. Beckmann, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4384.
- (17) M. Fugel, M. F. Hesse, R. Pal, J. Beckmann, D. Jayatilaka, M. J. Turner, A. Karton, P. Bultinck, G. S. Chandler and S. Grabowsky, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 15275.
- (18) P. Livant, M. L. McKee and S. D. Worley, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 895.
- (19) Y. Mo, Y. Zhang and J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5737.
- (20) Y. V. Vishnevskiy, M. A. Abaev, A. A. Ivanov, L. V. Vilkov and M. Dakkouri, *J. Mol. Struct.*, 2008, **889**, 316.
- (21) D. B. Beach and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4774.
- (22) E. W. Olson and J. M. Standard, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2005, **719**, 17.
- (23) F. Dankert, R. Richter, F. Weigend, X. Xie, M. Balmer and C. von Hänisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 10393.
- (24) F. Dankert and C. von Hänisch, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 3518.

- (25) M. R. Buchner, M. Müller, F. Dankert, K. Reuter and C. von Hänisch, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 16393.
- (26) J. Pahl, H. Elsen, A. Friedrich and S. Harder, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 7846.
- (27) R. West, L. S. Whatley and K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 761.
- (28) C. G. Pitt, M. M. Bursey and D. A. Chatfield, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1976, **2**, 434.
- (29) C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **61**, 49.
- (30) C. J. Rhodes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1992, **2**, 235.
- (31) I. V. Alabugin, G. dos Passos Gomes and M. A. Abdo, *Wires*, 2019, **9**, e1389.
- (32) I. V. Alabugin, L. Kuhn, N. V. Krivoschchapov, P. Mehaffy and M. G. Medvedev, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 10212.
- (33) I. V. Alabugin and T. A. Zeidan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3175.
- (34) P. v. R. Schleyer and A. J. Kos, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 1141.
- (35) B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, **21**, 2832.
- (36) K. Tamagawa, M. Takemura, S. Konaka and M. Kimura, *J. Mol. Struct.*, 1984, **125**, 131.
- (37) S. Liedle, H.-G. Mack, H. Oberhammer, M. R. Imam and N. L. Allinger, *J. Mol. Struct.*, 1989, **198**, 1.
- (38) T. V. Timofeeva, I. L. Dubchak, V. G. Dashevsky and Yu. T. Struchkov, *Polyhedron*, 1984, **3**, 1108.
- (39) A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg and M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, 1963, **17**, 2455.
- (40) C. Glidewell, D.W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley and S. Cradock, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 315.
- (41) L. V. Vilkov and N. A. Tarasenko, *J. Struct. Chem.*, 1969, **10**, 979.

Capitolul 2

Perspective asupra formării unor carburi în timpul hidrogenării CO catalizată de nanoparticule de ruteniu de dimensiuni reduse: un studiu DFT

2.1 Introducere și date bibliografice

Al doilea capitol al prezentei lucrări reprezintă un studiu utilizând metodele chimiei computaționale adresând unele întrebări fundamentale referitoare la formarea carburilor la suprafața nanoparticulelor de ruteniu (RuNPs) de dimensiuni reduse în cadrul procesului de hidrogenare a CO.

Chimia computațională a devenit un instrument important în domeniul catalizei heterogene în ultimii douăzeci de ani, ¹⁻⁷ pe de o parte datorită progresului făcut prin îmbunătățirea resurselor computaționale, precum și prin dezvoltarea de pachete de programe (*software*) dedicate. Țelul comun al comunității de teoreticieni interesați în proiectarea rațională a catalizatorilor de acest tip este de a simula structurile experimentale cât mai aproape de realitate.³ Nanoparticulele metalice (MNPs) au prezentat un interes special,^{8,9} ca urmare a activității lor catalitice mărite comparativ cu materiale metalice brute.

MNPs sunt catalizori activi, printre alte procese tehnologice, pentru sinteza Fischer-Tropsch (FTS).^{10,11} Din punct de vedere al mecanismului, ¹²⁻¹⁴ FTS decurge printr-o schemă complexă de reacții care implică un număr foarte mare de intermediari precum și mai multe căi de sinteză concurente. Etapa determinantă în FTS este cel mai probabil etapa de rupere a legăturii din CO, datorită stabilității crescute a acestei legături chimice triple carbon-oxigen, mecanismul general acceptat fiind prezentat în **Figura 2.1**.

În literatura de specialitate, cei mai activi catalizatori MNP în procesul FTS sunt cei de fier,¹⁵⁻¹⁸ cobalt¹⁹⁻²² și ruteniu.²³⁻²⁵ În cazul celor de Fe, carburile de fier sunt fără îndoială mai

eficiene decât analogii din fier metalic pur.¹⁶⁻¹⁸ În cazul cobaltului, carburile au mai degrabă un efect de otrăvire, în timp ce în cazul ruteniului, sunt descriși doar catalizatori pur metalici.²⁶⁻³⁰

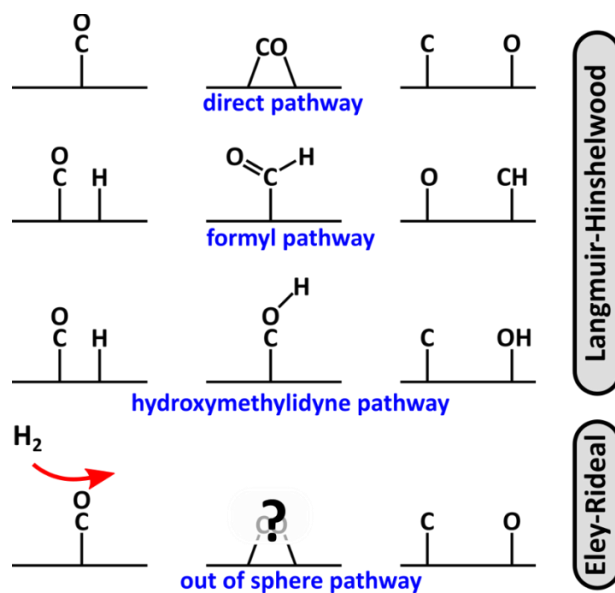


Figura 2.1. Schemă reprezentând mecanismele de reacție acceptate pentru descrierea etapei de disociere a CO în procesul FT

Formarea carburilor pe suprafețele de ruteniu^{26,27,31-34} a fost propusă teoretic dar, cu toate acestea, nu a fost niciodată confirmată experimental în mod categoric. Totuși, majoritatea modelelor teoretice utilizate în aceste studii nu au fost destul de complex elaborate, cel puțin în ceea ce privește compoziția suprafeței. Conform Cusinato *et al.*,³⁵ suprafețele RuNPs sunt, în condiții normale FT, saturate cu liganzi CO (*cca.* 1.5 liganzi CO per atom de Ru de la suprafața nanoparticulei), iar co-adsorbția de H₂ este, cel mai probabil, doar în urme. În același studiu s-a subliniat posibila formare de carburi stabile la suprafața RuNPs, fără a preciza accesibilitatea lor din punct de vedere cinetic.

Prezența carburilor pe RuNPs în cadrul procesului de hidrogenare a CO rămâne o temă de mare interes. Modul în care aceste specii, formate la suprafața NPs, pot afecta proprietățile catalitice ale nanoclusterilor de ruteniu merită explorat.

2.2 Contribuții originale

În cadrul stagiului doctoral au fost realizate calcule DFT pe nanoclusteri model de Ru₅₅ (**Figura 2.2**), având mărimea, forma și compoziția suprafeței similare cu RuNPs obținute experimental (**Figura 2.3**). Aceste modele sunt utilizate în continuare pentru studiul mecanismelor propuse.

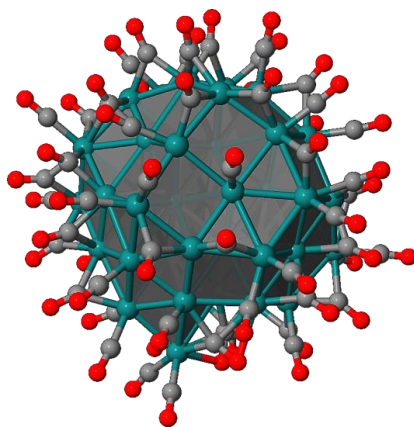


Figura 2.1. Nanocluster model Ru₅₅ utilizat pentru a reproduce în mod fidel condițiile experimentale

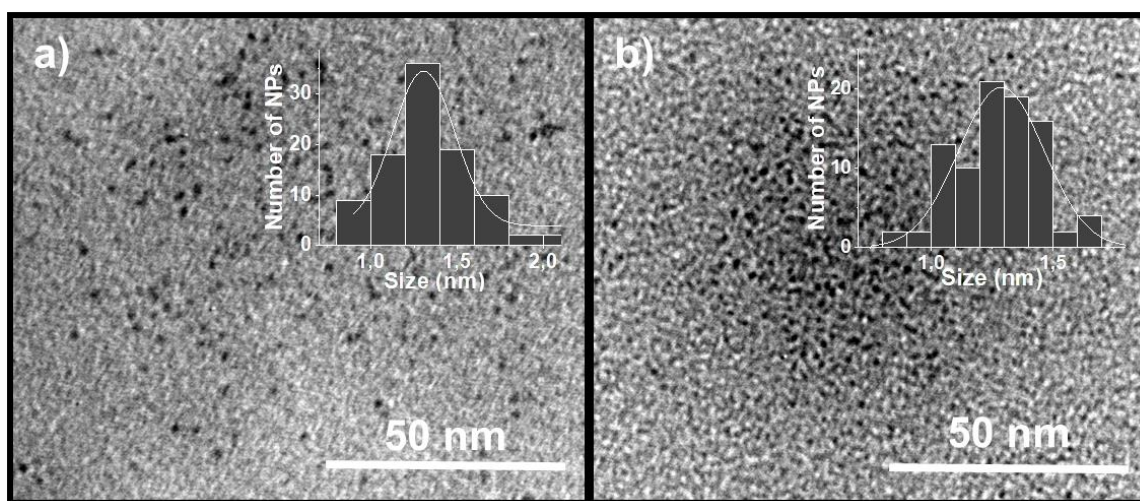


Figura 2.2. Determinări TEM ale nanoparticulelor de ruteniu sintetizate (stabilizate utilizând PVP) (a) înainte și (b) după utilizarea ca și catalizator

Studiul DFT al mecanismului de formare al carburii

Primul mecanism DFT propus constă în posibila formare de carburi de ruteniu într-un situs tetra-coordinat de pe suprafața nanoclusterului model, printr-un mecanism de disociere asistată de hidrogen care implică specii adsorbite de hidroximetilidină (COH*) (**Figura 2.4**). Co-adsorbția unei molecule de H₂ pe suprafața NP Ru₅₅(CO)*₆₆ saturată cu CO este un proces slab endoterm, dar transformările ulterioare sunt exoterme și au loc cu un consum cinetic rezonabil. Procesul se finalizează cu formarea unei carburi μ₅ foarte stabile (C*) în prezența apei.

