

Od kvantově chemického výpočtu po spin-off

Štěpán Sklenák

**J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry
of the Czech Academy of Sciences, Prague**

Příběh

Jak jsme objevili něco, co jsme nečekali, že objevíme (*tvorba Alfa kyslíku z molekulárního kyslíku*), když jsme studovali něco jiného (*rozklad N_2O*), a dále jak se snažíme tento nečekaný průlomový výsledek zkomercializovat (*spin-off firma*). A navíc, náš nečekaný průlomový objev byl prvně předpovězen na základě kvantově chemického výpočtu a teprve následně ověřen experimentálně (*extrémně vzácné*).

Katalýza

Katalýza je chemický jev, při kterém látka zvaná katalyzátor urychluje nebo umožňuje průběh chemické reakce, aniž by se sama v reakci spotřebovala nebo změnila.

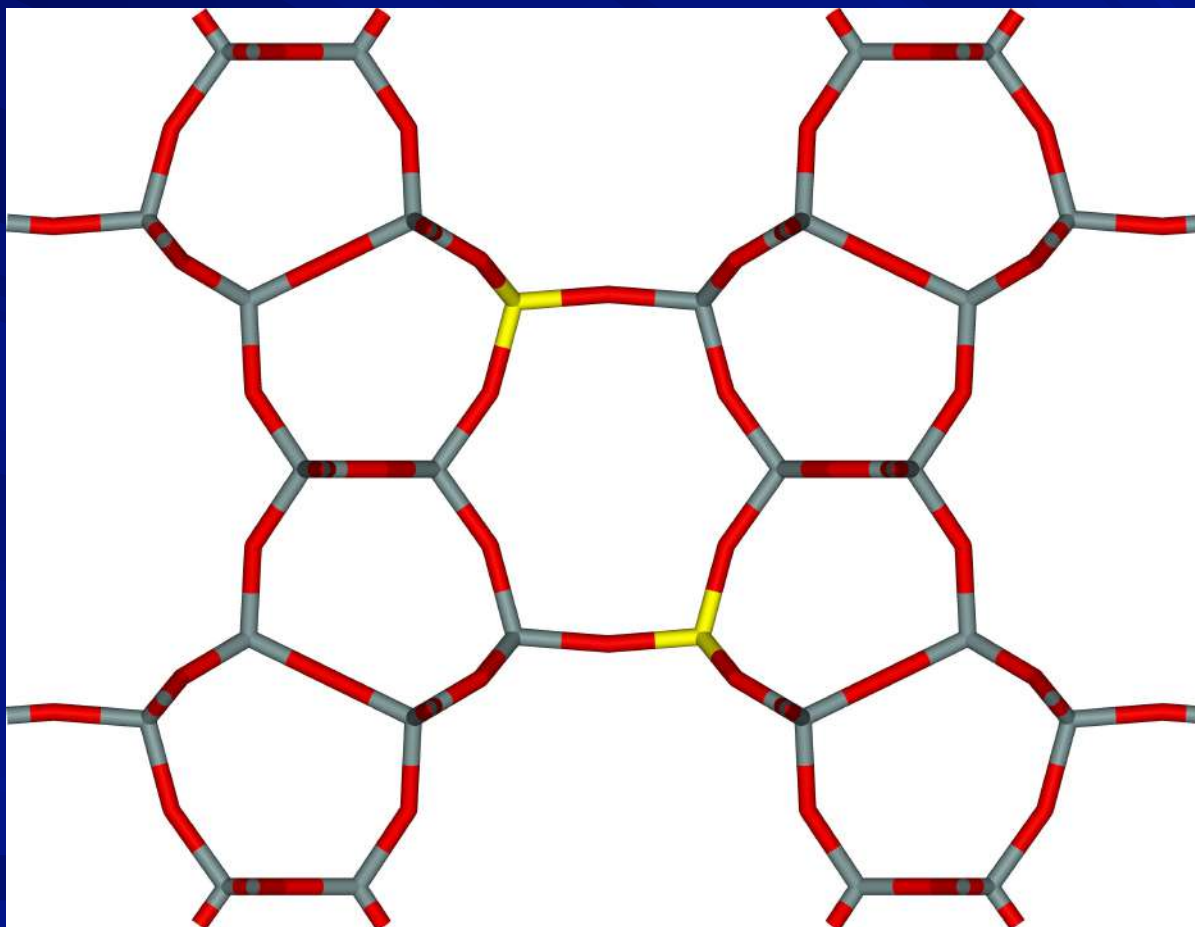
Katalyzátory pracují tak, že mění reakční dráhu, čímž snižují energetickou bariéru a usnadňují reakci. Tento princip je klíčový v mnoha chemických a biologických procesech, včetně enzymatických reakcí v živých organismech a průmyslové výrobě.

Zeolity

Zeolity jsou hlinitokřemičitanové minerály s jedinečnou mikroporézní strukturou, která jim dává schopnost adsorbovat molekuly a vyměňovat kationty, což z nich činí účinné katalyzátory. Zeolity jsou nejdůležitější průmyslové katalyzátory. Například, celá petrochemie je založena na zeolitových katalyzátorech.

Zeolity

Jednotková buňka zeolitu ferrierit



The distant binuclear Fe(II) cationic sites

- In 2009, Jíša et al. found a superior activity of Fe-ferrierite with respect to Fe-beta and Fe-ZSM-5 in the N₂O decomposition in the absence of NO.

Jisa K. et al. J. Catal. 2009, 262, 27

The distant binuclear Fe(II) cationic sites

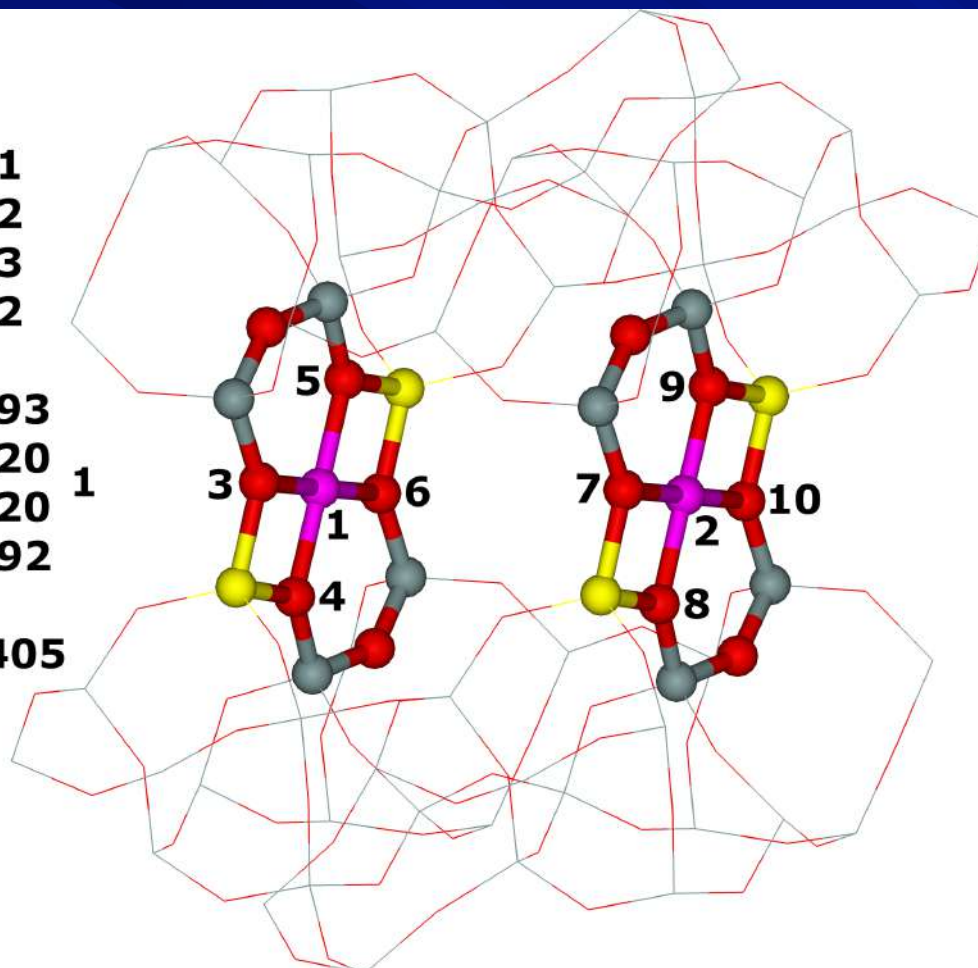
- Identified when the superior activity of **Fe-ferrierite relative to Fe-beta and Fe-ZSM-5** was explained

