



Prof. dr hab. Julia Jezierska

Wrocław, 20 stycznia 2015 r

Recenzja rozprawy pt. *Badanie heterogenicznych adduktów małych cząsteczek z intrazeolitycznymi jonami niklu metodami elektronowego rezonansu paramagnetycznego fali ciągłej i impulsowej spektroskopii korelacyjnej oddziaływań nadsubtelnych* przedstawionej przez magistra Tomasza Mazura w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Praca doktorska mgr. Tomasza Mazura wpisuje się w jeden z głównych nurtów badań prowadzonych z dużymi sukcesami w Zespole Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego nad strukturą i reaktywnością układów katalitycznych, w których jony metali paramagnetycznych zawarte w matrycach diamagnetycznych mogą przyłączać i aktywować małe cząsteczki gazów. Zespół ten kierowany jest przez prof. dr hab. Zbigniewa Sojkę – który jest głównym promotorem Doktoranta, natomiast, funkcję promotora pomocniczego sprawuje dr Piotr Pietrzyk.

Celem pracy mgr. Tomasza Mazura było dogłębne zbadanie adduktów małych cząsteczek gazowych z jonami niklu związanymi kowalencyjnie z matrycą zeolitu jako modeli form przejściowych tworzonych podczas selektywnej katalitycznej redukcji (SCR) bardzo szkodliwych dla środowiska tlenków azotu przez węglowodory. Aspekt praktyczny obszaru badań jest więc oczywisty. Z drugiej strony rozpoznanie mechanizmów wiązania małych cząsteczek gazowych przez osadzone w zeolitach jony niklu oraz badania struktury tworzonych adduktów stanowią ważny wkład do rozwoju nowoczesnej chemii koordynacyjnej.

W części eksperymentalnej pracy, z największą starannością przedstawiono warunki w jakich otrzymywano kolejne addukty w aktywowanych zeolitach oraz złożony przebieg syntez poszczególnych adduktów, imponująco monitorowanych zmianami w widmach EPR i na ich podstawie identyfikowanych. Otrzymano: **1) centra  $Ni^I$**  w obydwu typach zeolitów wskutek redukcji jonów  $Ni^{II}$  (mono i dwujądrowych) przez CO; **2) addukty nitrozyłowe,  $\{NiNO\}^9ZSM-5$** , jako produkty oddziaływania NO z jonami  $Ni^{II}$  w zeolitach. *Addukt nitrozyłowy jest kluczową formą przejściową procesu selektywnej katalitycznej redukcji, który może reagować z węglowodorami, tlenem cząsteczkowym lub CO na różnych etapach cyklu katalitycznego;* **3) addukty cząsteczek tlenu,  $\{NiO_2\}^{11}ZSM-5$** , dzięki przyłączeniu i aktywacji cząsteczek tlenu przez centra  $Ni^I$  w zeolitach; **4) addukty typu  $Ni^I C_2H_4$ ,  $Ni^I(C_2H_4)_2$  i  $Ni^I C_2H_2$** , z cząsteczkami węglowodorów wskutek ich działania na centra  $Ni^I$  zeolitu; **5) addukty cyjankowe,  $\{NiCN\}^9ZMS-5$** , w następstwie działania NO na addukt  $Ni^I C_2H_4$  immobilizowany w zeolicie. *Przyłączenie CN do katalizatora metalozeolitu jest istotnym,*

drugim etapem procesu selektywnej katalitycznej redukcji tworzenia wiązania N-N. Ogrzewanie takich adduktów w obecności NO prowadzi do utworzenia połączenia niklu z CO i dwuatomowej cząsteczki azotu – najbardziej pożądanego produktu destrukcji tlenków azotu; **6**) addukty  $\{\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CO})\}\text{ZSM-5}$ , oraz ich analogi zawierające od dwóch do czterech cząsteczek CO dzięki wzrastającej absorpcji CO przez centra  $\text{Ni}^{\text{I}}$  w zeolitach.