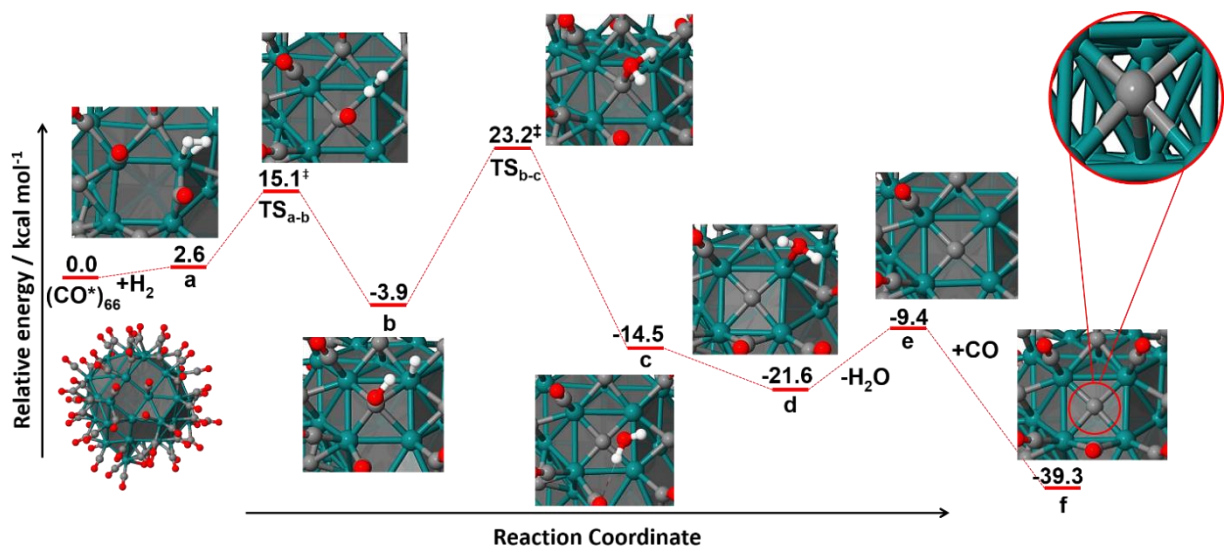


Figura 2.3. Mecanism de disociere a CO prin formarea unei carburi într-un situs tetra-coordinat pe fața 101 a nanoclusterului de Ru₅₅

Studiul mecanismului indică în mod suplimentar formarea de specii μ₅-C* în situsul B₅ prin intermediari COH*. Calculele DFT sugerează, pentru acest situs, două mecanisme concurente

(Figurile 2.5 și 2.6). În ambele cazuri se formează carburi stabile de suprafață, iar barierele energetice sunt destul de mici, în contextul procesului Fischer-Tropsch.

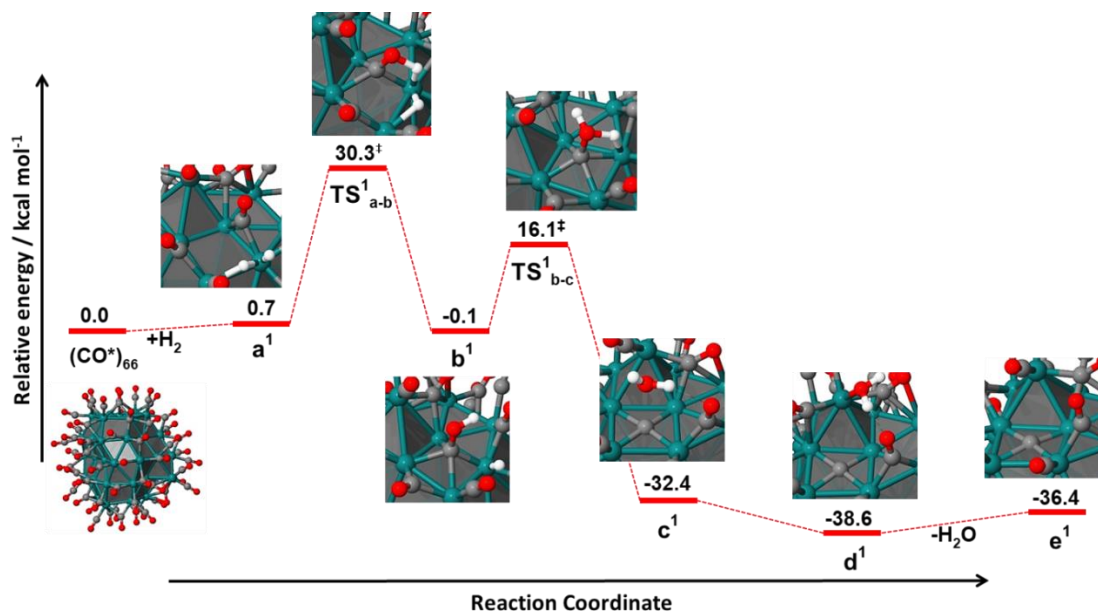


Figura 2.4. Primul mecanism de reacție ce arată formarea carburii μ_5 stabile la baza situsului B_5 prin intermediari COH

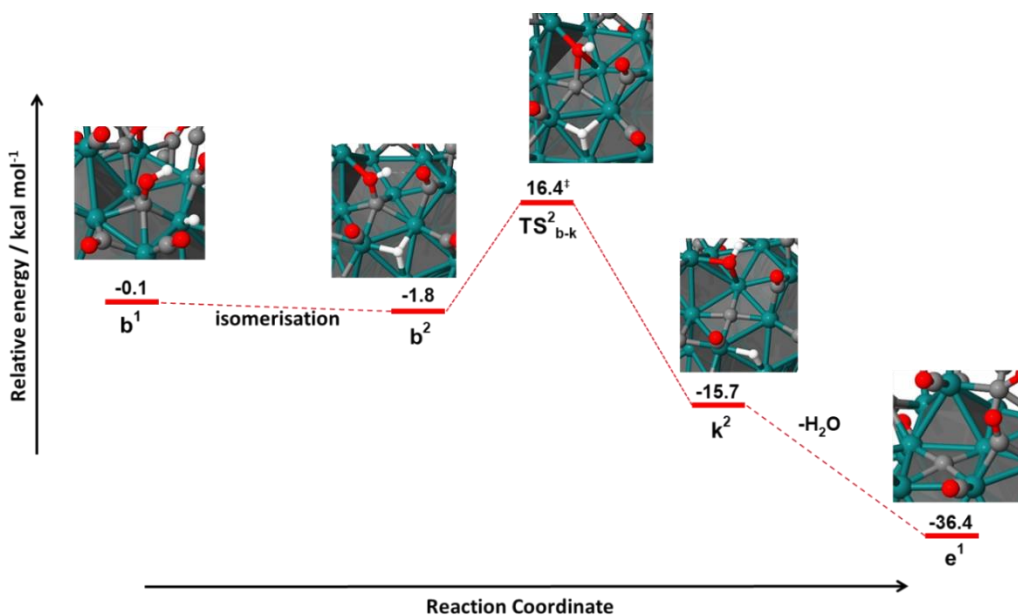


Figura 2.5. Al doilea mecanism de tip hidroximetilidină subliniind formarea carburii μ_5 stabile la baza situsului defectiv B_5

A fost evaluată și posibilă existență a carburilor μ_3 de suprafață (**Figura 2.7**). Aceste specii, considerând energiile calculate, sunt cu mult mai instabile decât carburile μ_5 și presupun transformări endoterme. O stabilizare suplimentară a speciilor μ_3 -C* se obține dacă molecula de apă în stare gazoasă coordonează în apropierea carburii, ca în cazul **d**³, sau prin adsorbția acesteia în vicinitatea unui ligand CO, ca în **f**³.

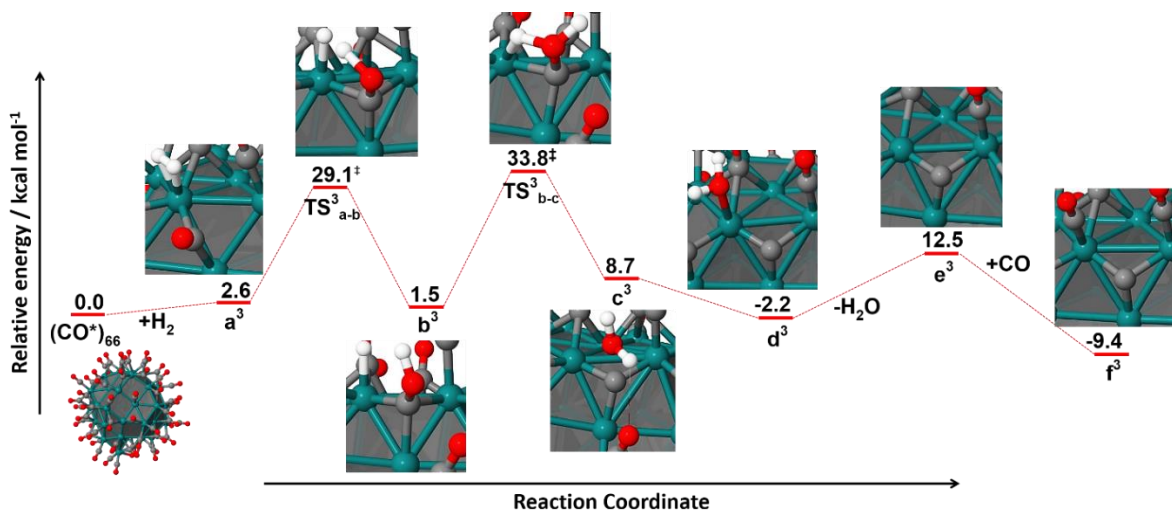


Figura 2.6. Mecanismul DFT subliniind formarea unei carburii μ_3 la un situs standars tri-coordinat de la suprafața metalică a nanoclusterului Ru₅₅

Un mecanism diferit arată formarea unei carburii stabile μ_6 (**Figura 2.8**). Acest rezultat secundar este foarte interesant deoarece formarea unor specii de tipul μ_6 -C* nu a fost sugerat până acum pentru RuNPs, deși carburi de acest tip sunt destul de comune în cazul clusterilor moleculari de ruteniu. Acest mecanism are cele mai mici bariere energetice dintre toate rutele investigate, dar are loc sub un atom de ruteniu din poziție apicală, un situs foarte rar întâlnit pe nanoparticulele metalice. Continuarea explorării DFT a sugerat formarea de carburii μ_5 stabile în apropierea situsului B₅ (**Figura 2.9**). Acest mecanism are un rezultat secundar surprinzător dar foarte interesant, subliniind formarea unei specii de suprafață foarte stabile: un complex molecular pseudo-octaedric de ruteniu de tipul Ru(CO)₃(OC)(Ru₅₄). Un asemenea complex de suprafață, la nivelul RuNPs, nu a mai fost raportat anterior în literatură.

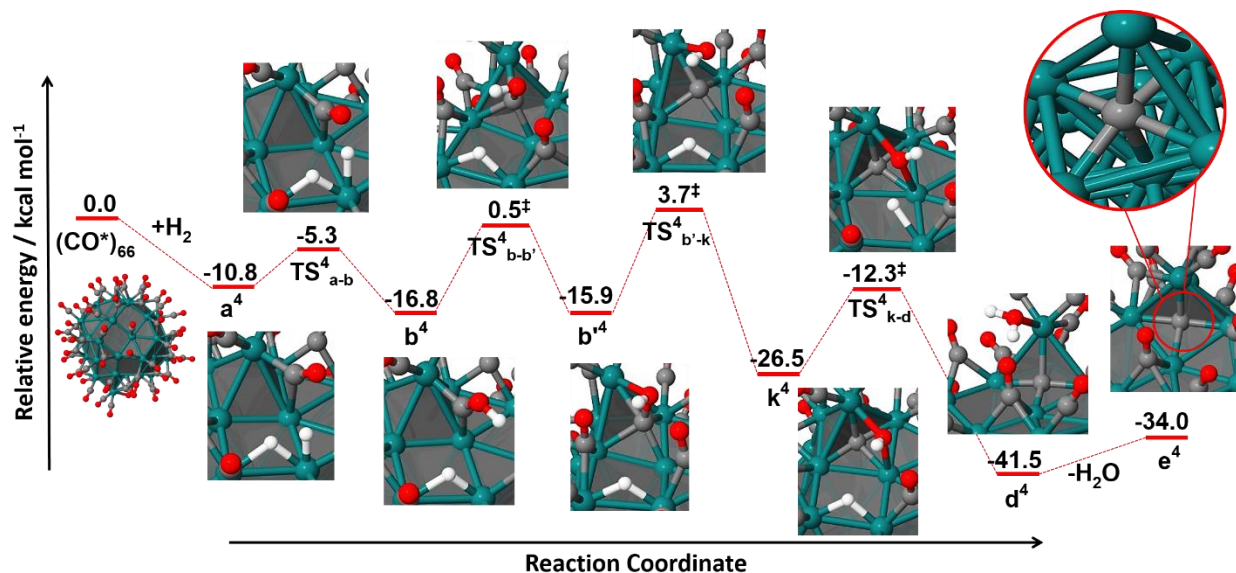


Figura 2.8. Un mecanism calculat DFT prin intermediar hidroximetilidină ce conduce la formarea unei carburi μ_6 sub un atom apical de ruteniu într-un situs B₅.