in 2010

Fe(1)-O(3) 2.191
Fe(1)-O(4) 1.922
Fe(1)-O(5) 1.923
Fe(1)-O(6) 2.192

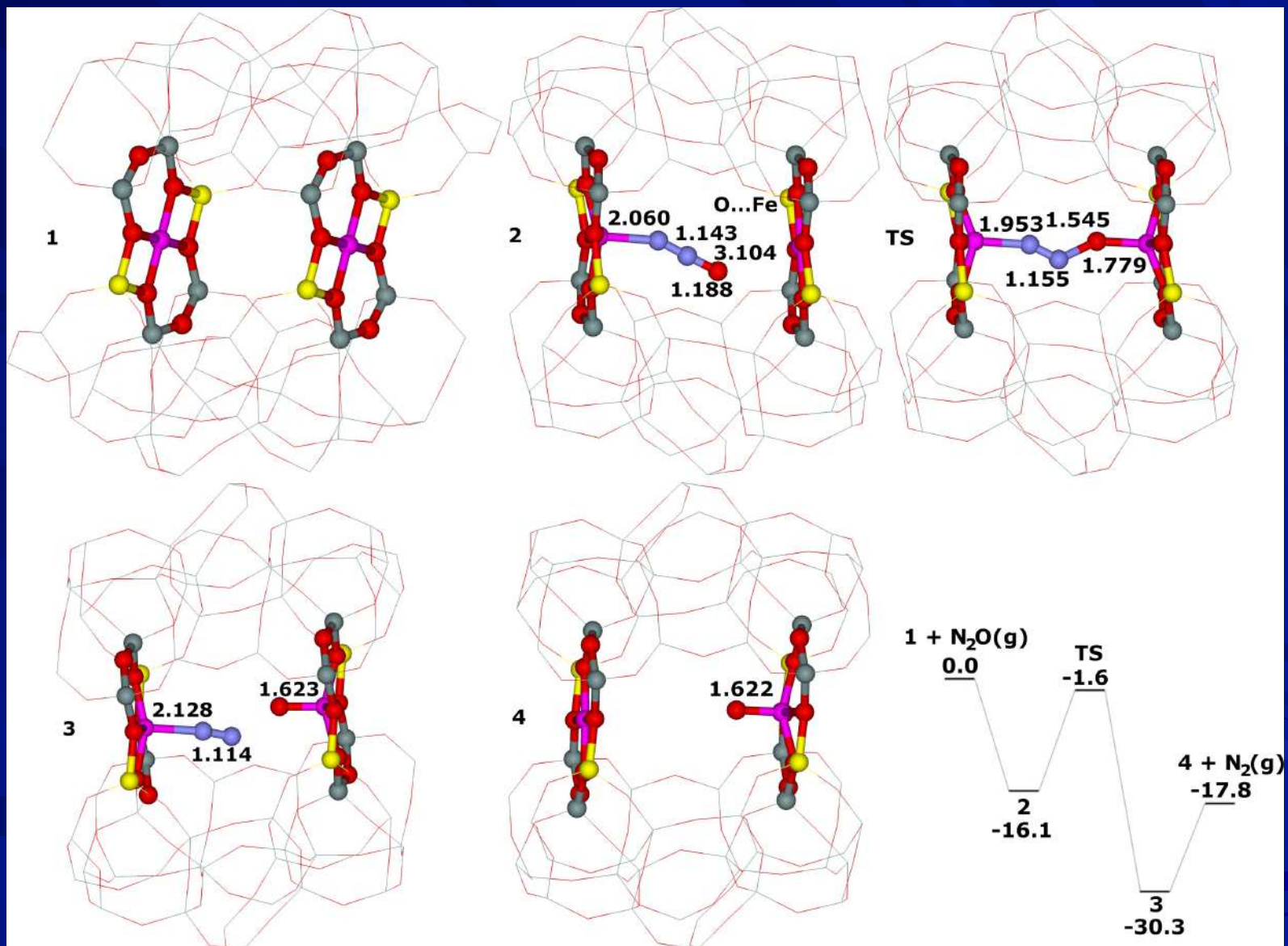
Fe(2)-O(7) 2.193
Fe(2)-O(8) 1.920
Fe(2)-O(9) 1.920
Fe(2)-O(10) 2.192

Fe(1)...Fe(2) 7.405



**Sklenak S. et al.
J. Catal. 2010,
272, 262**

Formation of the Alpha oxygen from N₂O on the distant binuclear Fe(II) cationic sites in ferrierite



The Alpha oxygen from N_2O on Fe(II) cationic sites in the ZSM-5 zeolite

Discovered by Gennady I. Panov and collaborators of the Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia in the late 80s
J. Mol. Catal., 1990, 61, 85

formed on Fe(II)-ZSM-5 from N_2O

unknown structure

the Alpha oxygen is able to selectively oxidize methane to methanol at **ROOM** temperature

Přímá oxidace metanu na metanol

Přímá oxidace metanu na methanol je obtížná kvůli silné a nereaktivní vazbě C-H v metanu, jejíž přerušení vyžaduje vysokou energii, a také kvůli skutečnosti, že produkt, methanol, je reaktivnější než výchozí látka, což vede k nadměrné oxidaci na nežádoucí produkty, jako je formaldehyd, kyselina mravenčí nebo CO_2 a voda. Dosažení této „reakce snů“ vyžaduje pečlivou rovnováhu mezi aktivací metanu a zabráněním jeho další oxidaci, často použitím specifických katalyzátorů a mírných reakčních podmínek k řízení procesu.

metan je testovací molekula

Přímá oxidace metanu na metanol

Přímá oxidace metanu na metanol je průmyslově důležitá, protože ve srovnání se současným vícestupňovým procesem syntézního plynu poskytuje efektivnější, ekonomičtější a ekologičtější cestu k výrobě methanolu, všestranné chemické suroviny. Tato jednostupňová metoda snižuje spotřebu energie a zabraňuje velkým kapitálovým investicím. Přímá oxidace navíc pomáhá využívat hojné zásoby zemního plynu, snižuje emise metanu (silného skleníkového plynu) a nabízí udržitelnější způsob skladování a přepravy energie.