Do najistotniejszych osiągnięć pracy należy nie tylko synteza, ale też przeprowadzenie w znakomity sposób systematycznej i wszechstronnej charakterystyki struktury molekularnej i elektronowej otrzymanych adduktów, z bardzo umiejętnym wykorzystaniem metod eksperymentalnych oraz teoretycznych.

Badania eksperymentalne sproszkowanych próbek prowadzone były głównie przy pomocy spektroskopii CW-EPR oraz komplementarnych spektroskopii impulsowych, w tym, bardzo przydatnej do analizy oddziaływań nadsubtelnych i kwadrupolowych, dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej podpoziomów nadsubtelnych HYSORE. Ta ostatnia okazała się niezbędna, gdy zbyt mała gęstość spinowa na ligandach, NO i CN, uniemożliwiła obserwację rozszczepień nadsubtelnych z jądrami  $^{14}\text{N}$  w widmach CW-EPR. Dla ustalenia warunków pomiaru widm HYSORE wcześniej rejestrowano widma ESE. Spektroskopię HYSORE stosowano do badania wszystkich adduktów  $\text{Ni}^{\text{I}}$  z cząsteczkami CO (od 1 do 4), które wzbogacano izotopami  $^{13}\text{C}$ . Wyznaczone tensory  $\mathbf{A}(^{13}\text{C})$  sprzężenia nadsubtelnego rozdzielono na część izotropową i anizotropową, oceniając rozkład gęstości spinowej odpowiednio na orbital s oraz p w obrębie grup CO, efekty polaryzacyjne, znaki składowych tensora  $\mathbf{A}$ , a stąd orientację osi tego tensora względem osi tensora  $\mathbf{g}$ . Decydujące dla interpretacji rozszczepień nadsubtelnych w widmach CW-EPR adduktu  $\{\text{NiO}_2\}^{11}\text{ZSM-5}$  było zastosowanie izotopu  $^{17}\text{O}$ .

Analiza widm EPR–CW oraz HYSORE wymagała ich symulacji celem znalezienia takich składowych tensorów  $\mathbf{g}$  oraz  $\mathbf{A}$ , które dawały najlepszą zbieżność widm obliczonych na ich podstawie z eksperymentalnymi. O ile programy symulujące widma CW-EPR są powszechnie dostępne, o tyle bardzo dużą zasługą mgr. Tomasza Mazura jest stworzenie dodatkowego programu symulującego widma HYSORE, który znacznie poprawił działanie dostępnego już programu.

Zbieżność między teoretycznymi składowymi tensorów EPR,  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$  i odpowiednimi parametrami eksperymentalnymi, uzyskanymi z widm CW-EPR i HYSORE, była przyjęta w pracy jako kryterium weryfikujące rzetelność zoptymalizowanych geometrii badanych adduktów niklu, oraz samych centrów  $\text{Ni}^{\text{I}}$ , w klastrach modelujących zeolity. Zoptymalizowane geometrie były podstawą dalszych obliczeń związanych ze strukturą elektronową.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne zostały przeprowadzone w mojej opinii na najwyższym współczesnym poziomie. Służyły one w pierwszym rzędzie do optymalizacji geometrii adduktów niklu z odpowiednimi cząsteczkami, w klastrach  $\mathbf{M}$ , które modelowały fragment zeolitu z odpowiednią liczbą, najczęściej **7** tetraedrów Al i Si, i w konsekwencji

umożliwiły obliczenie tensorów  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$ . Okazały się też niezastąpionym źródłem takich danych jak orientacje głównych osi tensorów  $\mathbf{g}$  oraz wzajemne orientacje osi tensorów  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$  względem struktury adduktów. Pozwoliły: przeprowadzić analizę populacyjną i ocenić przepływ gęstości elektronowej i spinowej. Umożliwiły sporządzenie diagramów głównych wkładów magnetycznych do składowych tensora  $\mathbf{g}$ , oddziaływań orbitali Kohna-Shama oraz przepływu ładunków i gęstości spinowej wraz z energią kanałów nakładanych orbitali (uzyskane metodą NOCV). Opis zastosowanych metod obliczeniowych, specyficznych przybliżeń teoretycznych oraz hamiltonianów, baz funkcyjnych, a także przypisanie każdemu typowi obliczeń stosowanych programów (ORCA lub ADF), jest wyczerpujący i bardzo profesjonalny.