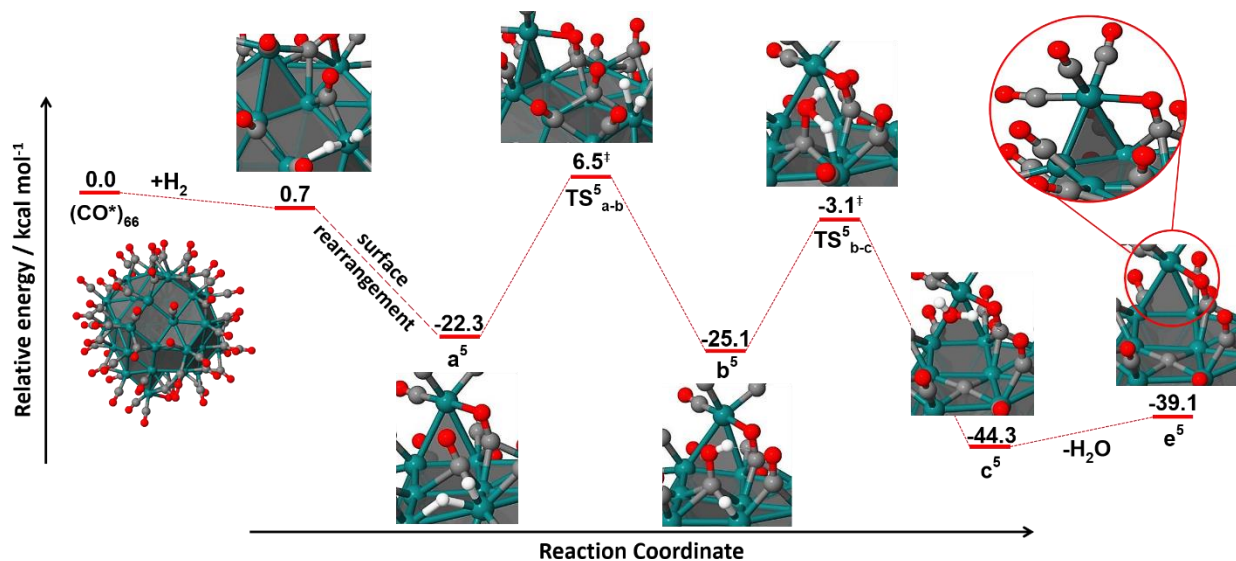


Figura 2.9. Mecanism de reacție hidroximetilidină prezentând formarea unei carburi într-un situs tetra-coordinat din apropierea unui complex molecular de suprafață.

Pentru acest mecanism s-a luat în considerare o cale directă de disociere a CO (**Figura 2.10**). Formarea carburii μ_5 presupune transformări endoterme, în contrast puternic cu mecanismele hidroximetilidinice prezentate anterior. Aceste rezultate confirmă constatările anterioare,^{36,37} arătând că este puțin probabil ca disocierea directă să aibă loc pe suprafețe aglomerate cu CO (care corespund de fapt cu condițiile experimentale)

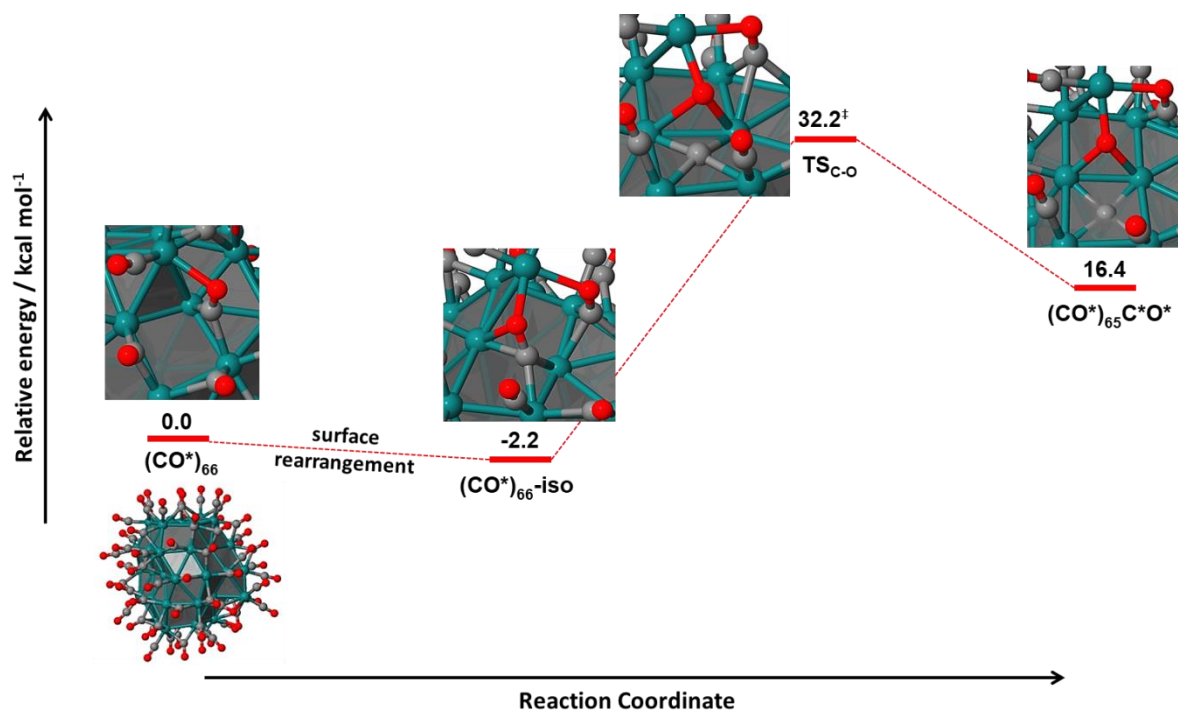


Figura 2.7. Mecanism de disociere directă calculat pentru o moleculă de CO adsorbită la baza unui situs B₅ defectiv.

În concluzie, studiile DFT al mecanismelor de reacție au subliniat formarea sistematică a carburilor de ruteniu μ_5 stabile la nivelul situsurilor tetra-coordinate de pe RuNPs prin intermediari de hidroximetilidină, în timp ce carburi μ_3 pot fi obținute prin intermediari COH, dar în condiții mai drastice.

Studii RMN

Studii experimentale de ^{13}C -RMN pe RuNPs de dimensiuni reduse având diametrul de aprox. 1 nm (dimensiuni similare cu ale modelului teoretic Ru_{55}) au fost realizate împreună cu colaboratorii pentru a confirma concluziile studiului teoretic. Spectrele înregistrate (pe RuNPs după utilizarea în cataliză) sunt prezentate în **Figura 2.11**, semnalul larg de la aprox. 360 ppm fiind atribuit carburilor de ruteniu de suprafață.

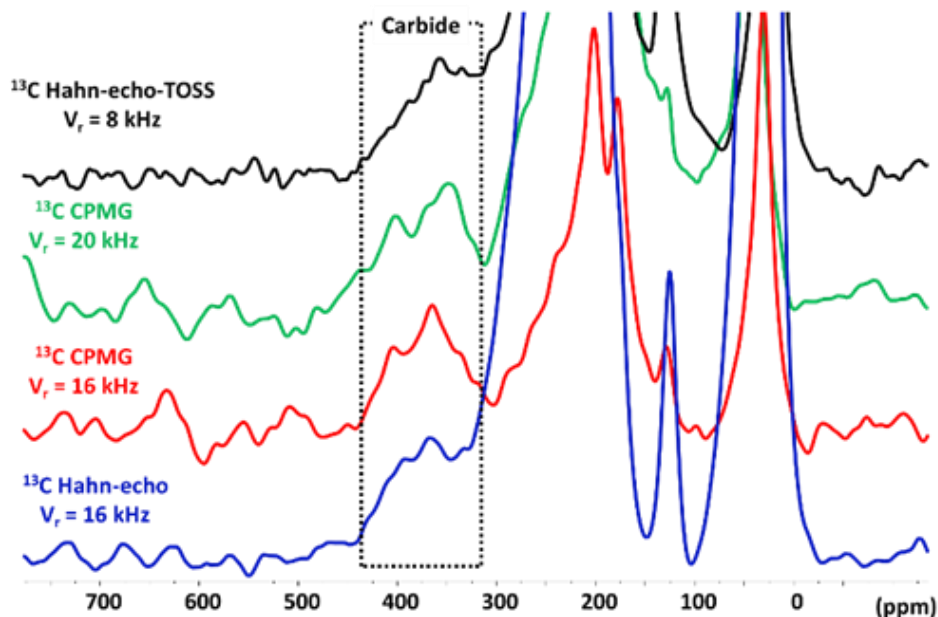


Figura 2.118. Spectrul ^{13}C -RMN în stare solidă detaliind semnalul de rezonanță de la aprox. 360 ppm atribuit carburilor de ruteniu de suprafață.

Calculul DFT-NMR a fost realizat pe clusteri de ruteniu (folosiți ca model la scară pentru a imita situsurile de adsorbție ale RuNPs) pentru a asigura atribuirea corectă a datelor RMN determinate experimental. Deplasările chimice ale semnalelor atomilor de carbon din carburile μ_5 în spectrele ^{13}C -RMN au fost calculate utilizând clusteri de ruteniu carbonil de tipul $[\text{Ru}_5]$

(**Figura 2.12**). Pentru modelul $[\text{Ru}_5](\text{CO})_4$ (**Figura 2.12a**), semnalul specific apare la 382 ppm, la o valoare apropiată de cea a semnalului observat experimental la aprox. 360 ppm. De fapt, clusterul $[\text{Ru}_5](\text{CO})_4$ reprezintă cel mai bun model la scală din seria $[\text{Ru}_5](\text{CO})_x$ ($x = 0 - 4$), deoarece reproduce ambianța din jurul unei carburi adsorbite într-un situs tetra-coordinat de pe suprafața de Ru_{55} .