metan je energetická surovina (zemní plyn)

**Je možná komercializace Alfa
kyslíku připraveného z N_2O ?**

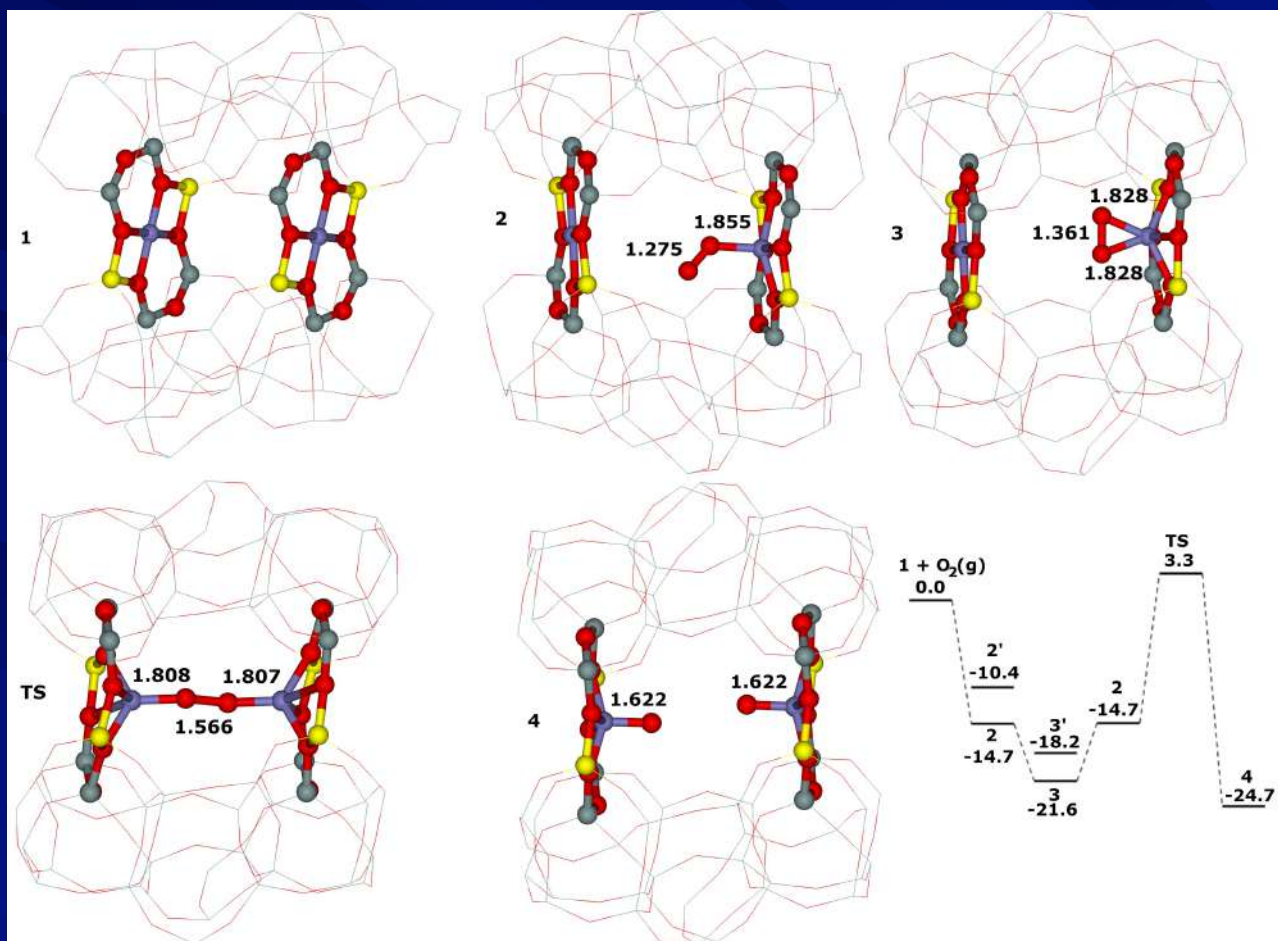
**V podstatě ne, protože N_2O je velmi
drahý.**

Pozorování

Kolega experimentátor pozoroval, že molekulárním kyslíkem lze podstatně více oxidovat Fe-ferrierite než Fe-beta a Fe-ZSM-5. Proč? A co se stane při oxidaci?

Periodickým DFT jsem studoval všechny smysluplné možnosti a vyloučil jsem je a tak zbyla pouze neočekávaná možnost = roztržení molekulárního kyslíku.

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in ferrierite



The Alpha oxygen is able to selectively oxidize CH₄ at **ROOM** temperature

The first ever preparation of the Alpha oxygen on Fe(II) from molecular oxygen O₂

economically beneficial, especially if air can be used

O₂ is by orders of magnitude cheaper than N₂O

This reaction had been FIRSTLY PREDICTED COMPUTATIONALLY before it was verified experimentally. This shows the enormous PREDICTIVE POWER of periodic DFT calculations.

**Je možná komercializace Alfa
kyslíku připraveného z O₂?**

**Ano, protože O₂ je velmi levný (cca
21 % vzduchu).**

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in ferrierite

Professor Yuriy Roman-Leshkov of Massachusetts Institute of Technology about our study published in Science Advances:

"Recently, Tabor et al. have observed the formation of Fe(IV)=O from O₂ at room temperature by a pair of distant Fe(II) centers stabilized in the matrix of a zeolite. This delicately designed binuclear Fe(II) site converts methane into methanol at room temperature using O₂ as oxidant, **representing a breakthrough in methane oxidation catalysis.**"

"The direct methane-to-methanol conversion has been considered as one of the "holy grail" reactions in the field of catalysis."