Konsekwentna, doskonale przeprowadzana strategia badawcza dostarczyła szeregu nowych dowodów strukturalnych charakteryzujących immobilizowane w zeolitach centra paramagnetyczne. Doktorant wykazał duże umiejętności w znajdowaniu logicznych związków pomiędzy różnorodnymi danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi, a na ich podstawie do przeprowadzenia interpretacji strukturalnej.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

1. Ustalenie struktury elektronowej i molekularnej wyjściowego paramagnetycznego centrum koordynacyjnego  $\text{Ni}^{\text{I}}$  dzięki obliczeniu wiarygodnych składowych tensora  $\mathbf{g}$ , znanych dotąd z widm EPR, w tym ocenę rozkładu gęstości elektronowej, a także orientacji głównych osi tensora względem osi molekularnych w czteroosobowej strukturze  $\text{Ni}^{\text{I}}$

2. Ważne potwierdzenie sposobu w jaki następuje zmiana struktury elektronowej podczas tworzenia adduktu  $\{\text{NiNO}\}^{\text{9ZSM-5}}$  w wyniku sparowania jednego z dwóch równoległych spinów jonu  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ze spinem grupy NO i przeniesienie ładunku z NO do niklu. Wykazanie na podstawie analizy widm HSCORE, że ligand jest związany z metalem przez azot. Wyznaczenie eksperymentalnego tensora  $\mathbf{A}$  dzięki symulacji widm HSCORE (zmierzonych z dobranymi impulsami), którego teoretyczna reprodukcja wraz z tensorem  $\mathbf{g}$  stała się podstawą wyznaczenia wzajemnych orientacji głównych osi obydwu tensorów w strukturze modelowego adduktu  $\{\text{NiNO}\}^{\text{9M7}}$ .

3. Wykazanie charakteru wiązania tlenu, bocznego ( $\eta^2$ ) w formie superokso  $\text{O}_2^-$ , w addukcie  $\{\text{NiO}_2\}^{\text{11ZSM-5}}$  wskutek przeniesienia elektronu z liganda na metal. Podstawą była interpretacja rozszczepień nadsubtelnych w widmach CW-EPR od jąder tlenu wzbogaconego  $^{17}\text{O}$  oraz reprodukcji teoretycznej nietypowych relacji eksperymentalnych składowych tensora  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$  dla obliczonej geometrii adduktu modelowego  $\eta^2\{\text{NiO}_2\}^{\text{11M7}}$ . Udowodnienie, że nakładanie boczne typu  $\delta$  orbitali niklu i tlenu prowadzi do niemal jednakowej trójkątnej dystrybucji gęstości spinowej. Stworzenie modelu nierównomiernego transferu ładunku i gęstości spinowej nikiel-tlen trzema kanałami  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$  nakładania orbitalnego

4. Otrzymanie nowych adduktów  $\text{Ni}^{\text{I}}$  osadzonych w zeolicie, z cząsteczkami  $\text{C}_2\text{H}_4$  i  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Wykazanie, że wiązanie podwójne etylenu oddziałuje bocznie z jonem niklu. Przeprowadzenie skutecznego przyłączenia cząsteczki NO do nienasyconego wiązania etylenu w jego addukcie z  $\text{Ni}^{\text{I}}$  i wykazanie, że dzięki temu powstał, bardzo obiecujący dla procesów SCR z tlenkami azotu, nowy addukt  $\{\text{NiCN}\}^{\text{9ZMS-5}}$ , w którym nastąpiło sparowanie spinów jednego z dwóch elektronów  $\text{Ni}^{\text{I}}$  ze spinem rodnika CN. Wyznaczenie, na podstawie analizy widm HSCORE, tensora  $\mathbf{A}$ , którego

anizotropowy człon magnetycznego oddziaływania dipolowego, elektron-jądro, umożliwił wyznaczenie odległości Ni-N. Udowodnienie dzięki obliczeniu geometrii adduktu modelowego, że przyłączenie liniowej grupy CN daje pięciokoordynacyjne otoczenie niklu.