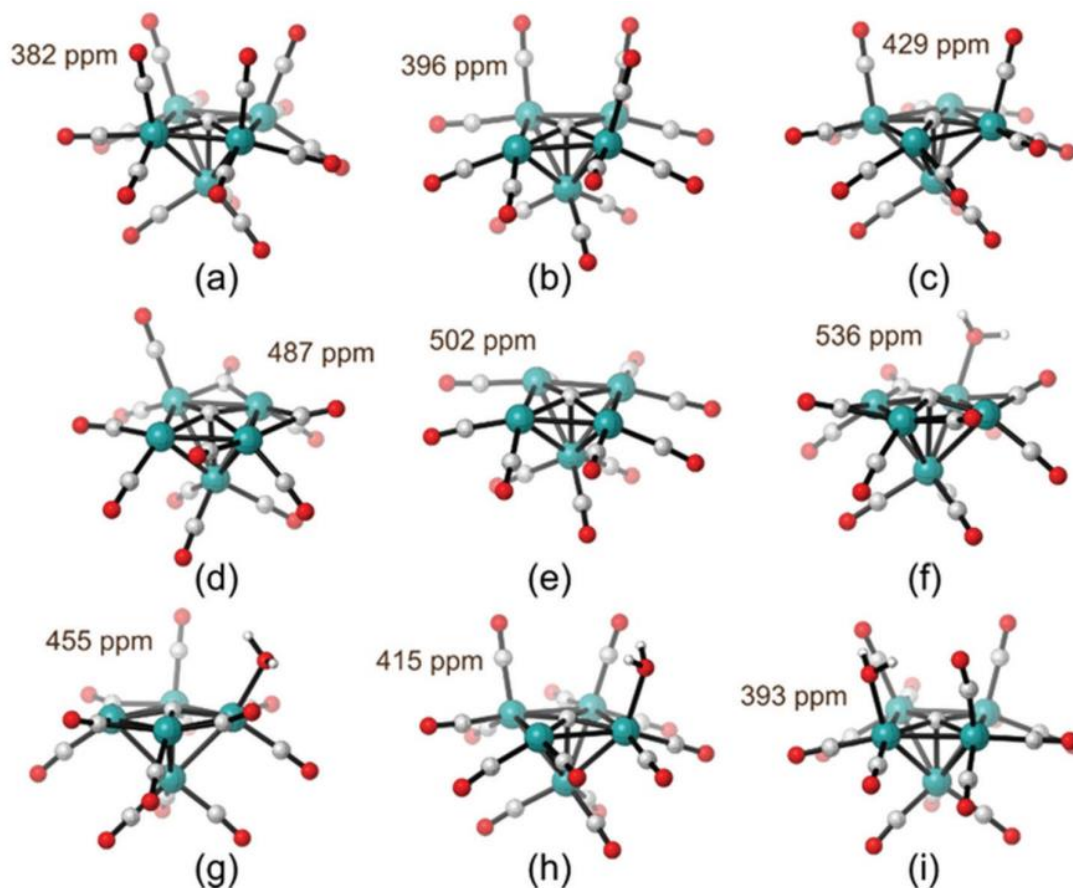


Figura 2.12. Deplasări chimice ^{13}C calculate pentru următorii clusteri model: (a) $[\text{Ru}_5](\text{CO})_4$; (b) $[\text{Ru}_5](\text{CO})_3$; (c) $[\text{Ru}_5](\text{CO})_2$; (d) $[\text{Ru}_5](\text{CO})$; (e) $[\text{Ru}_5]$; (f) $[\text{Ru}_5](\text{OH}_2)$; (g) $[\text{Ru}_5](\text{CO})(\text{OH}_2)$; (h) $[\text{Ru}_5](\text{CO})_2(\text{OH}_2)$; și (i) $[\text{Ru}_5](\text{CO})_3(\text{OH}_2)$.

Calculule DFT-NMR realizate indică, în mod suplimentar, că semnalul de la 360 ppm corespunde fără îndoială unei carburi și nu altor intermediari posibili precum specii de cetiliden (CCO^*), metin (CH^*) sau metiliden (CH_2^*) (vezi **Figura 2.13**).

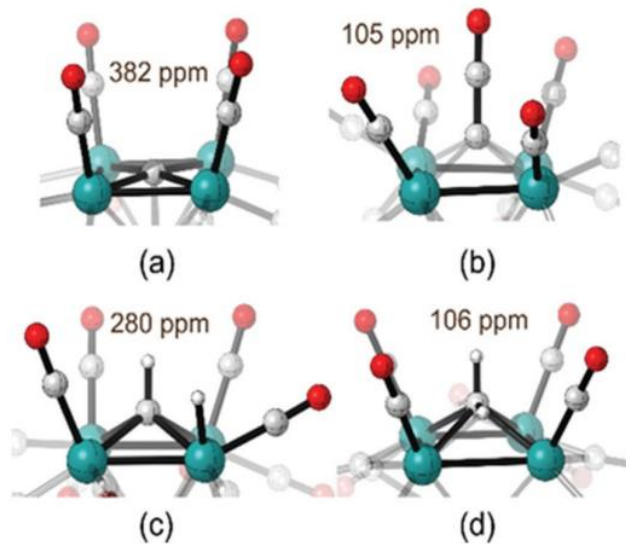


Figura 2.13. Deplasări chimice ¹³C calculate pentru clusterii model: (a) [Ru₅](CO)₄; (b) [Ru₅](CO)₄(CCO); (c) [Ru₅](CO)₄(CH)(H); (d) [Ru₅](CO)₄(CH₂).

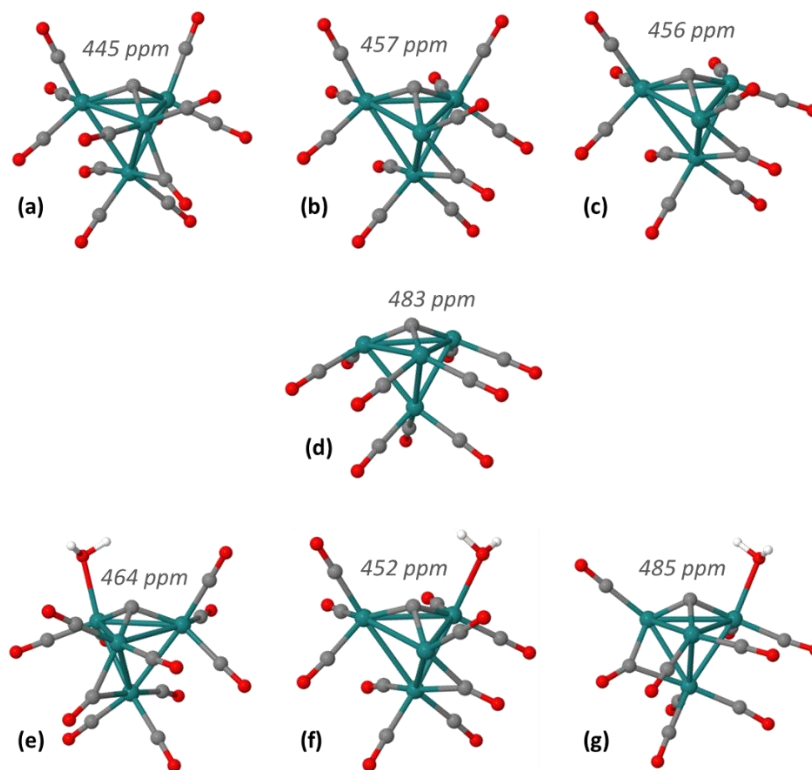


Figura 2.14. Deplasări chimice ¹³C calculate pentru clusterii model: (a) [Ru₄](CO)₃; (b) [Ru₄](CO)₂; (c) [Ru₄](CO); (d) [Ru₄]; (e) [Ru₄](OH₂); (f) [Ru₄](CO)(OH₂); (g) [Ru₄](CO)₂(OH₂).

Au fost, de asemenea, calculate deplasările chimice ale carburilor μ_3 dintr-o serie de clusteri model $[\text{Ru}_4]$ și $[\text{Ru}_6]$, pentru a reproduce situsurile tri-coordonate din NP de Ru_{55} (vezi **Figurile 2.14** și **2.15a,b**). Valorile calculate ale deplasărilor chimice pentru aceste specii de carburi μ_3 sunt întotdeauna peste 433 ppm, considerabil mai mari decât valoarea determinată experimental de 360 ppm. Acest semnal de rezonanță nu poate corespunde unei carburi μ_3 și niciunii intermediar format pe parcursul procesului FTS (vezi **Figura 2.15c-d** și **Figura 2.16**). Luând toate acestea în considerare, putem afirma cu certitudine că semnalul RMN de la 360 ppm este atribuit unei carburi μ_5 .

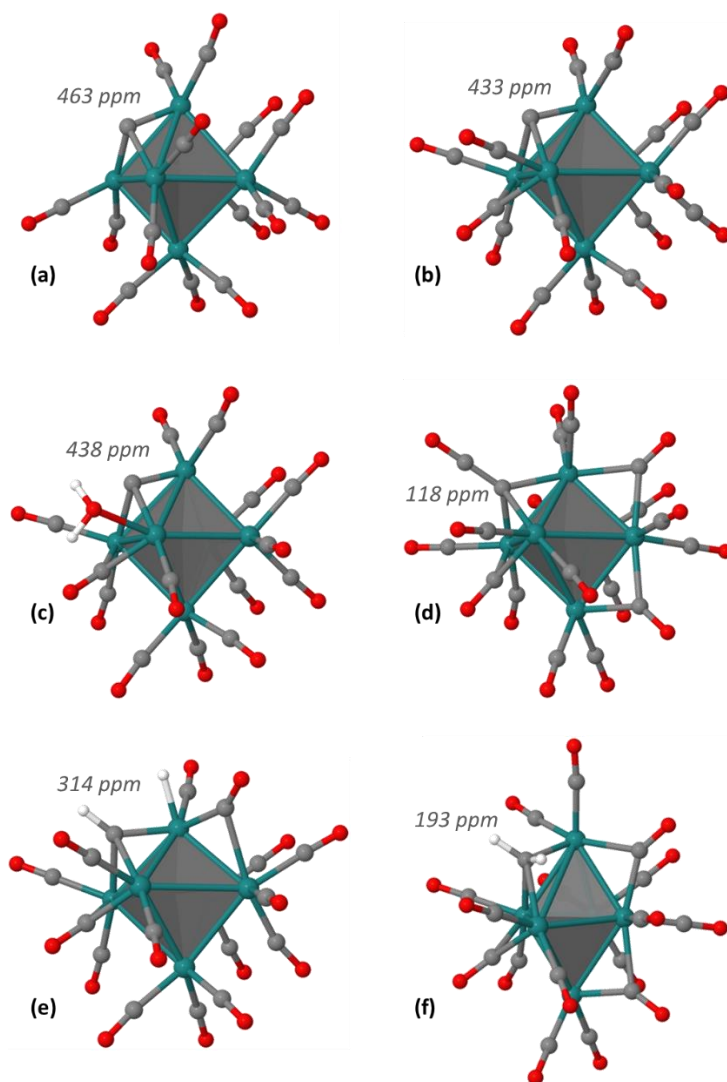


Figura 2.159. Deplasări chimice ¹³C calculate pentru clusterii model: (a) $[\text{Ru}_6]$; (b) $[\text{Ru}_6](\text{CO})$; (c) $[\text{Ru}_6](\text{OH}_2)$; (d) $[\text{Ru}_6](\text{CO})(\text{CCO})$; (e) $[\text{Ru}_6](\text{CO})(\text{CH})(\text{H})$; (f) $[\text{Ru}_6](\text{CO})(\text{CH}_2)$.

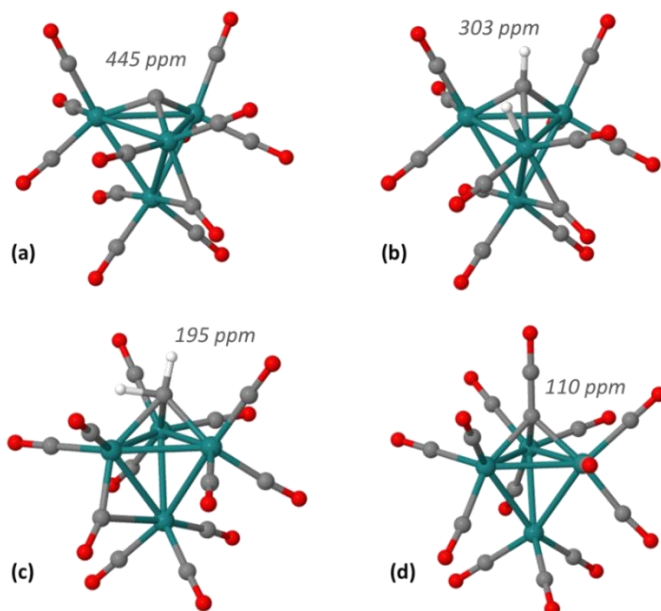


Figura 2.16. Deplasări chimice ^{13}C calculate pentru clusterii model: (a) $[\text{Ru}_4](\text{CO})_3$; (b) $[\text{Ru}_4](\text{CO})_3(\text{CCO})$; (c) $[\text{Ru}_4](\text{CO})_3(\text{CH})(\text{H})$; (d) $[\text{Ru}_4](\text{CO})_3(\text{CH}_2)$.