Yuriy Roman-Leshkov et al. in Advanced Energy Materials, 2020, 10, 2002154

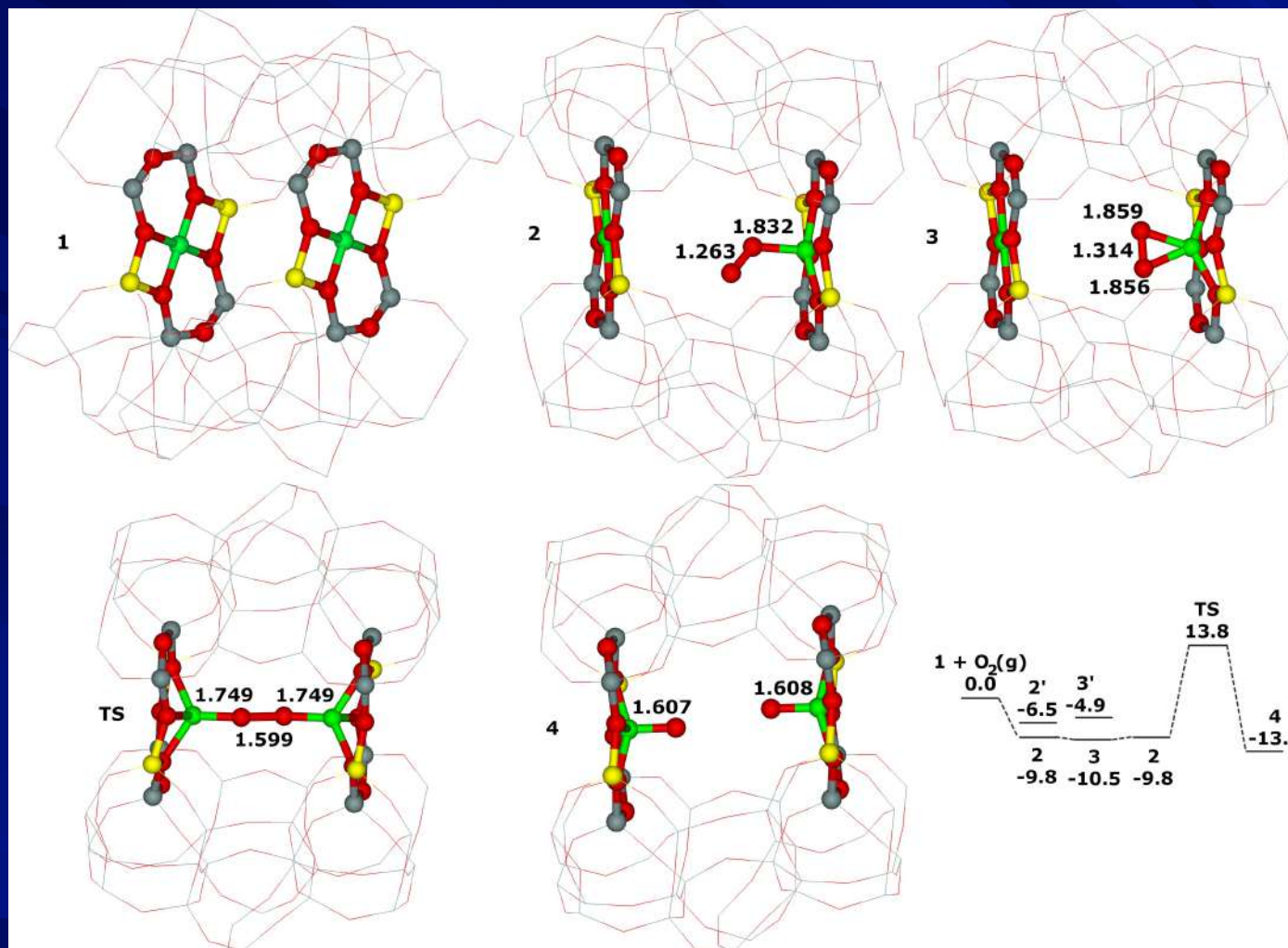
Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in ferrierite

Dr. Stepan Sklenak together with Dr. Jiri Dedeczek and Dr. Edyta Tabor received **the 2020 Czech Intellect award in the Invention category** (Cena společnosti Ceska hlava PROJEKT, cena Invence) for the creation and description of the structure and reactivity of new, unique types of reaction cationic centers of transition metals in a zeolite matrix and their use in the oxidation of methane to methanol. The Czech Intellect society together with the Office of the Government of the Czech Republic are the annual announcers of the awards of the same name - **the most prestigious Czech award for science and research that scientists in the Czech Republic can achieve.**

**Can we prepare the Alpha oxygen
from O₂ over M-ferrierite with the
distant binuclear M(II) cationic sites
other than Fe(II)?**

YES!

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Co(II) cationic sites in ferrierite



CALCULATIONS

Dedeczek et al. Int. J. Quantum Chem. 2021, 121:e26611

EXPERIMENTS

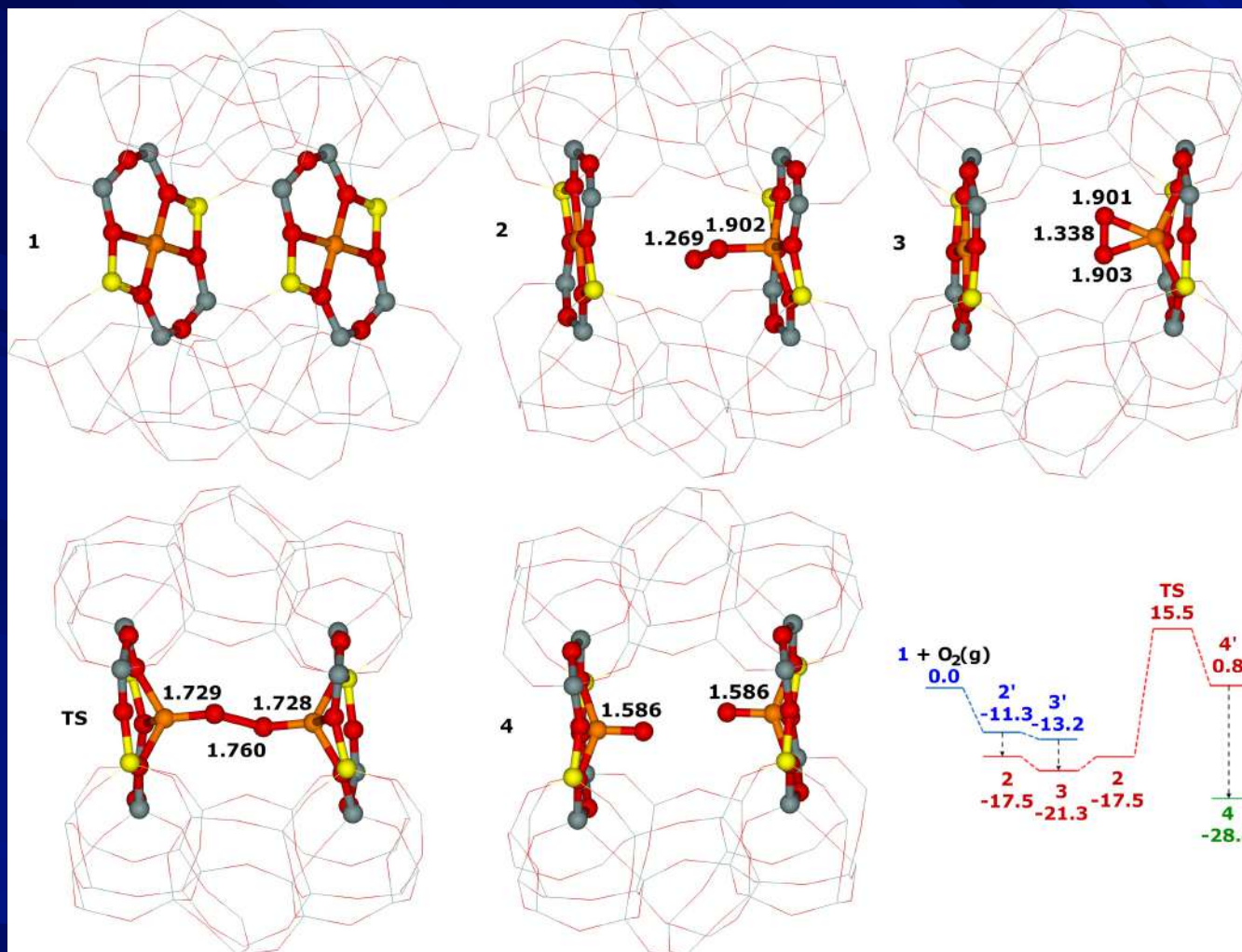
Chem. Commun., 2021, 57, 3472

This reaction had been tested **COMPUTATIONALLY** before it was performed experimentally. This shows the **POWER** of periodic DFT calculations.