5. Otrzymanie mono- i polikarbonylowych adduktów CO z jonami  $\text{Ni}^{\text{I}}$ , z których tylko addukt monokarbonylowy ma wystarczającą trwałość, aby mógł uczestniczyć w procesach SCR. Wyznaczenie obydwu tensorów  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$ , dzięki zastosowaniu dwóch spektroskopii EPR (CW i HYSCORE). Teoretyczne odtworzenie nietypowych relacji składowych tych tensorów - jako podstawy do obliczeń modeli przeniesienia elektronowej i spinowej gęstości przez orbitalne kanały  $\sigma$  i  $\pi$  oraz przepływu elektronowej i spinowej gęstości w obrębie jednostki  $\{\text{Ni}^{\text{I}}\text{-CO}\}$ .

Moja dociekliwa ocena bardzo dużej liczby przeprowadzonych eksperymentów, badań teoretycznych oraz ich bardzo zaawansowanej interpretacji, pozostawiła niewiele miejsca na bardziej szczegółową argumentację dlatego lektura obszernego wstępu poprzedzającego prezentację wyników i ich dyskusję sprawiła mi dużą satysfakcję. Obydwa rozdziały poświęcone zarówno spektroskopii EPR jak i obliczeniom DFT są tak dobrze napisane, że powinny zostać wydane jako opracowania dla celów akademickich. Pomimo, że prezentują podstawy tych metod w bardzo ścisłym ujęciu, to są przystępne i zrozumiałe ponieważ wyjaśniają, tak ważne w naszej pracy, związki między metodą badawczą a strukturą molekularną i elektronową badanych układów. Moje ogromne uznanie budzi też bardzo konsekwentny i precyzyjny poziom edytorski rozprawy napisanej w języku angielskim; zarówno ilustracji, jak i tekstu. Dostrzegłam bardzo niewiele usterek literowych. Nieco za małe wydają się rysunki orbitali na diagramach w formie papierowej rozprawy, ale ponieważ posługiwałam się jej wersją numeryczną mogłam je dowolnie powiększać.

Istotnym uzasadnieniem mojego postulatu, że pracę doktorską mgr. Mazura należy uznać za wyróżniającą, jest fakt znaczącego sukcesu jakim jest opublikowanie dużej jej części dwukrotnie w Journal of the American Chemical Society; w czasopiśmie o najwyższej randze i bardzo wysokich wymaganiach.

Kierując się moją oceną osiągnięć mgr. Tomasza Mazura wyrażam opinię, że jego rozprawa doktorska pt. *Badanie heterogenicznych adduktów małych cząsteczek z intrazeolitycznymi jonami niklu metodami elektronowego rezonansu paramagnetycznego fali ciągłej i impulsowej spektroskopii korelacyjnej oddziaływań nadsubtelnych* w pełni spełnia wszelkie zwyczajowe i ustawowe wymagania i wnoszę o wszczęcie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Recenzowana przeze mnie rozprawa prezentuje bardzo wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań o czym świadczą ich bardzo wartościowe wyniki. Zostały one uzyskane dzięki znakomitemu wykorzystaniu zaawansowanych i bardzo nowoczesnych metod badawczych i znacznie poszerzyły wiedzę o strukturze i reaktywności metalozeolitów niklu względem cząsteczek gazów. Dlatego stawiam wniosek o jej wyróżnienie.

Julia Jezierska