Carburi ca intermediari în procesul de hidrogenare a CO

Cu toate că acest studiu DFT are ca scop principal investigarea carburilor stabile de pe suprafața RuNPs, contribuie și la evaluarea reactivității speciilor de tip carbură în reacțiile de hidrogenare sau cuplare C-C; carburile ar putea fi intermediari cheie în sinteza Fischer-Tropsch. Pentru anumite specii de carbură μ_5 și μ_3 adsorbite la diferite situsuri ale modelului Ru₅₅ au fost calculate energiile relative ale intermediarilor metilen (CH_2^*) sau cetiliden (CCO^*) și comparate cu cele ale carburilor în care sunt generate (vezi **Figurile 2.17 – 2.20**). Datele obținute subliniază încă o dată stabilitatea crescută a carburilor μ_5 . Carburile μ_3 , dacă se pot forma, sunt cel mai probabil specii tranzitorii pe suprafața nanoparticulelor de ruteniu.

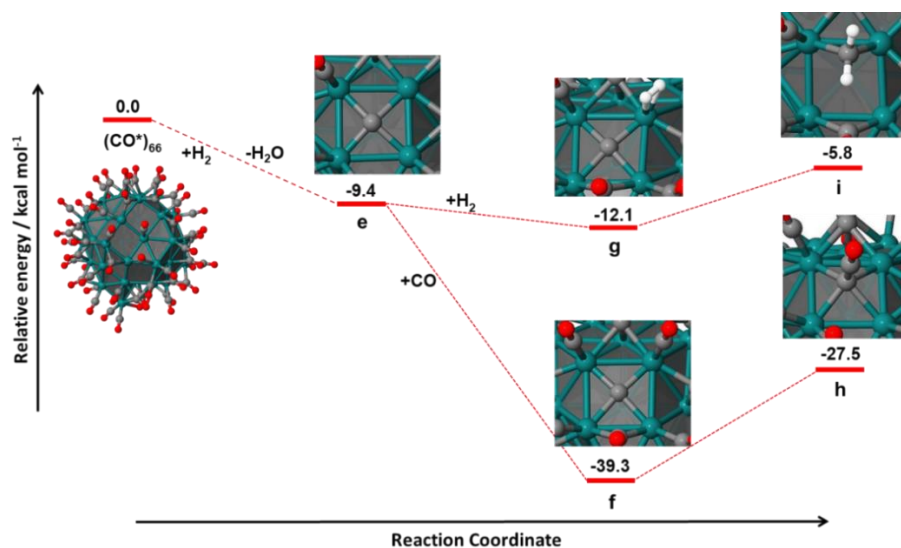


Figura 2.1710. Energii DFT relative pentru o serie de intermediari (**e – i**) formați dintr-o carbură μ_5 prin adiția de H_2 sau cuplări C-C, într-un situs tetra-coordinat de pe fața 101 al nanoclusterului Ru_{55} ; **e** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}C^*$; **f** = $Ru_{66}(CO)^*_{66}C^*$; **g** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}C^*(H_2)^*$; **h** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}(CCO)^*$; **i** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}(CH_2)^*$.

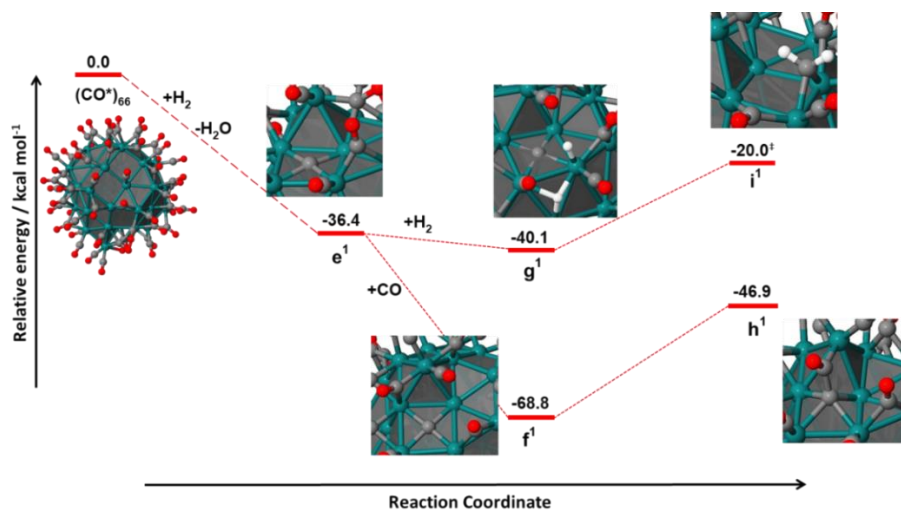


Figura 2.18. Energii DFT relative pentru o serie de intermediari (**e¹ – i¹**) formați dintr-o carbură μ_5 prin adiția de H_2 sau cuplări C-C, la baza unui situs B_5 ; **e¹** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}C^*$; **f¹** = $Ru_{66}(CO)^*_{66}C^*$; **g¹** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}C^*(H_2)^*$; **h¹** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}(CCO)^*$; **i¹** = $Ru_{66}(CO)^*_{65}(CH_2)^*$.

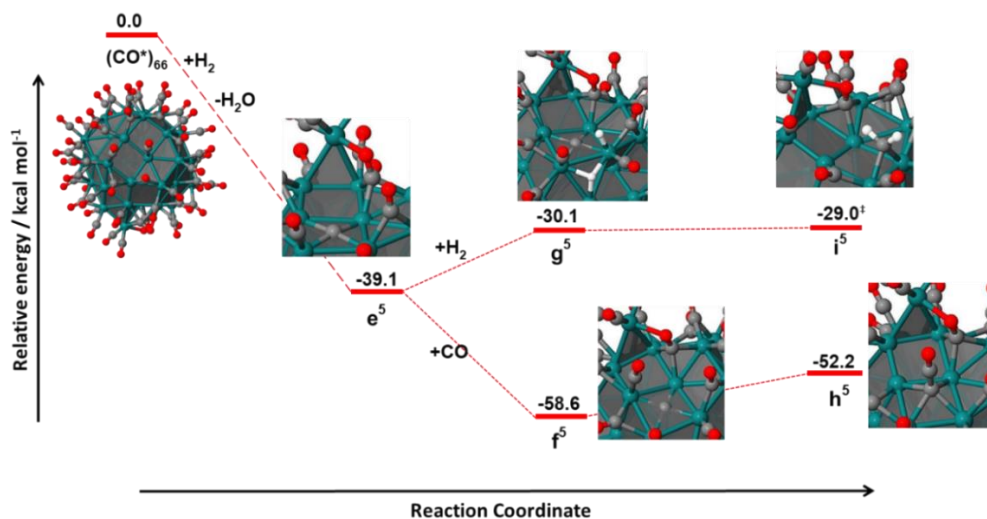


Figura 2.19. Energii DFT relative pentru o serie de intermediari (e^5 – i^5) formați dintr-o carbură μ_5 prin adiția de H_2 sau cuplări C-C, într-un situs tetra-coordinat din apropierea unui complex de suprafață; $e^5 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}\text{C}^*$; $f^5 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{66}\text{C}^*$; $g^5 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}\text{C}^*(\text{H}_2)^*$; $h^5 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}(\text{CCO})^*$; $i^5 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}(\text{CH}_2)^*$.

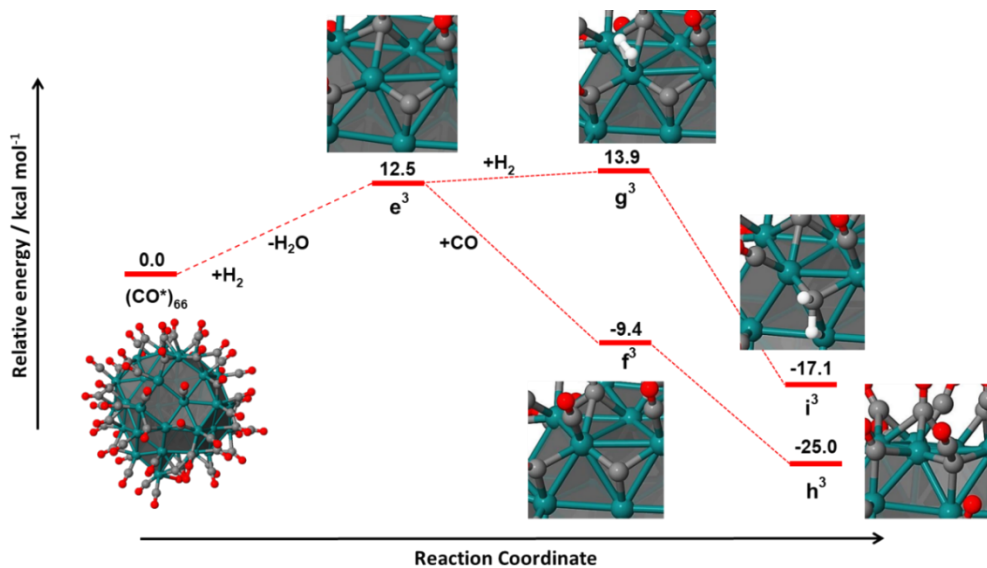


Figure 2.20. Energii DFT relative pentru o serie de intermediari (e^3 – i^3) formați dintr-o carbură μ_3 prin adiția de H_2 sau cuplări C-C, într-un situs tri-coordinat din apropierea unui complex de suprafață; $e^3 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}\text{C}^*$; $f^3 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{66}\text{C}^*$; $g^3 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}\text{C}^*(\text{H}_2)^*$; $h^3 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}(\text{CCO})^*$; $i^3 = \text{Ru}_{66}(\text{CO})^*_{65}(\text{CH}_2)^*$.

2.3 Sumar

Prin realizarea unei investigații teoretice extinse DFT a mecanismelor de reacție privind formarea carburilor, coroborat cu studii experimentale complementare (de exemplu măsurători ^{13}C -RMN în stare solidă) și calcule DFT-NMR, studiul de față a relevat obținerea în condiții blânde, de carburi stabile în situsurile de la suprafața RuNPs de dimensiuni reduse, pe parcursul procesului de hidrogenare a CO.

Rezultatele prezentate în acest capitol au fost diseminate prin publicarea unui articol științific:

A combined theoretical/experimental study highlighting the formation of carbides on Ru nanoparticles during CO hydrogenation

I.-T. Moraru*, L. M. Martínez-Prieto*, Y. Coppel, B. Chaudret, L. Cusinato, I. del Rosal and R. Poteau*, *Nanoscale*, 2021, **13**, 6902–6915.

2.4 Bibliografie selectivă

- (1) L. Cusinato, I. del Rosal and R. Poteau, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 378.
- (2) Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I Chorkendorff, J. K. Nørskov and T. F. Jaramillo, *Science*, 2017, **355**, 146.
- (3) J. A. Trindell, Z. Duan, G. Henkelman and R. M. Crooks, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 814.
- (4) T. Wang, X. Cui, K. T. Winther, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard and J. K. Nørskov, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 6290.
- (5) B. Hammer and J. K. Nørskov, *Adv. Catal.*, 2000, **45**, 71.
- (6) J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl and C. H. Christensen, *Nature Chem.*, 2009, **1**, 37.
- (7) I. del Rosal, M. Mercy, I. C. Gerber and R. Poteau, *ACS Nano*, 2013, **7**, 9823.
- (8) P. Serp and K. Philippot (Eds), *Nanomaterials in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2012**.
- (9) K. Philippot and A. Roucoux (Eds), *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, **2021**.
- (10) L. M. Martínez-Prieto, S. Carencó, C. H. Wu, E. Bonnefille, S. Axnanda, Z. Liu, P. F. Fazzini, K. Philippot, M. Salmeron and B Chaudret, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3160.
- (11) W. Chen, T. Lin, Y. Dai, Y. An, F. Yu, L. Zhong, S. Li and Y. Sun, *Catal. Today*, 2018, **311**, 8.
- (12) E. Iglesia and D. Hibbitts, *J. Catal.*, 2022, **405**, 614.
- (13) R. A. van Santen and A. J. Markvoort, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 3384.
- (14) I. A. W. Filot, B. Zijlstra, R. J. P. Broos, W. Chen, R. Pestman and E. J. M. Hensen, *Faraday Discuss.*, 2017, **197**, 153.
- (15) E. de Smit and B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2758.
- (16) K. Xu, B. Sun, J. Lin, W. Wen, Y. Pei, S. Yan, M. Qiao, X. Zhang and B. Zong, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5783.
- (17) T. A. Wezendonk, X. Sun, A. I. Dugulan, A. J. F. van Hoof, E. J. M. Hensen, F. Kapteijn and J. Gascon, *J. Catal.*, 2018, **362**, 106.
- (18) R. J. P. Broos, B. Zijlstra, I. A. W. Filot and E. J. M. Hensen, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 9929.
- (19) A. Y Khodakov, W. Chu and P. Fongarland, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1692.
- (20) J. X. Liu, H. Y. Su, D. P. Sun, B. Y Zhang and W. X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16284.
- (21) B. Zijlstra, R. J. P. Broos, W. Chen, G. L. Bezemer, I. A. W. Filot and E. J. M. Hensen, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 9376.
- (22) R. Zhang, L. Kang, H. Liu, B. Wang, D. Li and M. Fan, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, **269**, 118847.
- (23) X.-Y. Quek, I. A. W. Filot, R. Pestman, R. A. van Santen, V. Petkov and E. J. M. Hensen, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6005.