The first ever preparation of the Alpha oxygen on Co(II) from molecular oxygen O₂

The Alpha oxygen is able to selectively oxidize CH₄ at **ROOM** temperature

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Mn(II) cationic sites in ferrierite



CALCULATIONS

Dedeczek et al. Int. J. Quantum Chem. 2021, 121:e26611

EXPERIMENTS

Chem. Commun., 2021, 57, 3472

This reaction had been tested **COMPUTATIONALLY** before it was performed experimentally. This shows the **POWER** of periodic DFT calculations.

The first ever preparation of the Alpha oxygen on Mn(II) from molecular oxygen O₂

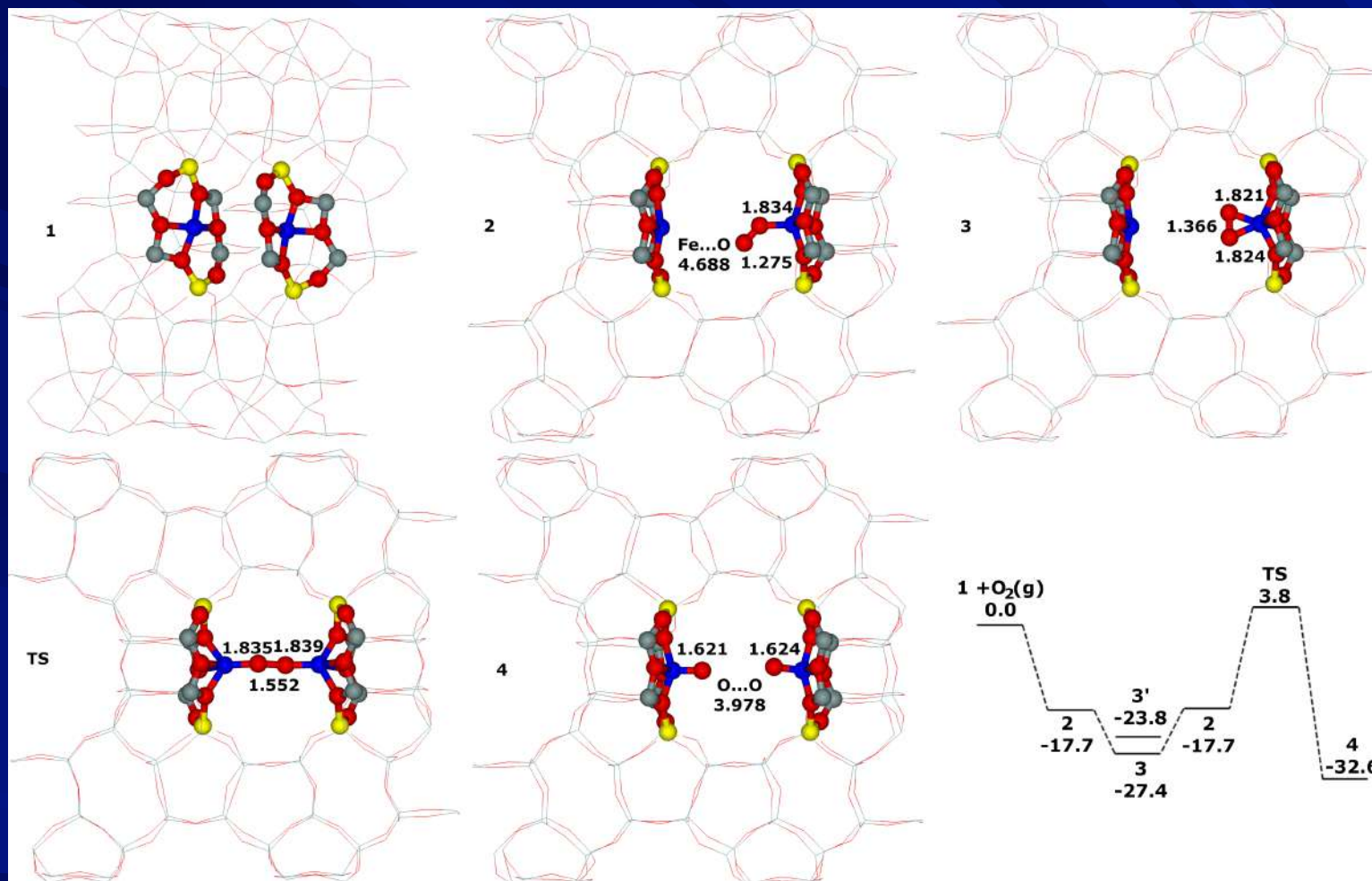
The Alpha oxygen is able to selectively oxidize CH₄ at **ROOM** temperature

Can we prepare the Alpha oxygen from O₂ over M-zeolite other than ferrierite with the distant binuclear M(II) cationic sites?

YES!

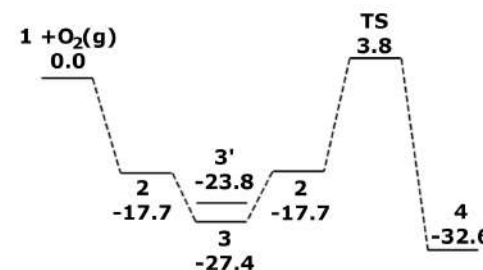
Difficult to study experimentally because of the required various zeolites with the defined Al organization while easy to calculate the structures on a supercomputer

