

**mgr Tomasz Mazur**

promotor: **prof. dr hab. Zbigniew Sojka**

promotor pomocniczy: **dr Piotr Pietrzyk**



**Uniwersytet Jagielloński**

Wydział Chemii, Kraków 2014

**HETEROGENEOUS ADDUCTS OF SMALL MOLECULES  
WITH INTRAZEOLITE NICKEL IONS – CONTINUOUS  
WAVE ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE AND  
PULSE HYPERFINE SUBLEVEL CORRELATION  
SPECTROSCOPIC STUDIES**

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Paramagnetyczne addukty metalozeolitów z małymi cząsteczkami gazowymi (NO, O<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) mogą służyć jako modele produktów przejściowych powstających w trakcie selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu przy użyciu węglowodorów (HC-SCR NO<sub>x</sub>). Ze względu na różne stany spinowe substratów i produktów procesu SCR, zachodzące reakcje chemiczne związane są z niezależnym przepływem gęstości elektronowej (ładunku) oraz spinowej pomiędzy reagującymi fragmentami (centrum metaliczne – ligand). Badania nad strukturą magnetyczną i elektronową takich kompleksów adsorpcyjnych z centrami niklowymi w zeolitach ZSM-5 i BEA zrealizowano dzięki połączeniu klasycznych (CW-EPR) i zaawansowanych (impulsowy FT-EPR) technik elektronowego rezonansu paramagnetycznego z obliczeniami DFT struktury i parametrów spektroskopowych.

W ramach przeprowadzonych badań ustalono, że oddziaływanie wybranych cząsteczek gazowych z intrazeolitycznymi kationami niklu zależy od charakteru redokсового tych cząsteczek. Mechanizm sparowania spinów lub transferu ładunku w układzie kation-cząsteczka charakterystyczny jest dla reagentów aktywnych redokсовo (NO, CN i O<sub>2</sub>). Oddziaływanie z pozostałymi cząsteczkami związane jest z silną relaksacją orbitali 3d jonu metalu oraz przebudową jego najbliższego otoczenia koordynacyjnego (zrywanie wiązań z siecią zeolitu kosztem tworzenia wiązań z cząsteczkami). Dzięki zastosowaniu technik impulsowych spektroskopii EPR możliwe było śledzenie obu rodzajów procesów. Informacje, które dostarczyły te metody, uwzględniają bardzo słabe sprzężenia magnetyczne (rzędu kilku do kilkudziesięciu MHz) w obrębie pierwszej sfery koordynacyjnej jonu metalu (jądra <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N) jak i dalszego otoczenia centrum paramagnetycznego (jądra <sup>27</sup>Al i <sup>1</sup>H). Najbardziej cenne informacje uzyskano dzięki zastosowaniu dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej podpoziomów nadsubtelnych HYSORE (*HY*perfine *S*ub-level *COR*relation)

*Spectroscopy*). W celu ułatwienia analizy widm 2D opracowano program *easierHYSCORE* z graficznym interfejsem, pracujący w środowisku Matlab, połączony z istniejącym programem symulacyjnym EasySpin. Program ten umożliwia szybkie operacje na widmach, łatwe wprowadzanie i sterowanie parametrami symulacyjnymi oraz automatyczną wizualizację map spektralnych w celu oceny jakości symulacji.

Badania metodą HYSCORE wykazały bezpośrednio, że koordynacja cząsteczki NO przez centrum niklowe następuje poprzez atom azotu. Tworzeniu wiązania Ni(II)–NO towarzyszy proces parowania spinów – jednego związanego z centrum niklowym(II) w stanie trypletowym oraz drugiego spinu związanego z cząsteczką NO. Stabilizowany wewnątrz kanałów zeolitu układ paramagnetyczny ( $S = 1/2$ ,  $I = 1$ ) został po raz pierwszy scharakteryzowany magnetycznie poprzez pomiary typu „*matched*” HYSCORE połączone z symulacją komputerową dwuwymiarowych map spektralnych. Umożliwiło to wiarygodne wyznaczenie parametrów spektroskopowych (wraz z wzajemnym ułożeniem osi tensorów oddziaływań magnetycznych) i zaproponowanie modelu struktury molekularnej, elektronowej i magnetycznej adduktu w oparciu o analizę tych parametrów.

W przypadku adduktów z O<sub>2</sub> ich struktura została ustalona poprzez analizę rozszczepienia nadsubtelnego wzbogaconego izotopowo 17-O ditlenu. Pozwoliło to na ustalenie bocznej geometrii  $\eta^2$ -O<sub>2</sub> adduktu oraz ponadtlenkowego charakteru związanego liganda. Powstający kompleks charakteryzuje się tensorem  $g$  o nietypowej strukturze  $g_{zz} > g_{yy} > g_{xx}$ , będącej wynikiem równomiernej, trójkątnej delokalizacji gęstości spinowej. Powstaje ona dzięki dominującemu nakładaniu typu  $\delta$  pomiędzy zaangażowanymi orbitalami niklu i ditlenu. Struktura magnetyczna i elektronowa adduktu ponadtlenkowego została wyjaśniona na drodze analizy niewspółmiernych przepływów ładunku i gęstości spinowej pomiędzy fragmentami nikiel(I) – O<sub>2</sub> wzdłuż kanałów o symetrii  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$ . Analogiczna analiza pokazująca nieznaczny przepływ gęstości elektronowej i spinowej przez kanały o symetriach  $\sigma$  i  $\pi$  pozwoliła na wyjaśnienie mechanizmu powstawania wiązania nikiel(I) z CO i tworzenia adduktu monokarbonylowego. Ponadto wykorzystując znakowane izotopowo cząsteczki <sup>13</sup>CO ustalono, że adsorpcja tlenu węgla na jonach niklu(I) prowadzi do tworzenia szeregu kompleksów polikarbonylowych (do czterech cząsteczek CO) w zależności od temperatury i ciśnienia adsorbentu.

Oddziaływanie kompleksów nitrozylowych z cząsteczkami węglowodorów nienasyconych (eten, etyn) prowadzi do powstania cyjankowego produktu pośredniego. Identyfikacja tego adduktu możliwa była dzięki analizie oddziaływania nadsubtelnego i kwadrupolowego ze spinem jądrowym azotu <sup>14</sup>N zmierzonych po raz pierwszy w metalozeolicie niklowym techniką HYSCORE. Podobnie jak w przypadku oddziaływania z NO, tworzenie adduktu z rodnikową cząsteczką CN zachodzi na drodze sparowania spinów. Powstające grupy cyjankowe są jednym z kluczowych produktów pośrednich SCR i reagują z NO tworząc produkt końcowy N<sub>2</sub>.