- (24) J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang and Y. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2565.
- (25) I. A. W. Filot, R. A. van Santen and E. J. M. Hensen, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 3129.
- (26) L. Foppa, C. Copéret and A. Comas-Vives, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 16655.
- (27) L. Foppa, M. Iannuzzi, C. Copéret and A. Comas-Vives, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 6983.
- (28) L. Foppa, M. Iannuzzi, C. Copéret and A. Comas-Vives, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 6571.
- (29) M. R. Axet and K. Philippot, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 1085.
- (30) F. Anya and D. Resasco, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 4433.
- (31) S. Shetty, A. P. J. Jansen and R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12874.
- (32) S. Shetty and R. A. van Santen, *Catal. Today*, 2011, **171**, 168.
- (33) P. Zhao, Y. He, D.-B. Cao, H. Xiang, H. Jiao, Y. Yang, Y.-W. Li and X.-D. Wen, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 6508.
- (34) I. M. Ciobica and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 3808.
- (35) L. Cusinato, L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. del Rosal and R. Poteau, *Nanoscale*, 2016, **8**, 10974.
- (36) B. T. Loveless, C. Buda, M. Neurock and E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6107.
- (37) J. Liu, D. Hibbitts and E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 11789.

Capitolul 3

Nanoparticule de ruteniu decorate cu liganzi de amine anorganice: perspective DFT.

3.1 Introducere și date bibliografice

Acest scurt capitol redă rezultate parțiale asupra posibilității de decorare a RuNPs de dimensiuni reduse (diametru de cca. 1 nm) cu liganzi anorganici de suprafață precum molecula de hexametildisilazan (HMDS). Deși aminele organice sunt cunoscute de mult timp pentru proprietățile lor de capare a RuNPs,¹ nu au fost raportate studii privind funcționalizarea nanoclusterilor de Ru cu analogi mai grei ai aminelor.

Chimia suprafețelor nanoparticulelor metalice (MNPs) este un domeniu în curs de dezvoltare,¹ datorită complexității sale, dar și numărului crescut de specii moleculare care pot fi utilizate ca agenți de capare. Liganzii de suprafață induc protecție sterică pentru MNPs dar în același timp natura speciilor adsorbite la suprafața nanoparticulelor poate modula proprietățile catalitice ale acestora,²⁻⁴ fie prin creșterea activității lor și/sau a selectivității, fie prin inhibarea efectului catalitic.⁵

Dezvoltarea de noi nanocatalizatori cu eficiență mărită, decorați cu noi liganzi de suprafață, reprezintă o provocare pentru comunitatea științifică preocupată de acest domeniu. Totuși, utilizarea de metode computaționale dedicate, realizate în paralel cu studiile experimentale, poate ușura semnificativ eforturile practice de obținere a acestor materiale.⁶⁻¹³

În secțiunea următoare sunt prezentate date DFT preliminare privind design-ul rațional de nanocatalizatori pe bază de ruteniu decorați cu liganzi HDMS. Aceste specii au fost deja utilizate pentru funcționalizarea suprafețelor nanoparticulelor de fier dar, până în momentul de față, influența acestora asupra proprietăților de suprafață a omologilor de Ru nu a fost testată.

3.2 Contribuții originale

Calculule DFT realizate asupra unui nanocluster model de tipul Ru₅₅, atât în prezența cât și în absența hidrurilor de suprafață, au contribuit la evaluarea adsorbției ligandului HMDS la diferite situsuri active de pe suprafața nanoparticulei metalice. Energiile de adsorbție a HMDS au fost în mod sistematic comparate cu cele ale unor agenți de capare cunoscuți (un ligand de referință pentru acest studiu a fost omologul organic di(*t*-butil)amina – DTBA) (**Figura 3.1**).

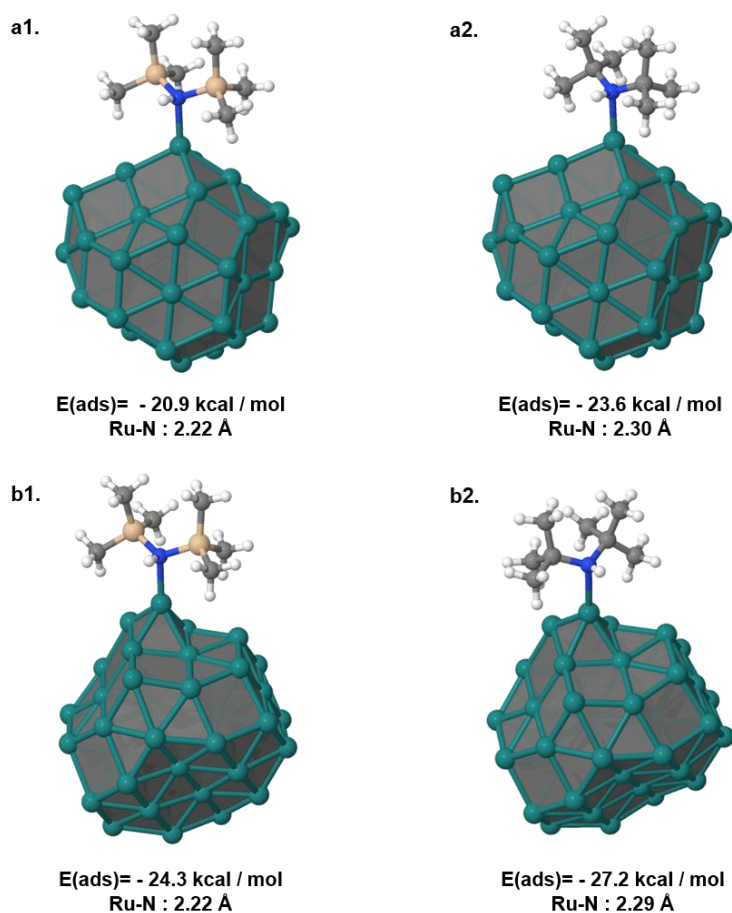


Figura 3.1. Structurile optimizate ale nanoclusterului Ru₅₅ decorat cu **(a1)** HMDS – adsorbit la un atom de tip *corner* (situsul *corner site-1* din **Tabelul 3.1**); **(b1)** DTBA – adsorbit la același situs activ de tip *corner*; **(a2)** HMDS – adsorbit la un situs apical (*tip atom* din **Tabelul 3.1**); **(b2)** DTBA - adsorbit la același situs apical.

Energiile de adsorbție ale ligandului DTBA sunt puțin mai mari (cca. 3 kcal mol⁻¹) în valori absolute, față de cele calculate pentru HMDS. Rezultatul este unul neașteptat, luând în considerare faptul că distanțele Ru-N sunt mai scurte în cazul RuNPs funcționalizate cu HMDS (vezi **Figura 3.1**). O posibilă explicație a acestei contradicții este datorată (cel puțin într-o oarecare măsură) consumului energetic impus de coordinarea acestor molecule anorganice la suprafața de ruteniu (ca urmare a modificării geometriei lor).

A fost evaluată energia de adsorbție a HMDS în diferite situsuri active de la suprafața nanoclusterului model Ru₅₅ (vezi **Tabelul 3.1**). Ca tendință generală, tăria de adsorbție scade de la situsuri de tip colț (*corner*) la situsuri de tip muchii (*edge*), și prezintă cele mai scăzute valori în cazul situsurilor de la nivelul teraselor planare.

Tabelul 3.1. Energiile de adsorbție ale ligandului HMDS calculate pentru diferite situsuri active de pe suprafața nanoclusterului Ru₅₅. Sunt prezentate și distanțele de echilibru Ru-N de la nivelul suprafeței. Deoarece au fost luate în considerare mai multe situsuri active de același tip, acestea au fost denumite *site-1*, *site-2* etc. pentru a putea fi diferențiate.

Tipul situsului activ	Energie de adsorbție (kcal mol ⁻¹)	Lungimea legăturii Ru-N (Å)
<i>tip atom</i>	-24.3	2.22
<i>corner – site 1</i>	-20.8	2.22
<i>corner – site 2</i>	-21.5	2.23
<i>corner – site 3</i>	-19.9	2.24
<i>corner – site 4</i>	-19.6	2.25
<i>edge – site 1</i>	-14.5	2.27
<i>edge – site 2</i>	-10.3	2.33
<i>flat terrace</i>	-5.6	2.52

În continuare au fost calculate energiile de adsorbție ale HMDS la diferite situsuri de pe suprafața NP model $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}$ (**Figura 3.2**), care reprezintă un model mai realist decât nanoclusterul pur metalic Ru_{55} (RuNPs sintetizate prin metode organometalice prezintă cantități semnificative de hidruri adsorbite pe suprafață). S-a observat că energia de adsorbție a HMDS pe modelul $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}$ este, în toate cazurile, mai scăzută cu 7-8 kcal mol⁻¹ decât în cazul modelului pur metalic Ru_{55} .

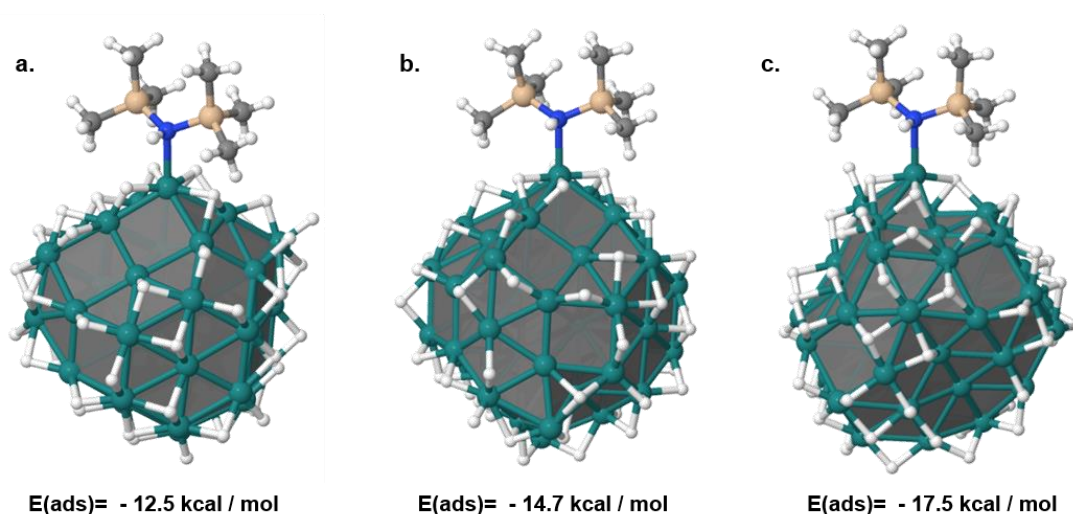


Figura 3.2. Structurile optimizate ale unor nanoclusteri model $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}(\text{HMDS})^*$ cu HMDS coordonat în situsurile: (a) *corner site - 1*; (b) *corner site - 2*; (c) atom apical - *tip atom site* împreună cu energiile de adsorbție a HMDS calculate

Pentru a reproduce cât mai fidel acoperirea de suprafață a RuNPs obținute experimental, s-a evaluat coordinarea simultană a mai multor liganzi HMDS, atât în cazul nanoclusterilor pur metalici cât și a celor care prezintă hidruri de suprafață (**Figura 3.3**). Energia medie de adsorbție a HMDS este de cca. -18 kcal mol⁻¹ în cazul modelului $\text{Ru}_{55}(\text{HMDS})^*_7$, dar are valori semnificativ mai mici (în valoare absolută) pentru nanoclusterul $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}(\text{HMDS})^*_7$.