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in the beta zeolite



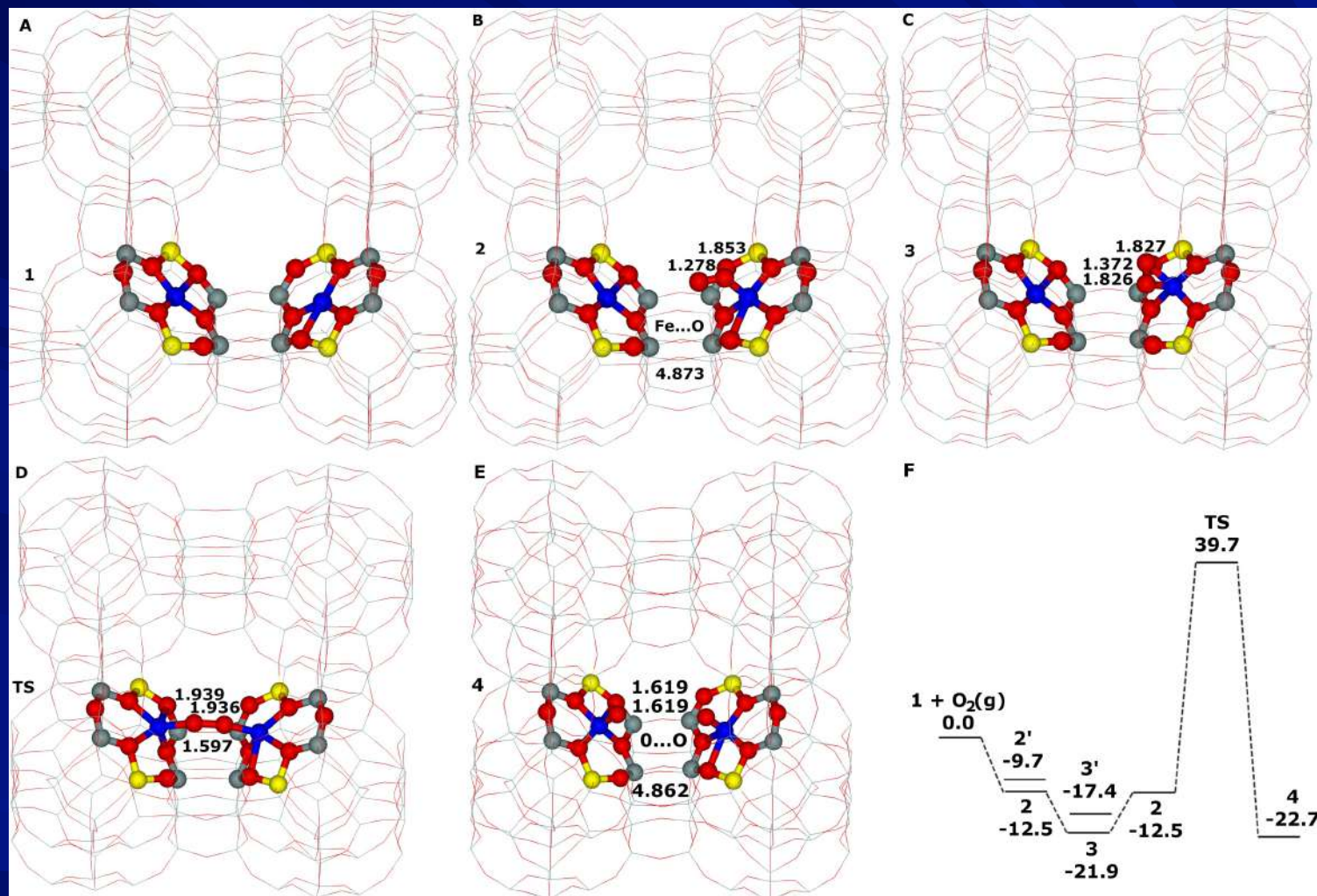
Subsequently confirmed experimentally

Kornas et al.
Appl. Catal. B
2023, 336,
122915.



Splitting dioxygen somewhat more sluggish than on Fe-ferrierite
The rings are parallel, axial, and the Fe...Fe distance is ca. 7.6 Å

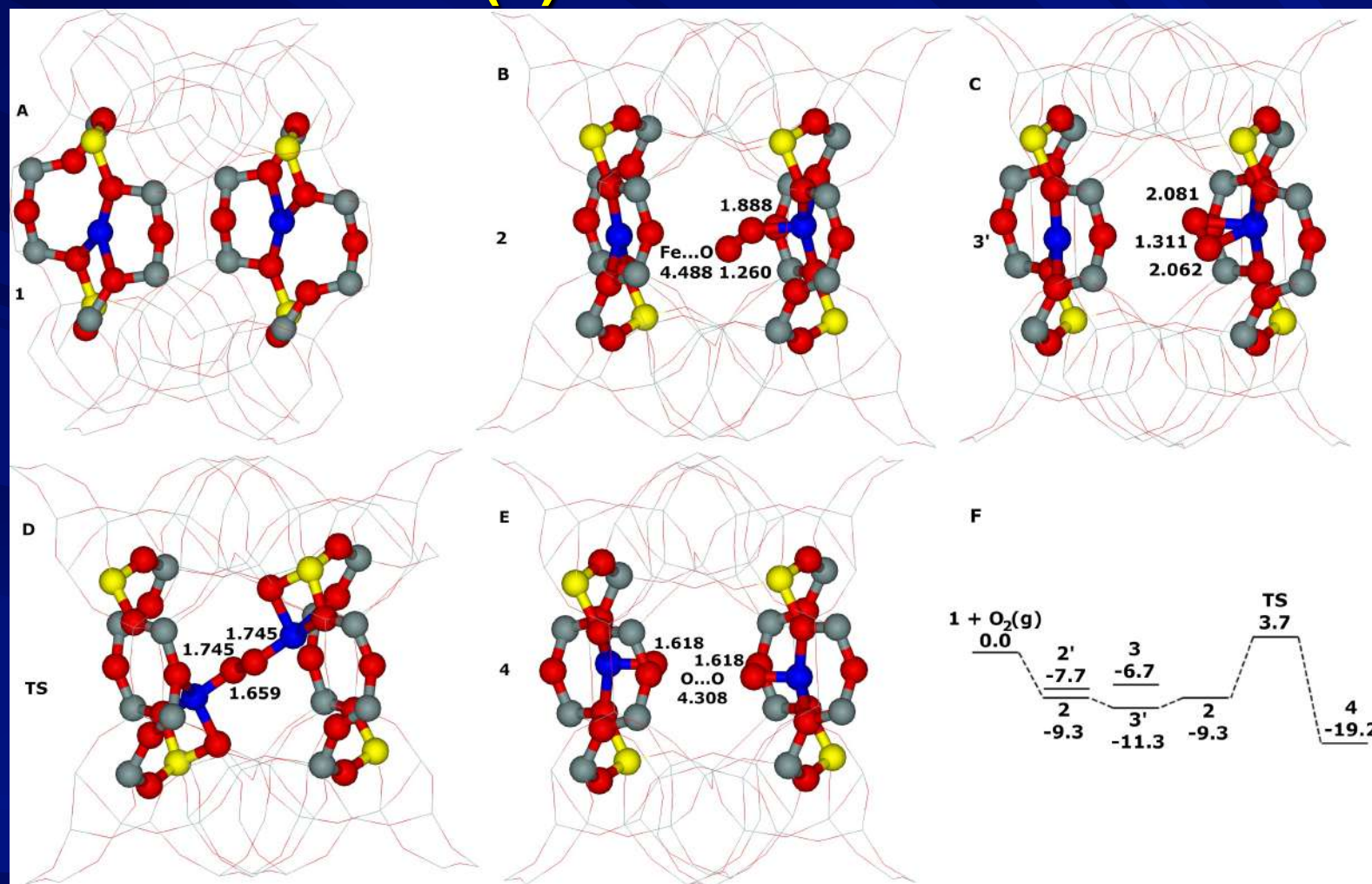
Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in the A zeolite



Splitting dioxygen does not occur

The rings are not parallel and axial, the Fe...Fe distance is ca. 7.3 Å

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in mordenite T1T1



Subsequently confirmed experimentally

Tarach et al.
J. Phys. Chem. C 2024, 128, 3759–3769.

Splitting dioxygen is very facile

The rings are parallel, and axial, the Fe...Fe distance is ca. 7.3 Å

Komercializace

- Patent: Dědeček J., Tabor E., Sobalík Z.; Sklenák Š., Mlekodaj K.
- WO2020200336(A1)
- Start-up company:
<https://www.mettoc.com/>

Shrnutí

- Nutno štědře financovat **špičkový** základní výzkum, **jenom a jenom** tehdy může potenciálně přijít **průlomový výsledek** a následně možná průlomová **komeracionalizace**
- Výpočty periodickým DFT (zeolitů a podobných krystalických materiálů) má potenciálně extrémní prediktivní schopnosti, pokud jsou použity kvalitní realistické výpočetní modely vycházející z kvalitních experimentálních dat.