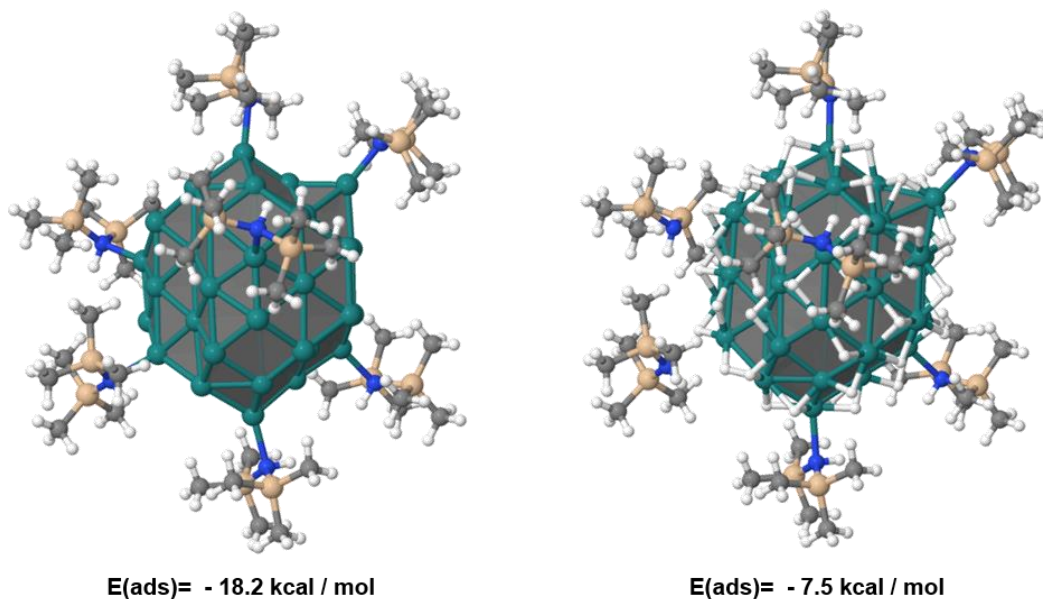


Figura 3.3. Structurile optimizate ale NP model $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}(\text{HMDS})^*_7$ (*stânga*) și $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}(\text{HMDS})^*_7$ (*dreapta*) împreună cu energiile medii de adsorbție ale HMDS

O posibilă explicație a tăriei scăzute de adsorbție a HMDS observată pentru $\text{Ru}_{55}\text{H}^*_{52}(\text{HMDS})^*_7$ se datorează unei supraestimări a raportului HMDS/Ru(atom de suprafață) în modelul utilizat comparativ cu realitatea. Prin urmare, pentru continuarea studiului de față vor fi analizate nanoparticule de ruteniu decorate cu mai puțini liganzi HMDS precum și modele care implică co-adsorbția unui număr redus de specii H^* . Vor fi realizate calcule de tipul „*ab-initio thermodynamics*” în vederea stabilirii unui raport real al speciilor HMDS* și H^* adsorbite.

3.3 Sumar

Utilizând metode DFT, a fost realizat un studiu privind funcționalizarea unor nanoparticule model de tip Ru₅₅. Energiile de adsorbție scăzute ale HMDS comparativ cu cele ale unor „liganzi de capare” cunoscuți (carbene heterociclice sau fosfine), combinate cu volumul crescut al acestor noi liganzi, pot modula chimia suprafețelor nanoparticulelor de ruteniu. Se preconizează că la nivelul suprafețelor nanoclusterilor de ruteniu decorați cu liganzi de suprafață HMDS, se pot adsorbi cantități mari de hidruri. Aceste materiale au potențial ridicat pentru utilizare în procese catalitice de tipul reacțiilor de hidrogenare sau de generare de hidrogen molecular.

3.4 Bibliografie selectivă

- (1) L. M. Martínez-Prieto and B. Chaudret, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 376.
- (2) S. Kunz, *Top. Catal.*, 2016, **59**, 1671.
- (3) P. Lara and L. M. Martínez-Prieto, *Catalysts*, 2021, **11**, 1210.
- (4) A. García-Zaragoza, C. Cerezo-Navarrete, A. Mollar-Cuni, P. Oña-Burgos, J. A. Mata, A. Corma and L. M. Martínez-Prieto, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 1257.
- (5) E. Bonnefille, F. Novio, T. Gutmann, R. Poteau, P. Lecante, J.-C. Jumas, K. Philippot and B. Chaudret, *Nanoscale*, 2014, **6**, 9806.
- (6) L. Cusinato, I. del Rosal and R. Poteau, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 378.
- (7) Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I Chorkendorff, J. K. Nørskov and T. F. Jaramillo, *Science*, 2017, **355**, 146.
- (8) J. A. Trindell, Z. Duan, G. Henkelman and R. M. Crooks, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 814.
- (9) T. Wang, X. Cui, K. T. Winther, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard and J. K. Nørskov, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 6290.
- (10) B. Hammer and J. K. Nørskov, *Adv. Catal.*, 2000, **45**, 71.
- (11) J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl and C. H. Christensen, *Nature Chem.*, 2009, **1**, 37.
- (12) I. del Rosal, M. Mercy, I. C. Gerber and R. Poteau, *ACS Nano*, 2013, **7**, 9823.
- (13) M. A. Ortuño and Núria López, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 5173.

Concluzii generale

Teza de doctorat cu titlul *“From molecular inorganic species to organometallic nanoparticles: a DFT journey”* (De la specii moleculare anorganice la nanoparticule organometallice: un studiu DFT) prezintă rezultatele obținute în cele două direcții de cercetare abordate și anume în studiul DFT al sistemelor moleculare a derivaților organici și anorganici din clasa aminelor și a eterilor, cu accent pe formarea legăturii chimice (capitolul 1) și respectiv chimismul suprafețelor nanoparticulelor de ruteniu de mici dimensiuni (capitolul 2) cu accent pe formarea carburilor în timpul procesului de hidrogenare al CO. Coroborând rezultatele primelor două linii de cercetare a rezultat un al treilea capitol care prezintă date preliminare referitoare la funcționalizarea nanoclusterilor de ruteniu cu liganzi de tip silil-amină.

Primul capitol prezintă un studiu computational comprehensiv asupra unor concepte fundamentale referitoare la natura legăturii chimice în amine și eteri și analogii grei ai acestora. În urma analizei unui număr însemnat de sisteme moleculare conținând unități de tipul E-O-E sau E₃N (E = C, Si, Ge, Sn), prezentul studiu dezvoltă un model general privind natura legăturii chimice în sistemele menționate. Acest model ia în considerare atât efectele hiperconjugative atractive de tip $[LP(Y) \rightarrow \sigma^*(E-X)]$ și donările $LP(Y) \rightarrow d(E)$ cât și efectele repulsive [repulsii Pauli de tip $LP(Y) \cdots \sigma(E-X)$ (Y = O sau N; X = H, C, O, F sau Cl)], pentru a descrie deviațiile de la legătura covalentă clasică. Maximizarea diferențelor energetice între atracțiile și repulsiile din omologii grei ai aminelor și eterilor explică nu numai geometriile lor specifice, dar și contrastele structurale dintre sistemele organice și omologii lor anorganici. Un alt rezultat important este cel referitor la participarea interacțiunilor $LP(Y) \rightarrow d(E)$ (Y = O sau N) la stabilizarea legăturilor chimice; până la acest studiu efectul $p \rightarrow d$ a fost tratat ca artefact computațional (rezultat din funcțiile de polarizare ale setului de bază). Prezentul studiu evidențiază rolul celor două perechi de electroni neparticipante de pe atomul de oxigen. Astfel în timp ce perechea de electroni neparticipanți mixtă s/p constituie principala cauză pentru angularizarea unităților E-O-E, perechea de electroni neparticipanți de caracter orbital p pur este responsabilă de scurtarea lungimilor legăturilor E-O din omologii anorganici.

Rezultatele prezentate în capitolul doi contribuie la elucidarea mecanismelor de formare a unor carburi stabile pe suprafața nanoparticulelor de ruteniu de mici dimensiuni. Studiile DFT, privind mecanismele complex de formare a carburilor, au fost realizate pe modelele de nanocluster de tip R_{55} (realistice din punct de vedere al dimensiunii, structurii și compoziției suprafeței). Acestea subliniază faptul că, în prezența apei, formarea de carburi de ruteniu de tip μ_5 este puternic exotermă. În plus, aceste reacții se desfășoară cu o energie de activare rezonabilă, în orice situs de tip μ_4 de pe suprafața nanoparticulelor de ruteniu. Pe de altă parte, formarea unor carburi de tip μ_3 s-ar putea realiza într-un proces endotermic cu o barieră energetică mare. Rezultatele obținute din calculele DFT au fost confirmate experimental, prin realizarea unui studiu ^{13}C -RMN asupra unor sisteme nanometrice similare, de un grup de colaboratori de la INSA Toulouse. Datele RMN calculate prin metode computaționale sunt în bun acord cu cele obținute experimental, ambele relevând un semnal de rezonanță la cca. 360 ppm, corespunzând unei specii tip carbură μ_5 , și nu a unei specii de tip μ_3 sau a unui alt intermediar format în procesul de hidrogenare CO. Un alt rezultat interesant este cel care sugerează formarea unor carburi de suprafață foarte stabile, tip μ_6 , specii care nu au mai fost raportate până în prezent pentru nanoparticule de ruteniu, dar care sunt des întâlnite în cazul clusterilor moleculari ai ruteniului. De asemenea s-a evidențiat la suprafața nanoparticulei prezența unui complex de ruteniu pseudo-octaedric, care prezintă o conexiune μ -Ru cu restul structurii Ru_{54} .

Ultimul capitol prezintă posibilități de funcționalizare a nanoclusterilor de ruteniu cu liganzi silil-aminici. Datele preliminare obținute sunt încurajatoare pentru obținerea unor nanoparticule de ruteniu funcționalizate cu liganzi de tip hexametildisilazan (HMDS). Creșterea efectului steric indus de liganzii de tip HMDS poate contribui pe de o parte la o stabilizare a nanostructurilor dar și la o absorbție mai scăzută a HMDS comparativ cu speciile carbenice NHC sau fosfinice, facilitând adsorbția reversibilă la suprafața nanostructurii și creșterea co-absorbției hidrurilor. Nu în ultimul rând, nanoparticulele de ruteniu de mici dimensiuni funcționalizate cu liganzi HMDS pot prezenta eficiență catalitică în procesele de hidrogenare catalitică sau în reacțiile de tip „hydrogen evolution”.

Listă de publicații

Articole științifice pe tema tezei de doctorat

1. *Offsets between Hyperconjugations, $p \rightarrow d$ Donations and Pauli Repulsions Impact the Bonding of E–O–E Systems. Case study on Elements of Group 14*
I.-T. Moraru*, F. Teleanu, L. Silaghi-Dumitrescu and G Nemes*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 13217. (IF: 3.945)
2. *A Combined Theoretical/Experimental Study Highlighting the Formation of Carbides on Ru Nanoparticles during CO Hydrogenation*
I.-T. Moraru*, L. M. Martínez-Prieto*, Y. Coppel, B. Chaudret, L. Cusinato, I. del Rosal and R. Poteau*, *Nanoscale*, 2021, **13**, 6902. (IF: 8.307)
3. *Theoretical Insights into the Structural Differences between Organic and Inorganic Amines/Ethers.*
I.-T. Moraru*, F. Teleanu and G Nemes*, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 8246. (IF: 2.944)
4. *Bridging a Knowledge Gap from Siloxanes to Germoxanes and Stannoxanes. A Theoretical Natural Bond Orbital Study*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar and G Nemes *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 2515. (IF: 2.944)

Articole științifice rezultate prin implicarea în alte proiecte

5. *Novel Coordination Compounds Featuring 9-Chloro-9-Phosphaalkenylchloro-9-Germafluorene Ligands*
N. Deak, R. Septelean, L. Buta, **I.-T. Moraru**, I. A. Cretoiu, A. Soran and G. Nemes, *Polyhedron*, 2022, **221**, 115866. (IF: 2.975)
6. *Unexpected Helical Supramolecular Assembly of a Simple Achiral Acetamide Tecton Generates Selective Water Channels*
D. Dumitrescu, J. Rull-Barrull, A. Martin, N. Masquelez, M. Polentarutti, A. Heroux, N. Demitri, G. Biais, **I.-T. Moraru**, R. Poteau, M. Amblard, A. Krajnc, G. Mali, Y.-M. Legrand, A. van der Lee and B. Legrand, *Chem. Eur. J.*, 2022, **28**, e202200383. (IF: 5.020)
7. *The Modulation of 9-Chloro-9-Phosphaalkenylchloro-9-Germafluorene Reactivity through Organolithium Reagents*
L. Buta, R. Septelean, A. Soran, I. A. Aghion, **I.-T. Moraru** and G. Nemes, *Polyhedron*, 2021, **210**, 115505. (IF: 2.975)

8. *Solid-State and Theoretical Investigations of Some Banister-Type Macrocycles with 2, 2'-Aldoxime-1, 1'-Biphenyl Units*,
I. Stroia, **I.-T. Moraru**, M. Miclăuș, I. Grosu, C. Lar, I. G. Grosu and A. Terec, *Front. Chem.*, 2021, **9**, 750418. (IF: 5.545)
9. *Mo thio and Oxo-thio Molecular Complexes Film as Self-healing Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Evolution on 2D Materials*
J. Barros Barbosa, P. L. Taberna, V. Bourdon, I. C. Gerber, R. Poteau, A. Balocchi, X. Marie, J. Esvan, P. Puech, A. Barnabé, L. Da Gama Fernandes Vieira, **I.-T. Moraru** and J. Y. Chane-Ching, *Appl. Catal. B*, 2020, **278**, 119288. (IF: 24.319)
10. *Synthesis and Characterization of a Novel Bis-Sulfoxide and Its Evaluation as a Ligand in p-Block Chemistry*
N. Deak, O. Thillaye du Boullay, S. Mallet-Ladeira, I.-T. Moraru, D. Madec and G. Nemes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, **2020**, 3729. (IF: 2.551)
11. *Oxidation of sp^2 versus sp^3 Phosphorus Atom in 1, 3-Diphosphapropenes. a DFT Study*
I.-T. Moraru, R. Septelean and G. Nemes, *Rev. Roum. Chim.*, 2020, **65**, 747. (IF: 0.410)
12. *New Stable 2,3-Dichloro,1,3-Diphosphapropenes; Synthesis and Characterization*
R. Septelean, A. Muresan, A. Soran, **I.-T. Moraru** and G. Nemes, *Rev. Roum. Chim.*, 2020, **65**, 579. (IF: 0.410)
13. *New stable 3,1-Germaphosphapropenes. Synthesis and Structural Characterization*
L. Buta, R. Septelean, **I.-T. Moraru**, A. Soran, L. Silaghi-Dumitrescu and G. Nemes, *Inorg. Chim. Acta*, 2019, **486**, 648. (IF: 3.118)
14. *A Non-Symmetric Sulfur-Based O,C,O-Chelating Pincer Ligand Leading to Chiral Germylene and Stannylene*
N. Deak, O. T. du Boullay, **I.-T. Moraru**, S. Mallet-Ladeira, D. Madec and G. Nemes, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 2399. (IF: 4.569)
15. *A DFT Investigation of a Polycyclic Stannylene Model; Structural Characterization and Stability Assessment*
I.-T. Moraru and G. Nemes, *Studia UBB Chemia*, 2019, **64**, 435. (IF: 0.558)
16. *Palladium and Ruthenium Derivatives Stabilised by Bis-sulfone Ligand*
N. Deak, R. Septelean, **I.-T. Moraru**, S. Mallet-Ladeira, D. Madec, and G. Nemes, *Studia UBB Chemia*, 2018, **63**, 105. (IF: 0.558)

17. *Computational and Experimental Investigation of Phosphaalkenyl Germynes from Donor-Acceptor Perspective*
R. Septelean¹, **I.-T. Moraru**¹, T.-G. Kocsor, N. Deak, N. Saffon-Merceron, A. Castel and G. Nemes, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **475**, 112. (IF: 3.118)
18. *Reactivity of Bis(sulfonyl)O,C,O-Chelated Metallylenes in Cycloaddition with ortho-Benzoquinone: an Experimental and Computational Study*
N. Deak, **I.-T. Moraru**, N. Saffon-Merceron, D. Madec and G. Nemes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 4214. (IF: 2.551)
19. *Residential, Soil and Water Radon Surveys in North-Western Part of Romania*
A. Cucuș (Dinu), B. Papp, T. Dicu, M. Moldovan, D. B. Burghele, **I.-T. Moraru**, A. Tențer and C. Cosma, *J. Environ. Radioact.*, 2017, **166**, 412. (IF: 2.655)

Comunicări prezentate la conferințe în domeniu

Prezentări orale

1. *Evaluating the Aromatic Character of Benzene-like Inorganic Compounds by Means of Theoretical Calculations*
A.-C. Tomuț, **I.-T. Moraru**, XVIII International Conference Students for Students, **6-10 April 2022**, Cluj-Napoca, **Romania**
2. *Oligomers of Inorganic Ethers. A DFT Study*
F. Teleanu, **I.-T. Moraru**, G. Nemes, XVI International Conference Students for Students, **2-6 April 2019**, Cluj-Napoca, Romania.
3. *On the Possible Presence of Carbides in the Fischer-Tropsch Process Catalyzed by Ruthenium Nanoparticles: a DFT Study*
I.-T. Moraru, L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. del Rosal, R. Poteau, *Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry- MOLMOD*, **28-30 October 2018**, Cluj-Napoca, Romania.
4. *Towards a Comprehensive Overview of E-O and E-N Chemical Bondings (E = Si, Ge, Sn) in Neutral and Cationic Species; a DFT Case Study*
I.-T. Moraru, F. Teleanu, G. Nemes, A XXXV-a Conferință Națională de Chimie, **2-5 October 2018**, Calimănești-Căciulata, Romania.

5. *Relația dintre Hiperconjugare și Planaritate – Un Studiu DFT al Aminelor Anorganice și Compușilor Izoelectronici*
F. Teleanu, **I.-T. Moraru**, G. Nemes, *Sesiunea de Comunicări Științifice a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, 29-30 June 2018*, Iași, Romania.
6. *A Theoretical Investigation of Electronic Interactions in Inorganic Amines and Isoelectronic Compounds with Silicon, Germanium and Tin*
F. Teleanu, **I.-T. Moraru**, G. Nemes, *Sesiunea de Comunicări Științifice Studențești, 25-26 May 2018*, București, Romania.
7. *A DFT Study Concerning the Structural Features of Amines' and Ethers' Heavier Analogues with Silicon, Germanium and Tin*
F. Teleanu, **I.-T. Moraru**, G. Nemes, *XV International Conference Students for Students, 18-22 April 2018*, Cluj-Napoca, Romania.
8. *Theoretical Modeling of the Fischer-Tropsch Synthesis Catalyzed by Small Ruthenium Nanoparticles: First Steps*
L. Cusinato, **I.-T. Moraru**, L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. del Rosal, R. Poteau, *Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry- MOLMOD, 13-15 November 2016*, Cluj-Napoca, Romania.
9. *Investigating the Structure of Siloxanic, Germoxanic and Stannoxanic Species. A NBO Approach*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar, G. Nemeș, *Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry- MOLMOD, 13-15 November 2016*, Cluj-Napoca, Romania.
10. *Understanding the Structure of Siloxanic, Germoxanic and Stannoxanic Species*
I.-T. Moraru, G. Nemeș, *MatCatNet Conference "From Molecules to Functionalised Materials", 3-5 September 2016*, Ohrid, North Macedonia.
11. *Assessing Chemical Bonding in Disiloxanic, Digermoxanic and Distannoxanic Species*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar, G. Nemes, *Young Researchers' Interactional Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 12-14 May 2016*, Cluj-Napoca, Romania.
12. *Hyperconjugative Interactions within Trisiloxanic, Trigermoxanic and Tristannoxanic Derivatives*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar, G. Nemes, *XIIIth International Conference Students for Students, 13-17 April 2016*, Cluj-Napoca, Romania.
13. *Rationalizing the Structural Behaviour of Some Oxanes Containing Group 14 Elements Using Theoretical Calculations*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar, *MatCatNet Conference "From Molecules to Functionalised Materials", 17-21 September 2015*, Ohrid, North Macedonia.

Postere

1. *Towards a Unitary Description of E-O and E-N Bonds (E = Si, Ge, Sn); from Inorganic Ethers to Amines and Isoelectronic Species*
I.-T. Moraru, F. Teleanu, G. Nemes, *Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry - MOLMOD, 28-30 October 2018*, Cluj-Napoca, Romania.
2. *Correlations between Number of Electrons and Structural Features of Neutral and Ionic (ER₃)₃Z Species (E = B, C; E = Si, Ge, Sn; R = H, Me)*
F. Teleanu, **I.-T. Moraru**, G. Nemes, *The XXXV-th National Chemistry Conference, 2-5 October 2018*, Calimănești-Căciulata, Romania.
3. *Assessment of the E-O, E-N and E-B Chemical Bonding (E = Si, Ge, Sn) in Neutral and Cationic Derivatives*
I.-T. Moraru, F. Teleanu, R. Septelean, G. Nemes, *Young Researchers' Interactional Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 3-5 May 2018*, Budapest, Hungary.
4. *New Insights Regarding Chemical Bonding within Heavier Analogues of Ethers: Siloxanes, Germoxanes and Stannoxanes*
I.-T. Moraru, G. Nemes, *11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), 27 August – 1 September 2017*, München, Germany.
5. *Towards New Germaphosphaalkenyl Derivatives*
L. Buta, **I.-T. Moraru**, G. Nemes, L. Silaghi-Dumitrescu, *European Workshop on Phosphorus Chemistry - EWPC 14/2017, 20-22 March 2017*, Cluj-Napoca, Romania.
6. *A Comprehensive NBO Study Regarding the Bond Formation in Siloxanes, Germoxanes and Stannoxanes*
I.-T. Moraru, G. Nemeș, *A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie, 4-7 October 2016*, Calimănești-Căciulata, Romania.
7. *Discussing the Nature of the Chemical Bonding in Group 14 Acyclic Oxanes through DFT Calculations*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar, *XIIth International Conference Students for Students, 22-26 April 2015*, Cluj-Napoca, Romania.
8. *Assessment of Structural Features of Acyclic Stannasiloxaic Compounds through DFT Calculations*
I.-T. Moraru, P. M. Petrar, *Molecular Modelling in Chemistry and Biochemistry - MOLMOD, 13-15 November 2014*, Cluj-Napoca, Romania.