Shrnutí

- Nutná těsná spolupráce mezi výpočtáři a experimentátory
- Velká část publikovaných výpočtů zeolitů v literatuře jsou alespoň z části chybné
- Lepší případ: technicky správný výpočet, ale výpočetní model nemá relevanci v reálných materiálech
- Horší případ: technicky chybný výpočet

Role AI v blízké budoucnosti

- Současná AI na nic zcela nového přijít nemůže
- Navíc, velká část dat, na kterých je současná AI natrénovaná jsou alespoň částečně chybné
- Současnou AI použít například na Pattern recognition

Acknowledgments

- Dr. Jiří Dědeček
- Dr. Zdeněk Sobalík
- The supercomputer center in Ostrava

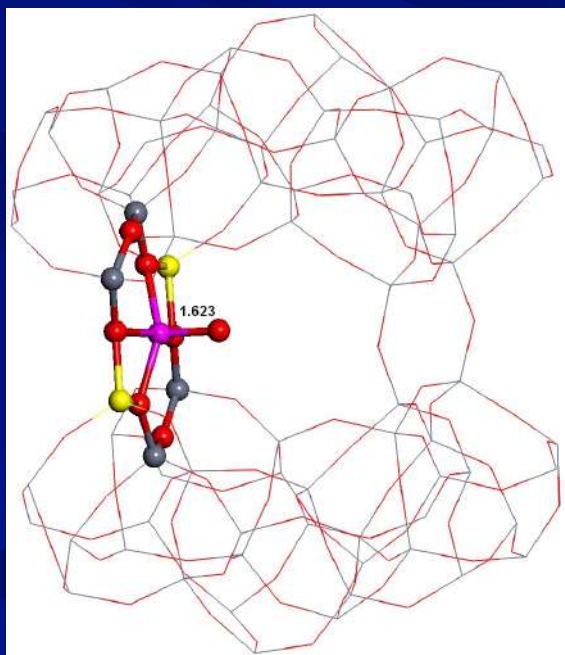
Methods & Programs

■ Molecular Dynamics (MD) and structure optimization (OPT):

- Periodic-DFT (VASP program; Prof. Hafner of U Vienna)
 - Spin polarized Periodic-DFT calculations
 - PBE functional
 - Projector Augmented Wave method (PAW)
 - cutoff 600 eV for OPT
 - cutoff 400 eV for MD
 - Born Oppenheimer MD
 - NVT ensemble in MD

The Alpha oxygen from N₂O on Fe(II) cationic sites in the ZSM-5 zeolite

The structure of the Alpha oxygen in the Fe-beta zeolite was determined by Solomon and co-works in 2016: Nature, 2016, 536, 317



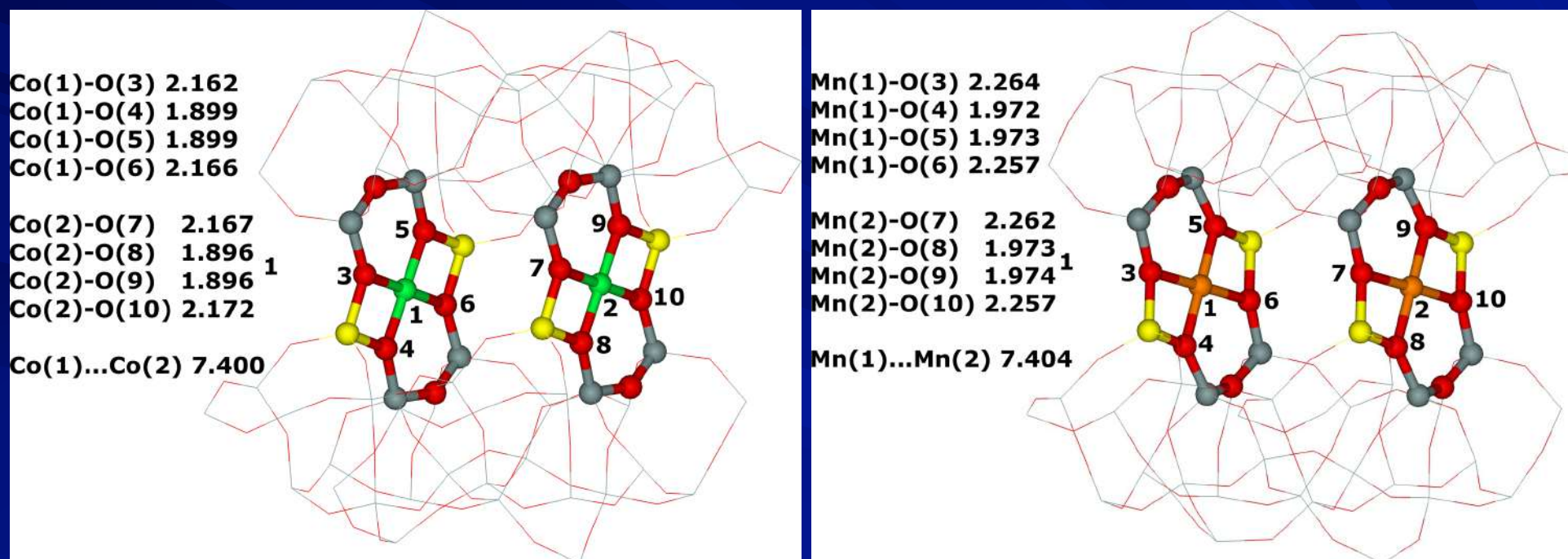
The structure of the Alpha oxygen determined by Solomon et al. very close to our calculated structure in our prior paper

Sklenak S. et al.

J. Catal. 2010, 272, 262

Do the distant binuclear M(II) cationic sites in ferrierite exist also for other transition metals?

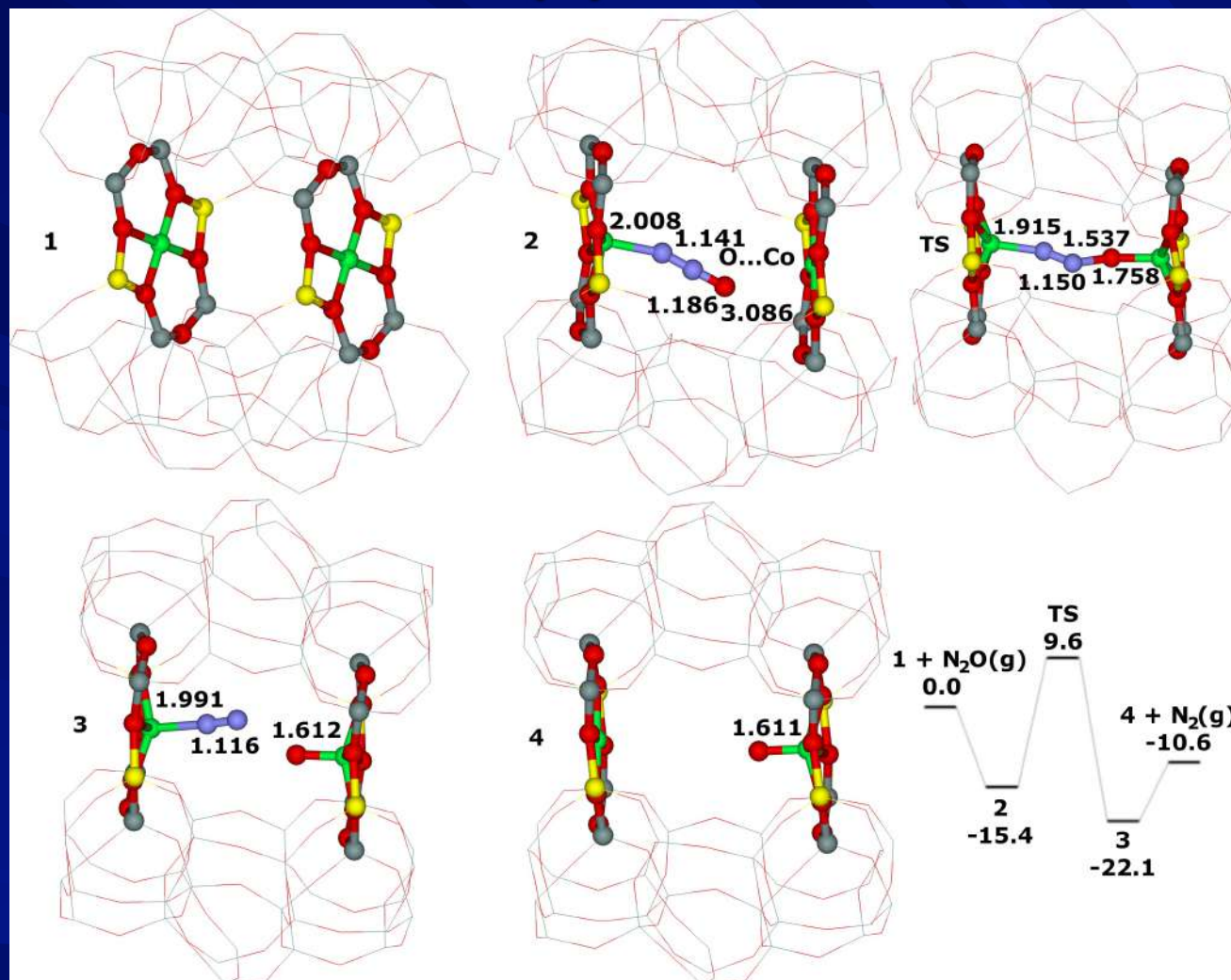
Yes, the distant binuclear Co(II) and Mn(II) cationic sites exist in Co-ferrierite and Mn-ferrierite, respectively



Dedecek et al. Int. J. Quantum Chem. 2021, 121:e26611

Can we prepare the Alpha oxygen using N₂O on them? Yes!

Formation of the Alpha oxygen from N₂O on the distant binuclear Co(II) cationic sites in ferrierite

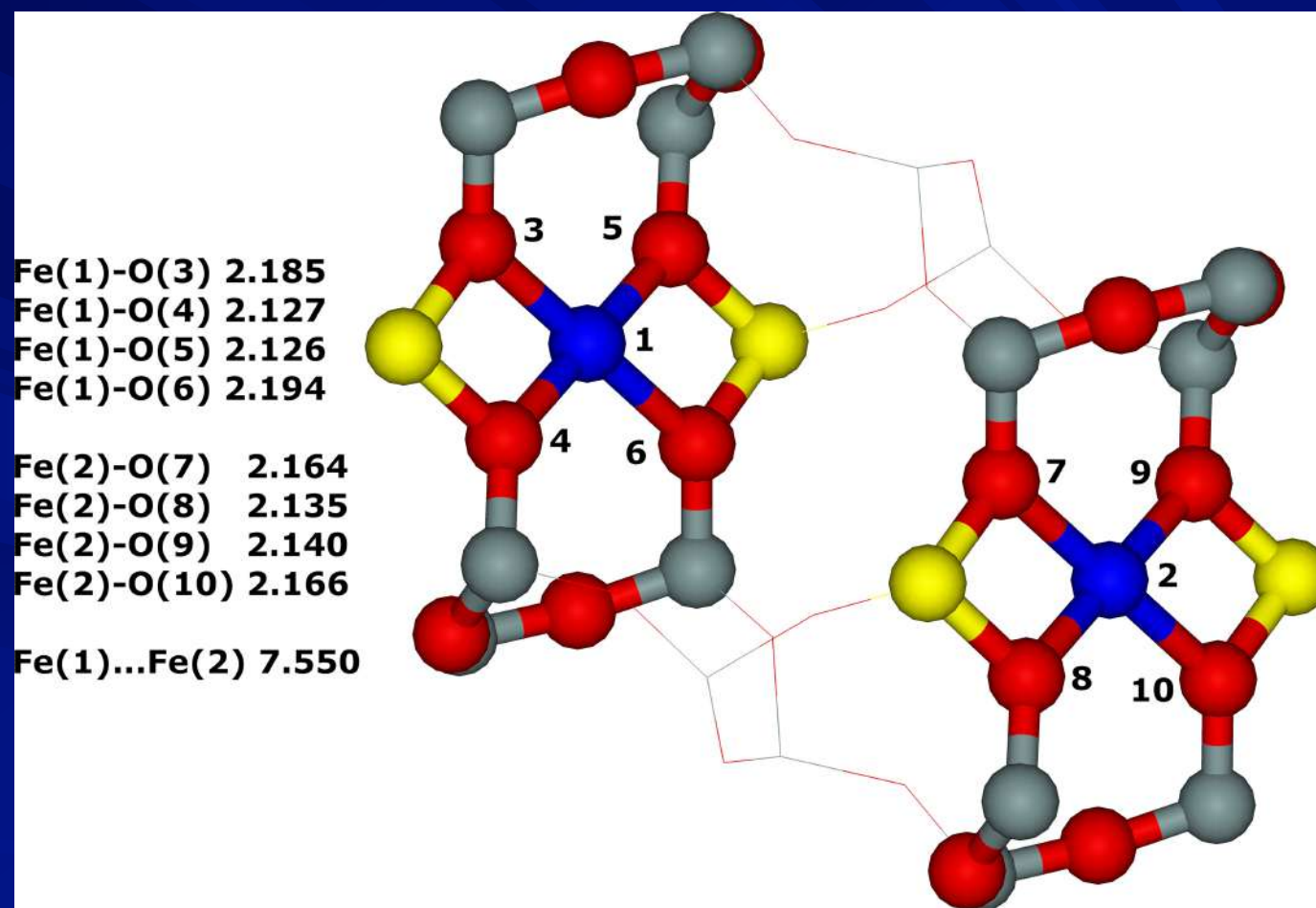


The first ever preparation of the Alpha oxygen on M(II) different than Fe(II)

The Alpha oxygen is able to selectively oxidize CH₄ at **ROOM** temperature

Tabor et al. Commun. Chem., 2019, 2:71

Formation of the Alpha oxygen from O₂ on distant binuclear Fe(II) cationic sites in mordenite T3T3



Splitting dioxygen does not occur as no TS was found

The rings are parallel but not axial, the Fe...Fe distance is ca. 7.6 Å